

Հաստատված է, որ այն կարելի է օգտագործել ցինկի օքսիդի փոխարեն արհեստիկ ներկերի մեջ, որպես ակտիվացրած լցանյութ:

## INTERACTION OF DOLOMITE WITH CALCIUM HYDROXIDE OR BURNT DOLOMITE UNDER THE HYDROTHERMAL CONDITIONS

K. G. GRIGORIAN, O. V. GRIGORIAN and G. H. GRIGORIAN

The influence of temperature, duration of process, molar ratio of  $\text{CaO}/\text{MgO}$  as well as  $W:S$  correlation on the process for the synthesis of product has been studied and its optimal parameters have been established.

The temperature is  $130^\circ$ , duration of the process is 30 min, the molar of  $\text{Ca}/\text{MgO}$  is equal to 0.8. It has been shown that the  $W:S$  correlation doesn't influence on the kinetic of the process within the investigation limits of  $W:S$ . The fine dispersed product which contains both  $\text{CaCO}_3$  and amorphous  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  as well as a small quantity of unreacted dolomite has been produced.

It has been established that it can be used in the compositions of the silica paints instead of zinc oxide as an activated filler.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вайлау А. Я.—Магнезальные вяжущие вещества. Рига, Знание, 1971, с. 331.
2. Авт. свид. 1662929 (1991), СССР/К. Г. Григорян, О. В. Григорян—Бюлл. изобр., 1991, № 26.
3. Бутт Ю. М., Тимашев В. В.—Практикум по технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
4. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.—Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, с. 112.

*Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 138—143 (1993 г.)*

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.59+547.869

## ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА (III) С ПРИМЕНЕНИЕМ ОСНОВНОГО КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА

Н. О. ГЕОКЧЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1993

Исследовано взаимодействие хлораурата с тионином. Образующееся соединение экстрагируется дихлорэтаном при кислотности водной фазы от pH 1,0 до 0,5 моль/л по соляной кислоте. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения  $\bar{\epsilon}_{588} =$

6,3.164. Мольное соотношение между хлораурат-анионом и катионом тионина составляет 1:1.

Изучена избирательность экстракции золота по отношению к ряду элементов. Разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

До настоящего времени в литературе описано небольшое число окрашенных комплексных соединений золота с органическими лигандами, которые использовались бы для его спектрофотометрического определения. По-видимому, этим объясняется то обстоятельство, что для определения микрограммовых количеств золота стали применяться экстракционно-абсорбциометрические методы с использованием основных красителей различных классов.

Для получения полной информации о свойствах, а также для прогнозирования пригодности реагента весьма перспективным является сочетание сведений о внутренней структуре красителя с экспериментальными данными.

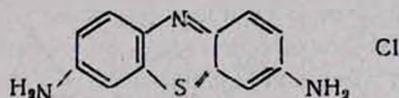
Для решения поставленной задачи нами был изучен основной краситель тионин, который является представителем тиазинового ряда.

Ранее в работах сотрудников кафедры аналитической химии ЕГУ и лаборатории аналитической химии редких элементов ИОНХ АН Армении [1—3] из основных красителей тиазинового ряда для определения микрограммовых количеств золота были применены диметилтионин или Азур I, триметилтионин или Азур II и тетраметилтионин или метиленовый голубой в хлористоводородной и бромистоводородной средах.

Тионин для этой цели используется впервые.

Исходя из вышесказанного мы применили данный краситель преднамеренно, с тем, чтобы ответить на некоторые вопросы, представляющие интерес, а также попытаться дать обоснование для целенаправленного поиска наиболее высокочувствительных и селективных реагентов при экстракционно-абсорбциометрическом определении золота (III).

Краситель тиазинового ряда тионин имеет следующую формулу:



Нами установлено, что хлораурат-анион образует с тионином соединение, экстрагирующееся различными органическими растворителями и их бинарными смесями. Наиболее пригодным экстрагентом оказался дихлорэтан, обеспечивающий максимальный полезный аналитический сигнал при минимальном фоновом сигнале.

Спектры поглощения дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина, «холостых» экстрактов, а также водного раствора тионина представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, максимальное поглощение для всех случаев наблюдается при длине волны 588 мμ (спектры сняты на спектрофотометре «СФ-16»).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы в широком интервале кислотности от рН 4,0 до 5,0 моль/л по соляной кислоте. Как видно из рис. 2, максимальное и постоянное значение оптической плотности наблюдается в интервале от рН 1,0 до 0,5 моль/л по соляной кислоте.

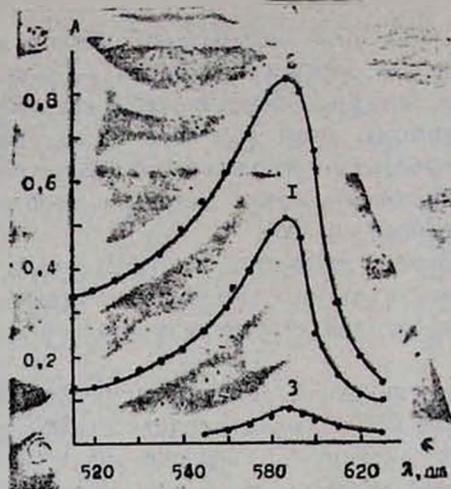


Рис. 1. Спектры светопоглощения экстракта хлораурата тионина (1), холостого экстракта (3) и водного раствора тионина (2).

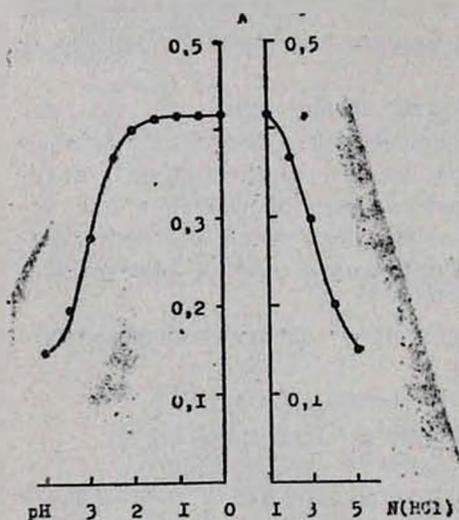


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов тионина от кислотности водной фазы:  $C_{Au} = 7,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{тион.} = 1,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

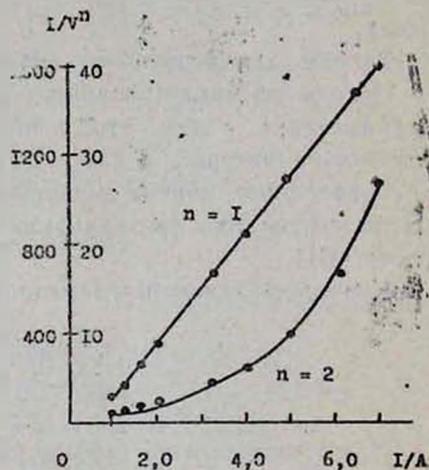


Рис. 3. Определение мольного соотношения между хлораурат-анионом и катионом тионина в ионном ассоциате методом Асмуса.

При всех значениях кислотности максимум на кривых светопоглощения органических экстрактов наблюдается при длине волны

588  $\mu\text{m}$ , что совпадает с максимумом светопоглощения самого красителя в водной фазе и «холостого» экстракта. Это косвенно свидетельствует о том, что экстрагируется одна и та же форма во всем исследованном интервале кислотности.

Была изучена также зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата от концентрации красителя. Максимальные и постоянные значения оптической плотности обеспечиваются при концентрации тионина  $(1,5-2,3) \cdot 10^{-4}$  моль/л в конечном объеме водной фазы. Образовавшийся трехкомпонентный комплекс (ионный ассоциат) переходит из водной фазы в органическую при 1-кратной экстракции в течение 1—2 мин. Степень извлечения составляет 90,6%.

Оптическая плотность дихлорэтановых экстрактов хлораурата тионина, полученных в оптимальных условиях, остается неизменной в течение полутора суток.

Диапазон определяемых содержаний золота 0,7—25,3  $\mu\text{кг}$  в 10 мл.

Исходя из данных градуировочного графика было рассчитано значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, которое оказалось равным  $\epsilon_{588} = 6,3 \cdot 10^4$ . Значение предела обнаружения  $S_{\text{мин}}$  (0,95), рассчитанное по 3s-критерию, равно 0,03  $\mu\text{кг}/\text{мл}$ .

Молярное соотношение между хлораурат-анионом и катионом тионина в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:1 (рис. 3).

В найденных оптимальных условиях изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции золота тионином. Определению 15,4  $\mu\text{кг}$  золота в 10 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества магния, кальция, цинка, никеля, алюминия, кобальта, меди(II), силикат-ионов. Определению мешают соизмеримые количества таллия (III), сурьмы (V), платины (IV).

На основании полученных данных была разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения золота в катализаторах. При этом в стандартном образце катализатора с паспортным содержанием золота 0,25% было найдено  $(0,247 \pm 0,005)\%$ .

### Описание методики

Навеску тонкоизмельченного образца катализатора массой около 0,1—0,2 г (взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г) переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 5—8 мл дистиллированной воды, добавляют 10—15 мл конц. соляной кислоты и 3—5 мл конц. азотной кислоты. Затем накрывают воронкой и нагревают на водяной бане. После прекращения бурной реакции раствор выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют 2—3 раза.

Добавляют 10—15 мл 0,1 моль/л раствора соляной кислоты и нагревают до растворения осадка влажных солей, после чего упаривают на водяной бане для денитрации, повторяя операцию еще 3—4 раза.

Раствор после денитрации отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 0,1 моль/л раствором соляной кислоты. Для определения золота аликвотную часть полученного раствора (1,0—2,0 мл) переносят в делительную воронку, прибавляют 1,0 мл 0,05% раствора тионина, создают оптимальную кислотность, доводя до объема 10 мл 0,1 моль/л раствором соляной кислоты и встряхивают в течение 2 мин с 10 мл дихлорэтана. После разделения фаз измеряют оптическую плотность органических экстрактов на спектрофотометре при длине волны 588 м.м. Содержание золота в исследуемом образце катализатора рассчитывают по градуировочному графику или по методу добавок.

Основной краситель тионин оказался, таким образом, реакционноспособным по отношению к хлораурат-аниону. В основе взаимодействия лежит реакция образования солеобразного соединения, известного под названием «ионный ассоциат». Последнее подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителя практически идентичны спектрам поглощения экстрактов образующегося соединения, причем длины волн максимального поглощения продукта реакции и самого красителя совпадают (рис. 1).

Как видно из рис. 2, для тионина наблюдается широкий интервал оптимальной кислотности при извлечении ионного ассоциата в органическую фазу. Одновременно можно заключить, что тионин в заметно меньшей степени подвергается протонизации, и в образовании ионного ассоциата принимает участие однопротонированная форма тионина во всем интервале кислотности. И опять же во всем интервале кислотности состав получающегося ионного ассоциата выражается стехиометрическим соотношением катиона тионина к аниону хлораурата, равным 1:1.

Ранее для определения микрограммовых количеств золота (III) были использованы и другие представители тиазинового ряда [1—3]. Эти красители отличаются друг от друга числом метильных радикалов в аминогруппах. Это метиленовый голубой (тетраметилтионин), Азур II (триметилтионин) и Азур Г (диметилтионин).

Чувствительность соответствующих экстракционно-фотометрических методик определения золота характеризуется следующими значениями молярных коэффициентов поглощения:  $1,2 \cdot 10^5$  для метиленового голубого,  $1,1 \cdot 10^5$  для Азура II,  $6,8 \cdot 10^4$  для Азура I и  $6,3 \cdot 10^4$  для тионина.

Интенсивности окраски красителей и образованных их катионами ионных ассоциатов закономерно увеличиваются с увеличением числа метильных радикалов в аминогруппах. Вместе с тем, однако, сужается интервал оптимальной кислотности при экстракции и уменьшается диапазон определяемых концентраций золота.

По-видимому, это объясняется тем, что с введением гидрофобных метильных радикалов в аминогруппы молекулы тионина уменьшается гидрофильность молекул красителей и образованных ионных ассоциатов, что облегчает экстракцию.

Увеличение интенсивности окраски с введением электронодонорных метильных радикалов в аминогруппы, скорее всего, увеличивает силу осциллятора в системе сопряженных связей молекулы красителя.

Таким образом, зная структуру реагента в ряду подобных красителей (в данном случае—тиазиновых), можно с определенной степенью достоверности прогнозировать метрологические характеристики экстракционно-фотометрических методик определения микроколичеств благородных металлов, в частности, золота с использованием указанных красителей.

## ՈՍՎՈՒ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ն. Օ. ԳՑՈԿՉՑԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է քլորաուրատի փոխազդեցությունը թիոնինի հետ: Գոյացող միացությունը լուծահանվում է դիքլորէթանով pH 1,0—0,5 մոլ/լ ըստ աղաթթվի շրային ֆազի թթվություն պայմաններում: Լուսակլանման թվացող մոլյար գործակիցը կազմում է  $6,3 \cdot 10^4$ : Քլորաուրատ-անիոնի և թիոնինի կատիոնի միջև մոլային հարաբերությունը 1 : 1 է:

Ուսումնասիրվել է նաև ոսկու լուծահանման ընտրողականությունը Միշարք տարրերի հանդեպ: Մշակվել է կատալիզատորներում ոսկու էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրիկ որոշման եղանակ:

## EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF GOLD (III) MICROGRAM AMOUNTS USING BASIC DYE THIONIN

N. O. GEOKCHIAN and H. G. KHACHATRIAN

The interaction between chloraurate and thionin has been investigated. The generated compound is extracted by dichloroethane at aqueous phase acidity from pH 1,0 to 0,5 mol/l by hydrochloric acid. Seeming molar coefficient of extinction  $C_{588} = 6,3 \cdot 10^4$ . Molar ratio of chloroborate anion and cation of thionin is equal to 1 : 1.

The selectivity of gold(III) extraction in the presence of varlocus elements has been studied. A technique for extraction-absorptiometric determination of gold in catalysts has been elaborated

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1968, т. 11, № 10, с. 829.
2. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1969, т. 12, № 4, с. 308.
3. Тараян В. М., Микаелян Дж. А.—Арм. хим. ж., 1970, т. 13, № 4, с. 338.