

բողջովին ամորֆ մասսայի: Տեղի ունեցող ռեակցիայի շնորհիվ առաջանում են ամորֆ նատրիալլումինային հիդրոսիլիկատներ: Al_2O_3 -ի մեծ քանակները խառնուրդում լրիվ չեն յուրացվում քիմիապես ակտիվ երևանիտի կողմից՝ և՛ բյուրեղային կառուցվածքի մի մասը պահպանվում է նշված խառնուրդում:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ALUMINUM COMPOUNDS UPON ALKALINE-SILICATE MIXTURES

A. Ts. GUEVORKIAN, N. Z. SARKISSIAN, P. S. SHAMIRIAN
and M. S. MOVSESSIAN

The influence of water soluble and insoluble aluminum compounds upon alkaline-silicate mixtures has been studied in the process of preparing non-lead porcelain charges.

It has been found by X-ray and IR spectroscopy that small amounts of Al_2O_3 (5—8%) are assimilated by yerevanite and during this process the crystalline structure is destroyed and the mixture becomes amorphous due to the formation of amorphous sodium hydrosilicates. Great amounts of Al_2O_3 are not completely assimilated by chemically active yerevanite and part of the crystalline structure remains unchanged in the mixture.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Сажин, Н. Е. Панкеева, Укр. хим. ж., 37, 608 (1971).
2. Л. А. Булыгин, ЖНХ, 5, 684 (1960).
3. Von E. Thilo, A. Winkler, Z. anorg. allg. Chem., B378, 283 (1970).
4. А. А. Кубасов, Вестн. МГУ, Химия, 21, 21 (1981).
5. Л. С. Тяботкина, Л. К. Яковлев, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 1979, 133.
6. И. И. Плюскина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. «Наука», 1967, стр. 77.
7. М. С. Мовсесян, А. Ц. Геворкян, П. С. Шамирян. Промышл. Армении, № 3, 36 (1982).
8. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр, М., 1957.
9. Powder diffraction File. JOINT COMMITTEE on Powder Diffraction, USA, 1973.

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 697—702 (1983 г.).

УДК 542.61+543.426+546.59+549.289+547.972

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Дж. А. МИКАЕЛЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и В. М. ТАРАЯН¹

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван¹

Ереванский государственный университет

Поступило 15 X 1982

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств палладия (II). Ионный ассоциат палладия (II) с акридиновым оранжевым извлекается из водной фазы изоамилацетатом. Интенсивность флуоресценции измеряют после добавления ацетона (1:1). Оптимальные условия: рН водной фазы

0,3—2,0 (по серной кислоте), 8-кратный избыток акридинового оранжевого и 230-кратный бромид-иона. Диапазон определяемых содержаний палладия 0,05—2,0 $\mu\text{кг/мл}$. Определению не мешают Cd, Al, Cu, Co, Ni, Rh, Pt. Метод применен для анализа палладийсодержащих катализаторов.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Немногочисленность описанных в литературе методов экстракционно-флуориметрического определения палладия обусловлена прежде всего небольшим выбором известных и пригодных для этой цели флуоресцентных реагентов. Изучены флуоресцентные реакции палладия с галондопроизводными флуоресцина—эозином и эритрозином в присутствии гетероциклических аминов, и разработан метод с пределом обнаружения 0,15 $\mu\text{кг}$ палладия в 8 мл хлороформного экстракта [1]. Метод малонзбирателен. Применение ЭДТА натрия не избавляет от необходимости предварительного отделения других элементов платиновой группы, а также Au, Ag, Sb, Fe. Проведено сравнительное изучение флуоресцентных реакций палладия с некоторыми родаминовыми красителями [2, 3] и рекомендовано применение бутилродамина С. Определению палладия мешают Au, Ag, Pt, Rh, Ru. Предел обнаружения 0,2 $\mu\text{кг}$ Pd в 6 мл бензольного экстракта.

Разработан также метод с применением родамина 6Ж ($C_{\text{min}} = 0,01 \mu\text{кг/мл}$), по избирательности не уступающий бутилродамину С. Недостатком родаминовых красителей является их низкая избирательность, поэтому поиски новых избирательных реагентов для флуориметрического определения палладия представляют несомненный практический интерес.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения основного красителя акридинового оранжевого (АО) для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств палладия. Основной краситель АО ранее был применен для экстракционно-флуориметрического определения таллия, сурьмы, золота и рения [5—8].

Экспериментальная часть

Стандартный раствор сульфата палладия (II) готовили растворением навески металлического палладия (II) в горячей 9 н серной кислоте с добавлением нескольких капель азотной. Концентрация серной кислоты в рабочем растворе, полученном разбавлением стандартного раствора, равна 0,1 н. Раствор реагента красителя готовили растворением навески АО в дистиллированной воде. Равновесное значение рН водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра ЛПУ-01. Спектры поглощения экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-4А, спектры флуоресцентного излучения—на спектрофлуориметре «Perkin-Elmer MPF-43».

Максимум светопоглощения экстрактов бромпалладата АО наблюдается при 495 н, максимум флуоресценции—при 530 нм (рис. 1).

Суммарную интенсивность флуоресценции экстрактов измеряли на собранном флуориметре; флуоресценция возбуждалась световым потоком лампы накаливания (25 Вт, 8В) и регистрировалась фотоумнож-

телем ФЭУ-38. Светофильтрами служили образцовые цветные стекла: первичный СС4+СЗС—21 (Х2)+ЖС—17 и вторичный ОС-13 (Х2).

Для выбора оптимального экстрагента испытаны различные органические растворители. К водным фазам, содержащим палладий (II), АО, Вг и H_2SO_4 , добавляли равные количества экстрагента. После 2-минутного встряхивания и отделения от водной фазы к оставшемуся в делительной воронке экстракту добавляли ацетон (1:1), снова встряхивали и измеряли интенсивность флуоресценции органической фазы. Аналогично готовили «холостые» экстракты и измеряли интенсивность флуоресценции экстрактов простой соли АО (J_0). Из приведенных в табл. 1 результатов следует, что максимальное извлечение ионного ассоциата бромпалладата с катионом АО и относительно малое извлечение простой соли красителя имеют место при экстракции изоамилацетатом. Этот экстрагент применялся в дальнейшей работе.

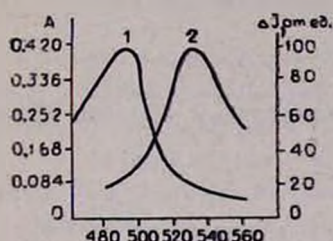


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) бромпалладата АО в изоамилацетате. $C_{Pd} = 1,25 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{АО} = 6,25 \cdot 10^{-4}$ М.

Таблица 1
Относительная интенсивность флуоресценции бромпалладата АО в различных органических растворителях после добавления ацетона
($C_{Pd} = 1,54 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{АО} = 4,6 \cdot 10^{-5}$,
 $C_{Вг} = 1,4 \cdot 10^{-3}$, рН 1,5, $V_0 = V_v = 10$ мл)

Экстрагент	ΔJ , отн. ед.	$\Delta J/J_{хол.}$
Изоамилацетат	100	11
Амилацетат	97	9
Бутилацетат	92	8,3
Толуол	55	6,9
Бензол	77	5,9
Ксилол	40	5,7
Этилацетат	92	4,5
Дихлорэтан	13	0,2

Изучение зависимости интенсивности флуоресценции экстрактов от количества добавляемого ацетона показало, что максимальная флуоресценция наблюдается при соотношении объемов изоамилацетат—ацетон 1:1. Изучено также влияние концентрации бромид-иона на степень извлечения бромпалладата АО изоамилацетатом. Максимальное извлечение бромпалладата имеет место при содержании в водной фазе не менее 230-кратного избытка бромид-иона.

Экстракция из водных фаз с кислотностью рН от 3,5 до 3,5 и (по серной кислоте) показала, что экстракты, полученные из водных фаз с рН 0,3—2,0, имеют максимальную и постоянную интенсивность флуоресценции. В последующих экспериментах (рис. 2) экстракцию проводили из водной фазы с рН 1,5. Серия опытов была посвящена изучению влияния концентрации реагента-красителя на степень извлечения ионного ассоциата палладия. Установлено, что максимальное извлечение бромпалладата имеет место при 8-кратном и более избытке АО. Интенсивность флуоресценции экстрактов, полученных в установленных опти-

мальных условиях, остается постоянной в течение 72 ч. Равновесное распределение ассоциата между контактирующими фазами наступает при 2-минутном встряхивании. Фактор извлечения бромпалладата АО изоамилацетатом при 1-кратной экстракции равен 0,93. Прямолинейность градуировочного графика сохраняется до содержания 2 мкг Pd (II) в 1 мл водной фазы. Предел обнаружения палладия, определенный по 3S критерию, равен 0,05 мкг/мл. Определению 2,0 мкг палладия не мешают 10^4 -кратные количества Fe (III), Cd, Cu (II), Al, Co, Ni и 10^2 -кратные количества Rh (III), Pt (IV). Мешают золото (III), сурьма (V), ртуть (II) и таллий (III). На основании полученных результатов был разработан экстракционно-флуориметрический метод определения палладия в катализаторах (табл. 2).

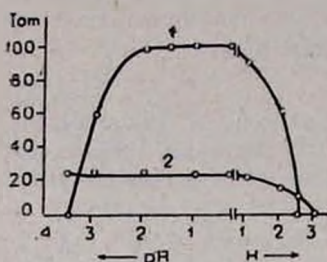


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности изоамилацетатных экстрактов бромпалладата АО (1) и АО (2) от кислотности водной фазы. $C_{Pd} = 3,05 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{АО} = 5,3 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{Br^-} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М.

Результаты определения палладия в стандартном образце приведены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты экстракционно-флуориметрического определения палладия акридиновым оранжевым ($P=0,95$)

Образец	Навеска, г	m' [9]	Найдено Pd, % · 10 ²	Sr	Доверительный интервал, % · 10 ²
1	0,1	0,04	19,6 19,6 19,3 19,1 18,8 18,5	0,12	$19,2 \pm 0,5$
2	1,0	0,1	0,105 0,112 0,101 0,108 0,110 0,099	0,05	$0,106 \pm 0,005$

Ход определения. Навеску тонкоизмельченного катализатора переносят в коническую колбу емкостью 200 мл, смачивают 2—3 мл воды, добавляют 10—15 мл 0,5 н H_2SO_4 и несколько капель конц. HNO_3 , покрывают воронкой и выпаривают до небольшого объема (2—3 мл). Эту операцию повторяют 2—3 раза, выпаривают до влажных солей. Добавляют 10—15 мл 0,1 н H_2SO_4 и нагревают до растворения осадка. Если исследуемый образец не растворяется в смеси H_2SO_4 и HNO_3 , то его растворяют в смеси HCl и HNO_3 (3 : 1). После прекращения бурной

реакции раствор выпаривают на водяной бане до влажных солей. При необходимости эту операцию повторяют. Добавляют 0,1 н H_2SO_4 и нагревают до растворения осадка. Раствор отфильтровывают в 25 мл мерную колбу и доводят объем водой до метки. Аликвотную часть (1—2 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл 10^{-3} н раствора бромида калия, 2,5 мл 0,005% АО и создают оптимальную кислотность (рН 1,5), доводя объем до 7 мл. После добавления 3,5 мл изоамилацетата встряхивают 2 мин, затем осторожно отделяют водную фазу. К органической фазе добавляют 3,5 мл ацетона, перемешивают и измеряют интенсивность флуоресцентного излучения органической фазы. Аналогично готовят «холостой» экстракт. Содержание палладия определяют по калибровочному графику или используют метод добавок.

ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՈՐՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՕՐԱՆՅՈՎ

Ձ. Ա. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է պալադիումի միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիական եղանակ հիմնային ներկանյութ ակրիդինային օրանժով: Օպտիմալ թթվությունը рН 1,5, էքստրագենտը՝ իզոամիլացետատ-ացետոն 1 : 1 հարաբերությամբ: Միանվագ էքստրակցիայով օրգանական ֆազ է անցնում 93% պալադիում, էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի պայծառությունը ստացված օպտիմալ պայմաններում մնում է հաստատուն 72 ժամվա ընթացքում: Աստիճանավորման կորի ուղղագծությունը պահպանվում է մինչև 2,0 Pd (II) 1 մլ ջրային ֆազում: Որոշման զգայնությունն է 00,5 մկգ Pd (II)/ մկգ/մլ: Ուսումնասիրված է պալադիումի ակրիդինային օրանժով որոշման ընտրողականությունը: Որոշմանը խանգարում են անտիմոնը (V), սնդիկը (II), կալիումը (III) և ոսկին (III):

Մեթոդը կիրառվել է կատալիզատորներում պալադիումի որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM BY ACRIDINE ORANGE

J. A. MIKAELIAN, L. A. GRIGORIAN and V. M. TARAYAN

An extractive-fluorometric method for the determination of traces of palladium by acridine orange has been worked out and optimum conditions determined.

It has been shown that the method may be used to determine palladium in catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. П. Щербов, А. И. Иванкова, Д. Н. Лисицына, И. Д. Введенская, ЖАХ, 32, 1932 (1977).
2. Д. П. Щербов, А. И. Ипанкэва, И. Д. Введенская, Г. П. Гладышева, Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов, Алма-Ата, 1969, стр. 79.

3. А. И. Иванкова, Н. Д. Введенская, Г. П. Глadyшева, Д. П. Шербова. Исследование в области химических и физических методов анализа минерального сырья, Алма-Ата, вып. 2, 1972, стр. 15.
4. Л. А. Григорян, Дж. А. Микаелян, В. М. Тараян. Уч. зап. ЕГУ, № 2 (141). 110 (1979).
5. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
6. Л. А. Григорян, Ж. М. Арстамян, В. М. Тараян, ЖАХ, 37, 4 (1982).
7. Л. А. Григорян, Дж. Микаелян, В. М. Тараян, ЖАХ, 35, 45 (1980).
8. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбакян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 40, 136 (1974).
9. Е. Я. Нейман, Б. Я. Каплан, ЖАХ, 33, 607 (1978).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 702—707 (1983 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333'5+547.384+547.451

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXII. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ЦИКЛОПЕНТАНОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1982

Соли аммония I, II, содержащие 2-оксоциклопентилъную и аллильного типа группы, под действием эфирной суспензии едкого кали вступают в 3,2-перегруппировку Стивенса с образованием производных 2-диметиламиноциклопентан-1-она. Соль III образует смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса. В случае солей I и II получают также продукты 3,3-перегруппировки, относительные количества которых зависят от строения аммониевого комплекса и природы растворителя.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Аммониевые соли, содержащие наряду с 2-оксоциклогексильной β,γ-непредельную группу, под действием едкого кали вступают в 3,3- и 3,2-перегруппировки с образованием производных 2-окси- и 2-диметил-аминоциклогексанона [1, 2]. На примере диметил-2-бутирил-2-оксоциклопентиламмоний бромида показана возможность вовлечения 2-оксоциклопентильной группы в перегруппировку Стивенса [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей I—IV, сочетающих 2-оксоциклопентильную группу и группу аллильного типа или бензильную группу.

Аммониевые соли I—III под действием основания могут участвовать в перегруппировке как с аллильной изомеризацией мигрирующей группы (3,2- и 3,3-перегруппировки), так и без нее (1,2- и 1,3-перегруппировки).