

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 ClO_4^- ; CCl_3COO^- . 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 HClO_4 и CCl_3COOH 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.

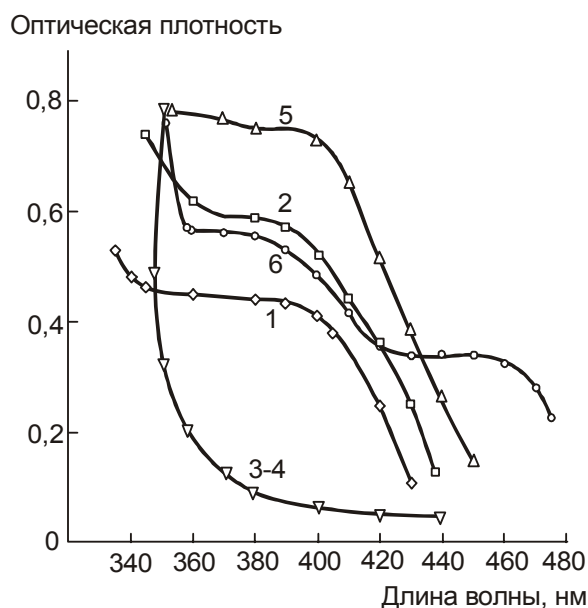


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов и хлороформных экстрактов меркаптохиалиналов золота: $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; $pH = 1,25$; $l = 0,5$ см. 1, 2, 3, 4 — водный раствор; 5, 6 — экстракт. $C_{CCl_3COOH} = 0,06$ М. 1 — $n = 1$; 2 — $n = 2$; 3 — $n = 3$; 4 — $n = 0$; 5 — $n = 2$; 6 — $n =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

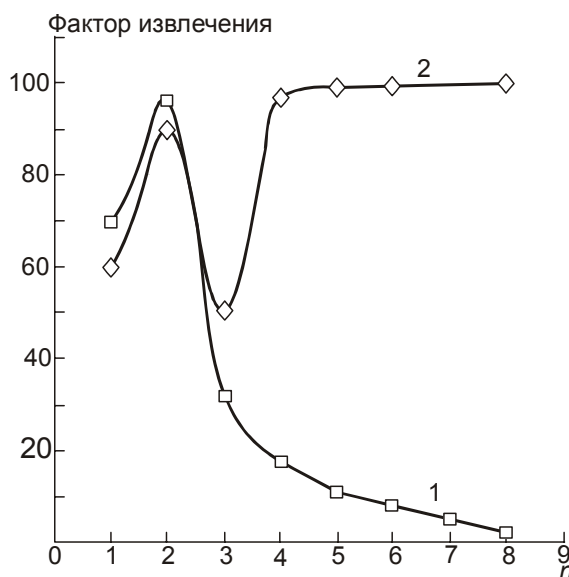


Рис. 2. Влияние избытка МХ на фактор извлечения: $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; $pH = 1,20$; 1 — раствор HCl ; 2 — $0,19$ М CCl_3COOH

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).

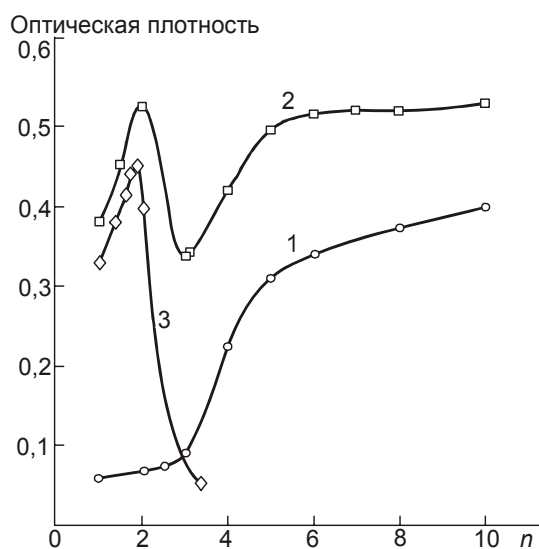
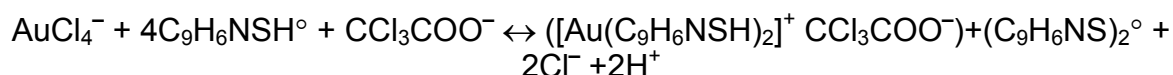


Рис. 3. Влияние избытка МХ на оптическую плотность экстрактов: $C_{Au} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; рН = 1,30; $l = 0,5$ см. 1 – 410 нм; 2 – 410 нм, $C_{CCl_3COOH} = 0,019$ М; 3 – 450 нм, $C_{CCl_3COOH} = 0,019$ М



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 HClO_4 имеет перед CCl_3COOH некоторое преимущество, т.к. CCl_3COOH распределяется между хлороформом и водой, что создает дополнительные сложности для поддержания pH на заданном уровне.

Замена иона 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 (ϵ), 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 Au(III) и Pd(II) , Au(III) и Cu(II) достигается за счет извлечения Pd(II) и 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 ± 2	46 ± 2	
20	46		21 ± 3	49 ± 1	
30	91		30 ± 4	91 ± 3	
50	46		48 ± 2	47 ± 2	
50	23		50 ± 1	24 ± 2	
	18	40		20 ± 3	38
	27	40		27 ± 1	40
	36	40		40 ± 3	
	36	10		34 ± 2	
	18	20		19 ± 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 HClO₄. В водную фазу после отделения меди вводили HClO₄ 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 HClO₄ 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 H₂SO₄, 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 CH₃COONa, 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.: Знатне, 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.