

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

II. ՄՈԼԻԲԴԱՆԻ (VI) ԽԱՌԸ ՄԻՋՈՒԿԱՑԻՆ ԻՄԻՆՈԴԻԱՑԵՏԱՏՆԵՐԵ ԵՎ
 β -ՕՔՍԵԹԻԼԻՄԻՆՈԴԻԱՑԵՏԱՏՆԵՐԸ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒՄԻՆԵՑԵՆՐՈՒՄ

Զ. Շ. ՄՀՈՅԱՆ, Ե. Օ. ԴՈԲՐԻԿՈՎԱ և Ն. Վ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ

Էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիկ և pH-մետրիկ տիտրման մեթոդներով ուսումնասիրվել են ջրային լուծույթներում հետևյալ բաղադրությամբ՝ $[MoO_3M'L_2]^{2-}$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}, L^{2-} = Ida^{2-}, Heida^{2-}$ -ն իմինոդիքացախաթթվի կամ β -օքսիէթիլիմինոդիքացախաթթվի անիոնները) կոմպլեքսոնատների առաջացման ռեակցիաները: Որոշված են հետադոտովող ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները և բացահայտված է կոմպլեքսոնների բնույթի ազդեցությունը կոմպլեքսների կայունության և կառուցվածքի վրա:

THE COMPLEXES OF MOLYBDENUM (VI) AND TUNGSTEN (VI)

II. HETERONUCLEAR IMINODIACETATES AND β -OXYETHYL IMINODIACETATES OF Mo (VI) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Z. Sh. MHOYAN, E. O. DOBRIKOVA and N. V. ASSATRIAN

The heteronuclear $[MoO_3M'L_2]^{2-}$ ($M' = Cu^{II}, Ni^{II}, L^{2-} = Ida^{2-}, Heida^{2-}$ — anions of iminodiacetic or β -oxyethyliminodiacetic acids) complexes formation in aqueous solution has been studied by electron spectroscopy and pH-metric titration methods. The equilibrium constants of the reactions have been determined, and the influence of the complexones nature on a stability as well as the structure of the complexes has been ascertained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Н. В., Мгоян З. Ш., Добрикова Е. О., Гюльбекян Ж. Х. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 635.
2. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексонов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 643—649 (1990 г.)

УДК 668.813:54.412.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ РТУТИ (II)

С 2-МЕТОКСИ-6-ХЛОР-9-(1-МЕТИЛ-4-ДИЭТИЛАМИНОБУТИЛАМИНО)-АКРИДИНА ДИГИДРОХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, С. П. ЛЕБЕДЕВА, К. В. САРКИСЯН,
 Р. А. ГРИГОРЯН и С. МУСА

Ереванский государственный университет
 Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 27 VII 1989

Исследована флуоресцентная реакция ртути (II) с 2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламинобутиламино)акридина дигидрохлоридом в присутствии галогенид-

ионов. Установлено образование не растворимых в воде соединений. Подиное соединение экстрагируется бутилацетат—ацетоновой смесью (4:1) и имеет яркую сине-зеленую флуоресценцию. Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств ртути (предел обнаружения 0,004 мкг/мл). Метод применен для анализа медно-сульфидных руд.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 17.

Описанные в литературе флуориметрические методы определения ртути (II) немногочисленны [1]. Большинство из них основано на применении родаминовых красителей. Первым был использован родамин С, применение которого привело к разработке метода с пределом обнаружения 0,025 мкг/мл [2]. Использование других родаминовых красителей позволило несколько снизить предел обнаружения [4—9]. Существенным недостатком указанных методов является низкая избирательность. Применение реагентов других классов не устранило этот недостаток [10, 11]. Некоторое повышение избирательности было достигнуто предварительным извлечением ртути (II) кристаллическим фиолетовым и дальнейшей реэкстракцией бутилродамином С [6]. Из акридиновых красителей, показавших высокую избирательность при экстракционно-флуориметрическом определении ряда элементов [12—14], для определения ртути был применен только риванол [15].

Настоящее сообщение посвящено исследованию флуоресцентной реакции ртути (II) с другим аминопериодическим акридина—дигидрохлоридом 2-метокси-6-хлор-9-(1-метил-4-диэтиламино)акридина (АКР).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор ртути (II) готовили растворением точной навески нитрата ртути (II) марки «х.ч.» в дистиллированной воде, подкисленной азотной кислотой. Титр раствора устанавливали хлоридом натрия в присутствии дифенилкарбазида [16]. Рабочие растворы готовили разбавлением аликвотной части, а для предотвращения гидролиза добавляли несколько капель серной кислоты. Исходный раствор реагента красителя готовили растворением препарата АКР в воде. Необходимую концентрацию аниона-лиганда создавали растворением хлорида натрия, бромида калия или йодида калия марок «о.с.ч.». Кислотность водной фазы регулировали серной кислотой, равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра «ЛПУ-01». Спектры светопоглощения регистрировали на спектрофотометре «Перкин-Элмер Колеман-575», спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре «Перкин-Элмер MPF-43».

Результаты и их обсуждение

Катион АКР с галогенидными ацидокомплексами ртути (II) образует не растворимые в воде галогенмеркуриаты АКР, которые экстрагируются органическими растворителями. Экстракты образующихся ионных ассоциатов имеют яркую сине-зеленую флуоресцен-

цию. С целью выбора оптимального экстрагента был испытан ряд органических растворителей. К водным растворам одинаковых объемов, содержащим постоянные количества ртути (II), галогенида, реагента красителя и серной кислоты, добавляли равные объемы различных органических растворителей. После 1-минутного встряхивания и разделения фаз были измерены оптические плотности и интенсивности флуоресценции органических фаз. Критерием выбора оптимального экстрагента для флуориметрического варианта служило отношение дифференциальной интенсивности флуоресценции (ΔI) и интенсивности фонового излучения (I_0) экстрактов (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности (ΔI) и интенсивности флуоресценции экстрактов йодмеркуриата АКР: ΔI и простой соли АКР (I_0) от природы органического растворителя

$$C_{\text{АКР}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C_{\text{АКР}} = 8 \cdot 10^{-4}; C_{\text{I}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \\ p \approx 1,5; V_{\text{ф}} = 5 \text{ мл}; V_{\text{в}} = 1 \text{ мл}$$

растворитель	ΔI	ΔI оти. ед	$\Delta I/I_0$
Бутилацетат: уксусная кислота (4:1)	0,340	100	7,20
Бутилацетат: уксусная кислота (2:1)	0,320	100	6,52
Бутилацетат	0,160	47	3,10
1,2-Дихлорэтан	0,300	83	1,75
Изобутилацетат	0,060	5	1,10
Амиллацетат	0,037	2	0,70
Бензол	0,060	19	0,68
Этилацетат	0,070	15	0,50
Изопропилацетат	0,060	11	0,32
Хлороформ	0,050	1,4	0,02

Как видно из таблицы, максимальное извлечение хлормеркуриата АКР при сравнительно низкой экстракции простой соли красителя обеспечивается при применении смеси (4:1) бутилацетата с уксусной кислотой. Этот экстрагент был использован в дальнейшей работе. В области длин волн 370—550 нм на спектрах поглощения экстрактов имеются два разрешенных максимума при 423 и 450 нм (рис. 1). Максимум на спектре флуоресценции находится при 498 нм. В дальнейшей работе оптические плотности экстрактов измеряли при 450 нм, интенсивность флуоресценции—при 498 нм (возбуждение монохроматическим световым потоком с длиной волны 450 нм). Коэффициент молярного погашения йодмеркуриата АКР в бутилацетат-уксусной смеси (4:1) равен $0,83 \cdot 10^4$.

Экстракция, проведенная из водных фаз, содержащих хлорид, бромид и йодид-ионы, показала, что максимальное извлечение ртути (II) имеет место в присутствии йодид-иона, который и был использован в последующих исследованиях.

Изучение зависимости дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы показало, что макси-

мальное извлечение флуоресцирующего соединения ртути (II) с АКР имеет место при pH 1,5—2,0 (рис. 2).

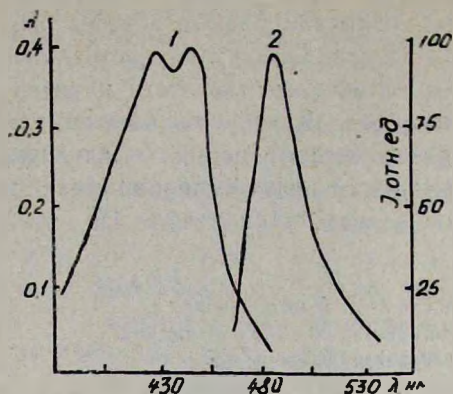


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) бутилацетат-апельсиновых (4:1) экстрактов йодмеркуриатов АКР. $l=1$ см; $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М.

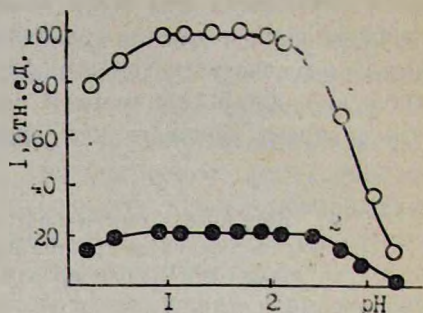


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов йодмеркуриатов АКР (1) и АКР (2) от кислотности водной фазы. $l=1$ см; $V_a = V_0 = 5$ мл; $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; $C_i = 2,0 \cdot 10^{-3}$ М.

При экстрагировании, проведенном из растворов, содержащих постоянные количества ртути (II), красителя и кислоты, но переменные количества йодид-иона, максимальное и постоянное извлечение ртути (II) имеет место при концентрации йодид-иона $2 \cdot 10^{-2}$ М. На основании аналогичной серии опытов, но при переменной концентрации реагента-красителя, установлена необходимость наличия в растворе не менее 4-кратного избытка красителя.

При установленных оптимальных условиях образования йодмеркуриата АКР определено соотношение основных компонентов в нем. Были использованы методы прямой линии Асмуса, изомольной серии и сдвига равновесия [17]. Мольное отношение йодмеркуриат-катион АКР в экстрагируемом соединении равно 1:1 независимо от используемого метода (рис. 3). Экстракционное равновесие в изучаемой системе устанавливается за минуту. Фактор извлечения (R) йодмеркуриата АКР определен методом повторного экстрагирования: в оптимальных условиях образования соединения, при однократной экстракции и соотношении водной и органической фаз 1:1, $R=0,85$. Полученные экстракты отличаются высокой устойчивостью и низким уровнем фонового излучения. Интенсивность флуоресцентного излучения экстрактов остается практически постоянной в течение 48 ч. Предел обнаружения ртути (II), рассчитанный по 3s-критерию ($n=20$), составляет $0,004$ мкг/мл (в абсорбиметрическом варианте— $0,2$ мкг/мл). Прямолинейность градуировочного графика сохраняется до концентрации ртути, равной 20 мкг/мл. Отклонение градуировочного графика от прямолинейности при указанном содержании ртути обусловлено не концентрационным тушением флуоресцен-

ции, а концентрацией красителя ($4,25 \cdot 10^{-5}$ М). При увеличении концентрации АКР верхнюю границу содержания ртути (II) можно повысить в 10 раз.

Определению 2 мкг ртути не мешают 10^3 -кратные количества Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cu; $5 \cdot 10^2$ -кратные Co, Ni; $2 \cdot 10^2$ -кратные Cr (III), Cd; 20-кратные Ag, Fe (III), Pb, Sn(IV). Мешают определению Au (III), Ti (III), Sb (V) и Cr (VI).

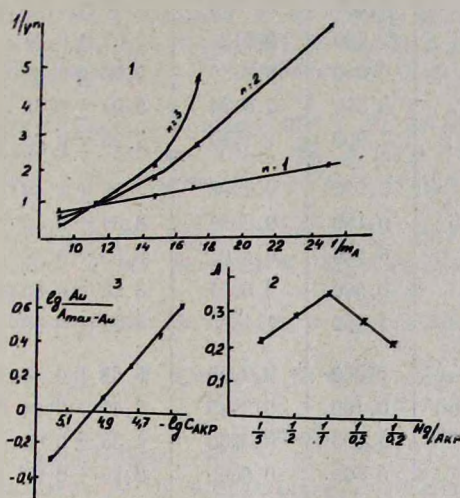


Рис. 3 Определение отношения йодмеркуриата и АКР в экстрагируемом соединении. рН = 1,55; $l = 1$ см. 1 — метод прямой линии Асмуса, $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — метод сдвига равновесия, $C_{Hg} = 4,99 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — метод изомолярной серии, $C_{Hg} = C_{AKP} = 0,64 \cdot 10^{-3}$ М.

Разработанный метод применен для анализа медно-сульфидных руд Кафанского, Каджаранского и Агарацкого месторождений.

Определение ртути в рудах. Навеску руды 0,5 г тщательно перетирают с 0,2 г перманганата калия, приливают 2,0 мл конц. серной кислоты и выдерживают при 100° в течение 20 мин. Затем при тщательном перемешивании вводят насыщенный раствор щавелево-кислого аммония и 1,0 мл соляной кислоты, несколько минут выдерживают на электрической плитке. В конце разложения, как правило, образуется однородная масса. Полученные растворы отфильтровывают, промывают и доводят до постоянного объема. Аликвотную часть полученного раствора помещают в делительную воронку, добавляют раствор йодида калия ($2 \cdot 10^{-3}$ М), создают кислотность рН 1,50—1,75, 1 мл 0,1% раствора АКР, 5 мл смеси бутилацетата с ацетоном (4:1), встряхивают в течение минуты. После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Содержание ртути находят по градуировочному графику или расчетным путем по методу добавок. Результаты приведены в табл. 2.

Правильность и воспроизводимость результатов
определения ртути в медно-сульфидных рудах
($n = 6$, $P = 0.95$)

Руда	Ртуть $\mu\text{кг}$		$(C \pm \delta) \cdot 10^4, \%$	Sr
	введено	найдено		
№ 1 (Кафан)	0,050	0,1580	$5,41 \pm 0,40$	0,050
	0,100	0,2121	$5,42 \pm 0,35$	0,045
	0,200	0,3130	$5,65 \pm 0,33$	0,042
	0,500	0,6184	$5,92 \pm 0,32$	0,044
	1,000	1,1180	$5,90 \pm 0,30$	0,038
№ 2 (Агарак)	0,050	0,2398	$7,99 \pm 0,84$	0,100
	0,100	0,2667	$8,31 \pm 0,60$	0,080
	0,200	0,3707	$8,53 \pm 0,58$	0,080
	0,500	0,6991	$8,49 \pm 0,60$	0,070
	1,000	1,1658	$8,29 \pm 0,55$	0,070
№ 3 (Каджаран)	0,050	0,2215	$8,58 \pm 0,82$	0,080
	0,100	0,2645	$8,47 \pm 0,84$	0,090
	0,200	0,3706	$8,53 \pm 0,60$	0,060
	0,500	0,6692	$8,46 \pm 0,68$	0,071
	1,000	1,1790	$8,85 \pm 0,62$	0,060

ՍՆԴԻԿԻ (II) եվ 9-[5'-(ԵՐԿՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)ՊԵՆՏԻԼ-2'-ԱՄԻՆՈ]-2'-
-ՄԵԹՕՔՍԻ-6-ՔԼՈՐԱԿՐԻԴԻՆԻ ՖԼՈՒՐԵՍԿԵՆՏԱՑԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ, Կ. Վ. ՍԱՐԿԻՍԻԱՆ, Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Ս. ՄՈՒՍԱ

Մշակվել է սնդիկի (II) միկրոգրամային քանակների լուծահանման ֆլուորոշափական եղանակ, որի հայտնաբերման սահմանը 0,004 մկգ/մլ է: Հետազոտված ավելի քան 20 ուղեկցող և օտար տարրերից սնդիկի որոշմանը խանգարում են միայն ոսկին (III), Թալիումը (III), Ժարիրը (V) և քրոմը (VI): Եղանակը կիրառվել է սուլֆիդային հանքանյութերի վերլուծության համար:

A STUDY OF THE FLUORESCENCE REACTION OF
MERCURY (II) WITH 2-METHOXY-6-CHLORO-9-(1-METHYL-4-
DIETHYLAMINO BUTYLAMINO)-ACRIDINE

L. H. GRIGORIAN, S. P. LEBEDEVA, K. V. SARKISSIAN, R. H. GRIGORIAN
and S. MUSA

The title reaction in the presence of halide ions has been studied. The formation of water-insoluble products has been shown. An extraction-fluorimetric method of analysis of microgram amounts of mercury has been worked out. The lower limit of determination of Hg(II) is 0,004 $\mu\text{g/ml}$. The method suggested fits for analysis of copper sulfide ore.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Головина А. П., Левшин П. В. — Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М., Химия, 1978, 246 с.
2. Иванкова Б. Т., Щербов Д. П. — Труды Каз. НИИ мин. сырья. Алма-Ата, 1962. вып. 7, с. 227.
3. Тананайко М. М., Биленко Н. С. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 9, с. 1049.
4. Щербов Д. П., Плотникова А. Н. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 12, с. 1249.
5. Oshima (Ien ichiro, Na₂asawa Cinzo — Chem. And. Pharm. Bull., 1970, v. 18., № 4, p. 687.
6. Блюм И. А., Бруштейн Н. А., Опарина Л. М. ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 43.
7. Бочкарева И. А., Блюм И. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 5, с. 874.
8. Vayyakumar H., Rama²rishna T. V., Aravanudun G. — Talanta, 1980, v. 27, № 11A, p. 911.
9. G. Naganuma Tareshi — Bunseki Kagaku. 1978, v. 27, № 10, p. 641.
10. Capellin B. C., Ingram G. — Talanta, 1970, v. 17, № 13, p. 187.
11. Perez-Rutz T., Ortuno J. A., Saucher-Pedreno C. — Analyst, 1984, v. 109, № 12, p. 1581.
12. Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Тараян В. М. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 10, с. 1962.
13. Тараян В. М., Григорян Л. А., Мирзоян Ф. М., Саркисян Ж. В. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 12, с. 996.
14. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 1, с. 45.
15. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Саркисян К. В., Григорян Р. А. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 6, с. 999—1003.
16. Сусленкова В. М., Киселева Е. К. — Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л., Химия, 1968, с. 109.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. — Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1986, 432 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 649—664 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.942.4+542.942.6+542.947+547.235/335+547.38

ХИМИЯ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ. I*

Т. Л. РАЗИНА

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 12 VII 1990

В работе предпринята попытка обобщить в систематизировать накопленный к настоящему времени материал по методам синтеза, свойствам, химическим превращениям и применению аммониевых илидов.

В в е д е н и е

Илиды, как и большинство других реакционноспособных соединений, давно интересуют химиков-органиков как с теоретической, так

* Вторая часть настоящего обзора будет опубликована в ближайшем номере «Арм. хим. журнала».