

10. Томашов Н. Д., Розов Л. К., Альтовский Р. М., Москвичева А. Ф.—Коррозия и защита сталей. М., Машгиз, 1959, с. 198.
11. Авт. свид. 1541310 (1987), СССР/Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Агабабян С. Е., Степанян Ц. Р.—Бюлл. изобр., 1990, № 5.
12. Оганесян А. Р., Овчян В. Н.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 363.
13. Заявка Японии № 57-155395, 1982—РЖ «Коррозия и защита от коррозии», М., № 1, 1984.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 350—355 (1991 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА АММОНИЯ—АЦЕТОН—ГЕКСАН

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Пятигорский НИИ курортологии и физиотерапии

Поступило 18 VII 1989

Изучено экстракционное поведение метилового красного в трехфазной системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан. Экспериментально установлено влияние химического состава фаз, добавок сульфата аммония на спектральные характеристики красителя (λ_{max} и Σ).

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 10.

Ранее [1] было показано, что трехфазная экстракционная система (ТЭС) типа водный раствор хлорида натрия—ацетонитрил—гексан успешно применяется для анализа сточных вод текстильных предприятий, содержащих красители и ряд других органических веществ. В работе [2] описано влияние изменения химического состава фаз на спектральные характеристики красителей (λ_{max} и Σ).

Эти данные [1, 2] относятся к поведению красителей в системе водный раствор NaCl—ацетонитрил—гексан. Несомненный интерес представляют результаты исследований поведения красителей в ТЭС водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан, т. к. в этих системах органические вещества, в том числе и красители, распределяются не только между водной и средней фазами системы, но и при определенных условиях экстрагируются в фазу гексана.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о влиянии химической природы равновесных фаз, pH и солевого фона на оптические электронные спектры метилового красного, распределяющегося между тремя жидкими фазами: водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Гексан и ацетон очищали по методике [3]. Исходный $1,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор метилового красного готовили растворением точной навески предварительно очищенного красителя в перегнанном этаноле. Спектры регистрировали на спектрофотометре «СФ-26», используя кварцевые кюветы с толщиной слоя 10,03 мм. Необходимые значения pH создавали с помощью 2,5 М раствора H_2SO_4 или 7,5 М раствора NaOH («х.ч.») и контролировали стеклянным электродом на иномере «ЭВ-74». В качестве высаливателя использовался сульфат аммония («ч.д.а.»).

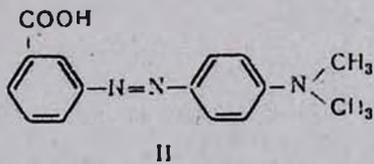
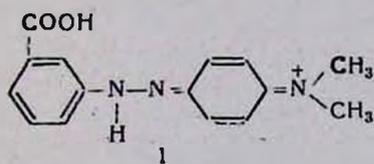
Методика эксперимента. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 11 мл 2,3 М водного раствора сульфата аммония, 0—2 мл 2,5 М раствора H_2SO_4 или 7,5 М раствора NaOH для создания определенного значения pH, воду в таком количестве, чтобы объем водной фазы был равен 13 мл, 1 мл этанольного раствора метилового красного, 8,5 мл ацетона и 7,5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин, после расслаивания фазы разделяли, в водной фазе определяли pH. Содержание красителя контролировалось во всех трех фазах.

Результаты и их обсуждение

Вопросы применения электронной спектроскопии для изучения строения органических соединений в настоящее время достаточно хорошо освещены в литературе [4—9]. Эти сведения были использованы нами при анализе полученных данных.

Из большого числа используемых нами органических веществ для детального изучения состояния в водной и органических фазах выбор был остановлен на метиловом красном—представителе азокрасителей, меняющем свою окраску в зависимости от кислотности среды. Этот краситель при определенных условиях экстрагируется и в ацетоновую, и в гексановую фазы ТЭС.

В кислых растворах метиловый красный находится в виде протонированной формы (I), в нейтральных и щелочных растворах—в молекулярной форме (II).



Максимум поглощения протонированной формы красителя находится при длине волны 520, а его молекулярной—при 430 нм [10].

При изучении экстракционного поведения метилового красного в системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан было установлено, что в кислой области он распределяется между ацетоновой и гексановой фазами, а начиная с pH 7,8 и выше количественно извлекается в среднюю (ацетоновую) фазу трехфазной системы (рис. 1). Экспериментально установлено, что в ацетоновую и гекса-

новую фазы извлекаются различные формы красителя (табл.). Из таблицы видно, что в кислой области в фазе ацетона находится протонированная форма метилового красного, на что указывают максимумы на кривой светопоглощения. Эти максимумы находятся при длине волны от 505 до 510 нм, что очень близко к максимуму кривой светопоглощения водного раствора (520 нм). В то же время в верхнюю (гексановую) фазу системы извлекается соединение, имеющее максимум светопоглощения при 480 нм. Учитывая, что ионные структуры не экстрагируются неполярными растворителями, каковым является гексан, этот максимум поглощения можно однозначно отнести к молекулярной форме метилового красного.

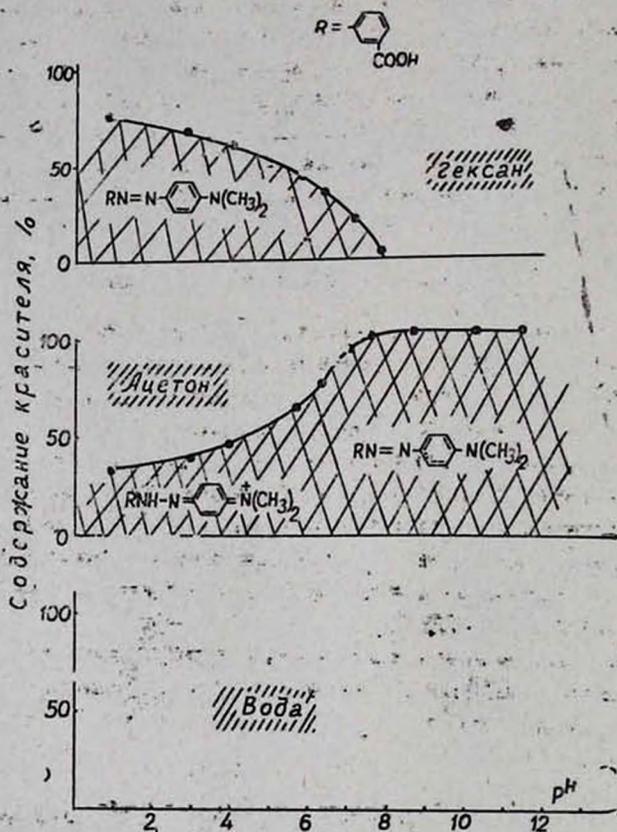


Рис. 1. Распределение метилового красного между тремя фазами: 27 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — ацетон—гексан. Исходная концентрация метилового красного $1,5 \cdot 10^{-4}$ М. Съем фаз по 10 мл. Время контактирования фаз 5 мин.

Повышение концентрации сульфата аммония с 0 до 0,4 моль/л приводит к постепенному росту интенсивности окраски раствора метилового красного примерно на 20% (рис. 2). Одновременно с этим максимум поглощения кривой смещается в красную область на 15—20 нм. В интервале концентрации сульфата аммония 0,4—0,9 моль/л интенсивность окраски раствора метилового красного не претерпевает существенных изменений.

Резкий спад интенсивности окраски на 30% происходит при концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от 0,9 до 1,15 моль/л и она остается на уровне 82—84% от первоначальной интенсивности при дальнейшем росте концентрации сульфата аммония до 1,5—2,7 моль/л. Водно-ацетоновые растворы метилового красного в зависимости от концентрации сульфата аммония характеризуются почти симметричной полосой π — π^* —переходов с максимумом от 485 до 505 нм. При концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, лежащей в пределах 0,75—1,05 моль/л, выделяются две составляющие этой полосы при 495 и 505 нм.

Таблица

Положение максимумов кривых поглощения растворов метилового красного в воде, фазе II и фазе III 1ЭС 2,7 М водный раствор сульфата аммония — ацетон — гексан

рН	Максимум светопоглощения, λ , нм		
	водного раствора	фазы II	фазы III
0,85	505	510	481
1,42	505	518	490
3,70	500	505	470
5,78	420	412	480
7,65	420	408	470
8,37	420	405	480
11,71	420	404	481

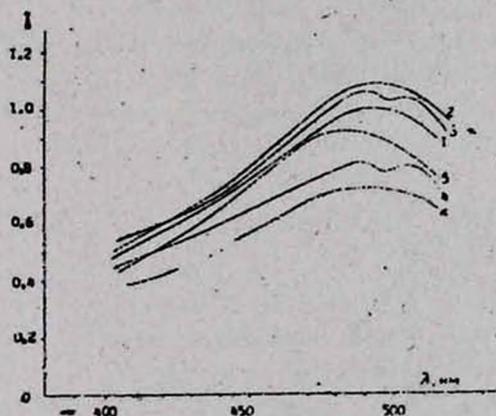


Рис. 2. Влияние концентрации сульфата аммония на положение максимума кривой светопоглощения водно-ацетонового раствора метилового красного. Исходная концентрация метилового красного $45 \cdot 10^{-5}$ М. Содержание ацетона в растворе 5%. Концентрация сульфата аммония: 0,15 (1), 0,45 (2), 0,75 (3), 1,05 (4), 0 (5), 1,35 (6) моль/л.

При увеличении содержания ацетона в смеси примерно до 30—35% вначале наблюдается заметное увеличение молярного коэффициента поглощения (Σ) (рис. 3). Дальнейшее повышение содержания аце-

тона в водно-органической смеси сопровождается ослабеванием интенсивности окраски раствора метилового красного. Одновременно с этим происходит сдвиг максимума кривой поглощения в коротковолновую область с 520 до 480 нм.

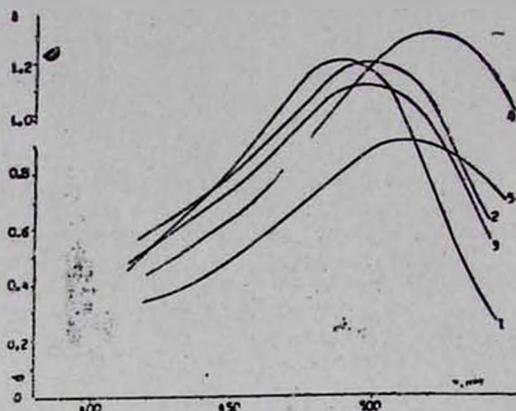


Рис. 3. Зависимость оптической плотности водно-ацетонового раствора метилового красного от процентного содержания в растворе ацетона %: 1 — 100, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 30, 5 — 5. Исходная концентрация метилового красн. $0,45 \cdot 10^{-5}$ М.

ԱՄՈՆԻՍՏԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔ-ԱՑԵՏՈՆ-ՀԵՔՍԱՆ ԵՌԱՑԱԶ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՐՄՐԻ ՎԻՃԱԿԸ ԵՎ ԲԱՇԵՈՒՄԸ

Վ. Ա. ՖՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԴԱՐԵՆԿՈ Լ Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան եռաֆազ համակարգում մեթիլային վարմրի էքստրակցիոն վարքը: Հաստատված է ֆազերի քիմիական բաղադրության, ամոնիումի սուլֆատի լրացումների ազդեցությունը ներկանյութի սպեկտրալ բնութագրի վրա (D_{max} & λ)

DISTRIBUTION AND THE STATE OF METHYL RED IN THREE-PHASE SYSTEM: AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM SUAFATE—ACETONE—HEXANE

V. A. FRANKOVSKIY, M. S. BONDARENKO and E. T. HOVHANISSIAN

Extraction of methyl red in three-phase system: aqueous solution of ammonium sulfate—acetone—hexane has been studied. Influences of pH medium as well as ammonium sulfate additives on electron spectra of acetone and hexane solutions have been investigated.

It has been found that on quantitative determination of methyl red in the three-phase system the standart solutions, modelling the phases being in equilibrium after distribution is over, ought to be used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Тарасевич В. Ю. —ЖАХ, 1988, т. 43, № 12, с. 2151.

2. Франковский В. А., Тарасевич В. Ю. — ЖАХ, 1989, т. 44, № 3, с. 503.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Фж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, 518 с.
4. Киприанов А. И. — Введение в электронную теорию органических соединений. Киев, Наукова думка, 1975, с. 192.
5. Теренин А. Н. — Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967, с. 616.
6. Рао Р. Н. Р. — Электронные спектры в химии. М., Мир, 1964, с. 264.
7. Штерн Э., Тиммонс К. — Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., Мир, 1974, с. 296.
8. Саввин С. Б., Кузин Э. Л. — Электронные спектры и структура органических реагентов. М., Наука, 1974, с. 278.
9. Гордон П., Грегори П. — Органическая химия красителей. М., Мир, 1987, с. 344.
10. Альбота Л. А., Альбота И. Л. — Укр. хим. ж., 1989, т. 55, № 3, с. 278.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 355—358 (1991 г.)

УДК 543.846

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В ГАЛОГЕН- И ГЕТЕРОАТОМСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. IV.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 VI 1990

Продукт термического разложения перманганата калия предложен для использования в качестве катализатора сжигания и поглотителя для галогенов и их соединений, кислых оксидов, что дает возможность определить С и Н в органических соединениях, содержащих С, Н, О, N, S и Hg в закрытой системе при температуре 1000°.

Табл. 2, библиограф. ссылки 12.

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные использованию разных катализаторов сжигания органических веществ для определения углерода и водорода [1—8]. Большое применение в качестве катализатора сжигания получил продукт термического разложения перманганата серебра [9]. Последний, Co_3O_4 [4] и Fe_2O_3 [5] служат также для частичного поглощения продуктов сжигания.

Ранее в качестве катализатора сжигания был предложен продукт термического разложения перманганата калия (ПТРПК) [10]. Авторами установлено, что он является не только лучшим катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем. Каталитические свойства последнего нами были использованы для определения С и Н в С-, Н-, О-содержащих кристаллических органических соединениях окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе при 1000° [11].

Как известно, продукт термического разложения перманганата калия при 450—500° в открытой системе количественно поглощает галогены и их соединения, кислые оксиды (NO_2 , SO_2 , SO_3), кроме CO_2