

понижается температура начала кристаллизации с увеличением концентрации второго компонента. Кристаллизация вязкой переохлажденной жидкости обычно является частно-кристаллической, характерной для высокомолекулярных соединений [9].

*Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины*

### Литература

1. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование кинетики кристаллизации пирокатехина // Известия ВУЗов. Серия: „Химия и химическая технология”, 2005. — Т. 48. — В. 12. — С. 115–118.
2. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина // Научные труды Донецкого национального технического университета: Серия: химия и хим. технология, 2004. — В. 77. — С. 7–12.
3. Постников В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ // Дис. ... канд. хим. наук. Макеевка, 2005. — 221 с.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1978. — 356 с.
5. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. — М.: Химия, 1975. — 352 с.
6. Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И., Стрельникова И.А., Ермакова Н.Г. Построение диаграммы состояния индий-сурьма по предкристаллизационным переохлаждениям // Известия РАН. Металлы, 1992. — № 6. — С. 184–195.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // Расплавы. — Екатеринбург, 2003. — № 3. — С. 14–21.
8. Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин // Ж. физ. химии, 2010. — Т. 84. — № 6. — С. 1–7.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. — М.: Мир, 1979. — 574 с.

© Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В., Редько А.Н., 2010

*Поступила в редакцию 22.02.2010 г.*

УДК 543.21-541.572.54

**Уварова К.А., Зубцова Т.И., Годына Н.Ф. (ДонНТУ)**

### **ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТА С 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОМ. НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ**

*В статье показано, что в слабокислых средах ( $pH = 1-2$ ) комплекс  $Au(III)$  с 8-меркаптохинолином подвергается восстановительному элиминированию. Образующийся в избытке реагента комплекс  $Au(I)$  извлекается органическими растворителями в виде ионных ассоциатов с гидрофобными ионами. Ионный ассоциат с однозарядными анионами бромкрезолового пурпурового может служить аналитической формой для экстракционно-спектрофотометрического определения золота.*

*Ключевые слова: золото, ионные ассоциаты, 8-меркаптохинолин, бромкрезоловый пурпуровый.*

Характер взаимодействия золота с серусодержащими органическими реагентами существенно зависит от условий проведения реакции [1–3]. Не является исключением и 8-меркаптохинолин. (МХ). Свойства реагента и его соединений с золотом подробно рассмотрены в монографии [4].

Согласно ряду исследований Au(III) образует с MX ряд соединений:  $\text{AuCl}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})$ ;  $\text{AuCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$  и  $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ . Показан различный характер взаимодействия при молярных отношениях:  $\text{MX} : \text{Au} \leq 3$  и  $\text{MX} : \text{Au} \geq 4$ . При избытке MX комплекс  $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$  присоединяет дополнительные молекулы MX. Свойством присоединять молекулы MX, согласно [4], обладает и комплекс  $\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})\text{Cl}_2$ .

Отмечена возможность превращения комплексов Au(III) в комплексы Au(I) в том числе и при промывании хлороформом.

Образование катионных комплексов золота доказано в работах [5–6].

Au(III), координационное число которого меньше его удвоенного заряда, образует с MX комплексы  $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2]^+ \text{X}^-$ , где X — анион. Максимальное увеличение степени извлечения золота в органическую фазу достигается в присутствии ионов  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ . Меркаптохиналинат цинка извлекает в хлороформ  $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2]^+ \text{CCl}_3\text{COO}^-$  с коэффициентом распределения 800.

Целью настоящего исследования явилось детальное изучение равновесия в двухфазной системе хлороформ–вода при  $\text{pH} = 1\text{--}4$ , содержащей Au(III), MX, X, где X — гидрофобные анионы, в том числе и анионы сульфоталеиновых красителей.

### Экспериментальная часть

Стандартные растворы золота готовили по точной навеске металла, растворением его в царской водке с последующим упариванием в хлористоводородной кислоте.

MX растворяли в дистиллированной воде, фильтровали, собирая фильтрат в раствор серной кислоты. Точную концентрацию устанавливали амперометрическим титрованием стандартного раствора палладия.

Стандартные растворы палладия и меди готовили по точным навескам металлов.

Раствор бромкрезолового пурпурового (БКП) готовили по навеске препарата ч.д.а. растворением в дистиллированной воде.

Концентрации  $\text{HClO}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  устанавливали титрованием. В качестве растворителя использовали хлороформ.

Состав образующихся соединений определяли методом молярных отношений и методом сдвига равновесия. О концентрации экстрагируемого комплекса судили по проценту извлечения золота в органическую фазу и оптической плотности, измеренной при 410 и 450 нм. Содержание в органической фазе БКП находили фотометрически.

Градуировочный график строили, исходя из стандартного раствора БКП в хлороформе. Степень извлечения золота контролировали атомно-абсорбционным методом. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометрах СФ-26 и КФК-2Мп, кислотность растворов на иономере ЭВ-74.

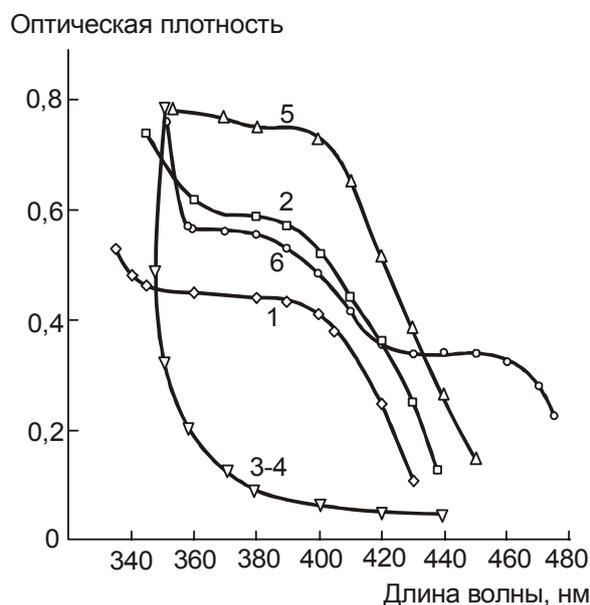
### Результаты и их обсуждение

#### Взаимодействие с MX, влияние гидрофобных анионов

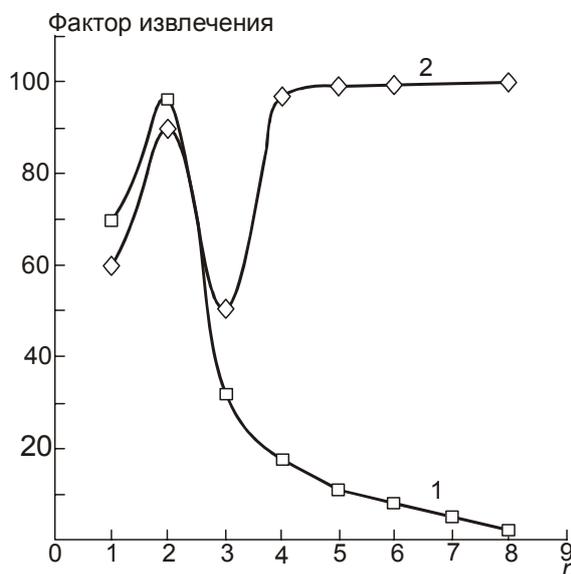
При исследовании влияния избытка реагента на характер спектров поглощения установлено, что вначале интенсивность полосы поглощения при 360–390 нм растет, а после достижения молярного отношения  $\text{MX} : \text{Au} = 2$  падает. Для иллюстрации этого положения на рисунке 1 приведены спектры поглощения водных растворов, содержащих MX и Au(III) в соотношении 1, 2, 3, а также спектры поглощения контрольного раствора, содержащего только MX (кривые 1–4).

Почти аналогично выглядят спектры поглощения хлороформных экстрактов (кривая 5, рис. 1).

Как следует из рисунка 2 (кривая 1) зависимость процента извлечения золота от избытка реагента имеет максимум при молярном отношении 2.



**Рис. 1.** Спектры поглощения водных растворов и хлороформных экстрактов меркаптохиалиналов золота:  $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М;  $pH = 1,25$ ;  $l = 0,5$  см. 1, 2, 3, 4 — водный раствор; 5, 6 — экстракт.  $C_{CCl_3COOH} = 0,06$  М. 1 —  $n = 1$ ; 2 —  $n = 2$ ; 3 —  $n = 3$ ; 4 —  $n = 0$ ; 5 —  $n = 2$ ; 6 —  $n = 6$



**Рис. 2.** Влияние избытка МХ на фактор извлечения:  $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М;  $pH = 1,20$ ; 1 — раствор  $HCl$ ; 2 —  $0,19$  М  $CCl_3COOH$

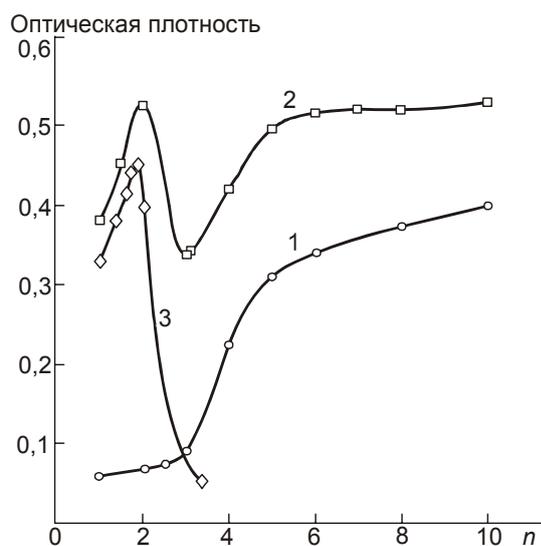
Введение в экстракционные системы гидрофобных анионов  $CCl_4^-$  и  $CCl_3COO^-$  существенно меняет поведение золота. Зависимость процента извлечения золота от избытка МХ, снятая в присутствии трихлорацетат-ионов (кривая 2, рис. 2), как и кривая 1 этого же рисунка, имеет максимум при молярном отношении МХ : Au равном 2.

Однако, затем, после падения, процент извлечения золота увеличивается и снова достигает 100%. Такой же характер имеет зависимость процента извлечения золота от концентрации МХ и в присутствии  $CCl_4^-$ . Спектр поглощения экстракта, полученного при шестикратном избытке реагента в присутствии трихлорацетат-ионов, приведен на рисунке 1 (кривая 6).

Различие в спектрах поглощения комплексов золота с МХ (кривые 5 и 6, рис.1) позволяет повысить информативность метода молярных отношений за счет сопоставления кривых насыщения, записанных при 410 и 450 нм. Следует отметить, что при этих длинах волн влияние свободного реагента практически исключается.

Рисунки 3 и 4 иллюстрируют влияние концентрации трихлор-ацетат-ионов и МХ. Характер кривых 1 и 2 (рис. 3), записанных при 410 нм совпадает с характером кривых зависимости процента извлечения от избытка реагента. Существенное отличие взаимодействия золота с МХ при различных его избытках подтверждает и рисунок 4. При молярном соотношении МХ : Au равном 2 во всем интервале концентраций трихлорацетат-ионов в органическую фазу извлекаются комплексы, поглощающие свет только при 410 нм. При избытке реагента

оптическая плотность, измеренная при 410 и 450 нм практически одинакова (кривые 3 и 4, рис. 4).

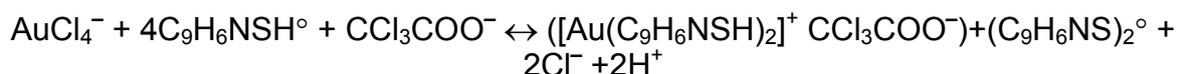


**Рис. 3.** Влияние избытка МХ на оптическую плотность экстрактов:  $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М; рН = 1,30;  $l = 0,5$  см. 1 – 410 нм; 2 – 410 нм,  $C_{CCl_3COOH} = 0,019$  М; 3 – 450 нм,  $C_{CCl_3COOH} = 0,019$  М



**Рис. 4.** Влияние концентрации  $CCl_3COOH$ :  $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М;  $l = 0,5$  см. 1 –  $\lambda = 410$ ;  $C_{MX} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $\lambda = 450$ ;  $C_{MX} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $\lambda = 410$ ;  $C_{MX} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ; 4 –  $\lambda = 450$ ;  $C_{MX} = 4,0 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты позволяют утверждать, что при взаимодействии золота с МХ вначале образуются комплексы Au(III), экстрагирующиеся хлороформом в виде ионных ассоциатов с ионами хлора. При увеличении молярного соотношения МХ : Au выше 2 комплексы Au(III) подвергаются восстановительному элиминированию, что и приводит к падению процента извлечения и оптической плотности. Форма кривой насыщения, имеющая перегиб, близкий к  $n = 4$  (кривая 3, рис. 3) и данные, полученные методом сдвига равновесия при обработке кривой 3, рисунок 4, позволяют описать процесс экстракции золота следующим равновесием:



#### Условия получения аналитических форм. Ионные ассоциаты с однозарядными анионами бромкрезолового пурпурового

Применению экстракции меркаптобензимидазолатата золота в присутствии  $CCl_4^-$  или  $CCl_3COO^-$  в количественном анализе препятствует низкое значение молярного коэффициента поглощения. Ранее рассматривалась перспективность использования в качестве поставщиков гидрофобных анионов бромкрезолового пурпурового (БКП) [7]. Этот прием применен и в данном исследовании.

При изучении влияния рН установлено, что области экстракции ионного ассоциата золота и свободного красителя в значительной степени совпадают. Нужный эффект достигается только при рН = 4. При уменьшении рН оптическая плотность органической фазы увеличивается за счет извлечения красителя в хиноидной форме. При увеличении рН оптическая плотность органической фазы

уменьшается из-за изменения характера взаимодействия золота с МХ. По-видимому, при уменьшении кислотности раствора образуется нейтральный хелат.

Исходя из изложенного, удобным приемом для практического использования является обработка органической фазы, содержащей ионный ассоциат  $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2]^+ \text{ClO}_4^-$  раствором БКП и буферной смесью с  $\text{pH} = 4$ . Этот прием позволяет проводить первичное извлечение золота в широком интервале  $\text{pH} = 0,9-2,0$ . Следует отметить, что использование  $\text{HClO}_4$  имеет перед  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  некоторое преимущество, т.к.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  распределяется между хлороформом и водой, что создает дополнительные сложности для поддержания  $\text{pH}$  на заданном уровне.

Замена иона  $\text{ClO}_4^-$  однозарядным анионом бромкрезолового пурпурового приводит к существенному повышению чувствительности экстракционно-фотометрического определения золота. Спектр экстракта характеризуется наличием полосы поглощения с максимумом при 410 нм. Молярный коэффициент поглощения ( $\epsilon$ ), вычисленный по углу наклона градуировочного графика равен  $1,6 \cdot 10^4$ . Анализ органической фазы на содержание красителя показал, что в состав ионного ассоциата входит один однозарядный анион БКП.

При увеличении щелочности органической фазы, обработанной раствором БКП (в качестве щелочного агента использован пиперидин) полоса поглощения красителя батохромно сдвигается,  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 3,0 \cdot 10^4$ .

Образующиеся в этих условиях двухзарядные анионы БКП могут служить аналитической формой для определения золота. Ниже приведена методика его определения.

Особенности экстракции 8-меркаптохиналината золота и БКП позволяют предложить несколько вариантов повышения избирательности. Разделение некоторых катионов, в частности  $\text{Au(III)}$  и  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Au(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$  достигается за счет извлечения  $\text{Pd(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в отсутствие гидрофобных анионов при избытке МХ. Избирательное определение золота в присутствии некоторых мешающих катионов возможно после введения в органическую фазу пиперидина, сдвигающего полосу поглощения БКП,  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ нм}$ .

**Таблица 1.** Результаты количественного химического анализа искусственных смесей

Введено, мкг			Найдено, мкг		
Cu	Au	Pd	Cu	Au	Pd
30	46		$28 \pm 2$	$46 \pm 2$	
20	46		$21 \pm 3$	$49 \pm 1$	
30	91		$30 \pm 4$	$91 \pm 3$	
50	46		$48 \pm 2$	$47 \pm 2$	
50	23		$50 \pm 1$	$24 \pm 2$	
	18	40		$20 \pm 3$	38
	27	40		$27 \pm 1$	40
	36	40		$40 \pm 3$	
	36	10		$34 \pm 2$	
	18	20		$19 \pm 2$	

При указанной длине волны Pd(II) и некоторые другие катионы, экстрагирующиеся в виде нейтральных хелатов, определению золота не мешают.

В таблице 1 показаны результаты анализа искусственных смесей Cu–Au и Pd–Au.

При анализе смеси Cu–Au медь извлекается в виде 8-меркаптохинолината в отсутствие HClO<sub>4</sub>. В водную фазу после отделения меди вводили HClO<sub>4</sub> и дополнительно 0,3 мл МХ, экстракцию повторяли. При анализе смеси Pd–Au в экстракт, обработанный БКП, вводили 2 капли пиперидина.

### Определение золота

К 10 мл анализируемого раствора с pH = 1–2 добавляют 0,5 мл HClO<sub>4</sub> и 0,5 мл раствора МХ (0,5 г МХ растворяют в 20 мл дистиллированной воды и отфильтровывают в колбу, вместимостью 50 мл, содержащую 20 мл 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, разбавляют водой до метки). Осадок экстрагируют 10 мл хлороформа. Экстракт переводят в другую делительную воронку и прибавляют 10 мл раствора БКП [(10 мл 0,001 М БКП добавляют к 10 мл 1 М CH<sub>3</sub>COONa, разбавляют водой до 100 мл и устанавливают pH = 4 раствором HCl (1:1)]. Растворы перемешивают, встряхивая воронку, органическую фазу фильтруют через фильтр «белая лента». При содержании золота 10–80 мкг оптическую плотность экстракта измеряют при 410 нм, при содержании золота 3–30 мкг к экстракту добавляют 2 капли пиперидина и оптическую плотность измеряют при 565 нм, используя в качестве контрольного раствора пробу, не содержащую золота.

Градуировочный график строят по стандартным растворам золота, содержащим 10–80 мкг или 3–30 мкг, проведенным через описанную выше методику.

### Выводы

Полученные аналитические формы при экстракции 8-меркаптохиналината золота и БКП могут быть использованы как для разделения некоторых катионов (Au(III) и Pd(II), Au(III) и Cu(II)), так и для избирательного определения золота в присутствии некоторых мешающих катионов (Pd (II)).

### Литература

1. Ванифатова Н.Г., Серякова И.В., Золотов Ю.А. Экстракция металлов нейтральными серосодержащими соединениями. — М.: Наука, 1980. — 85 с.
2. Поддефет Р. Химия золота. — М.: Мир, 1982. — 100 с.
3. Бусел И.А., Иванов В.И. Аналитическая химия золота. — М.: Наука, 1978. — 262 с.
4. Банковский Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. — Рига.: Знатье, 1978. — 486 с.
5. Демина Л.А., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии, 1970. — Т. 25. — № 9. — С. 1704–1706.
6. Петрухин О.М., Демина Л.А., Золотов Ю.А. // Язв СО АН СССР. — Серия хим. наук, 1970. — Вып. 4 — № 9. — С. 72–74.
7. Уварова К.А., Марова С.Ф. Экстракционно-фотометрическое определение олова // Журнал аналитической химии, 1995. — Т. 50. — № 11. — С. 1142–1145.

© Уварова К.А., Зубцова Т.И., Годына Н.Ф., 2010

Поступила в редакцию 18.01.2010 г.