

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+547.86

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗОЛОТА (III) С НЕКОТОРЫМИ
 ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и Д. А. МИКАЕЛЯН

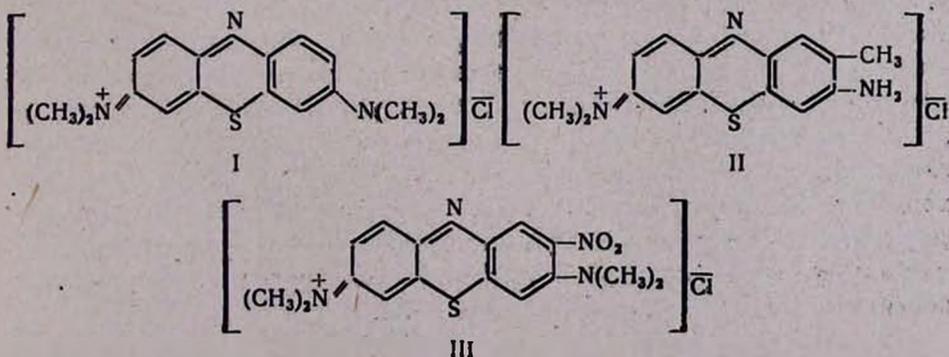
Изучено взаимодействие золота(III) с тремя красителями тиазинового ряда: метиленовым голубым, толуидиновым голубым и метиленовым зеленым.

Установлено, что $AuCl_4^-$ -ион взаимодействует с указанными красителями в молярном отношении 1:1. Образующиеся соединения экстрагируются смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:1).

Ранее различными авторами были предложены экстракционно-фотометрические методы определения золота(III) некоторыми основными красителями: метиловым фиолетовым [1], кристаллическим фиолетовым [2] и родамином В [3].

Литературные данные о применении для указанной цели основных красителей тиазинового ряда почти отсутствуют. Сравнительно часто используемый для экстракционно-фотометрических определений основной краситель тиазинового ряда — метиленовый голубой образует с некоторыми анионными комплексами экстрагируемые дихлорэтаном ассоциаты. Из солянокислой среды дихлорэтан одновременно с определяемыми соединениями в заметной мере экстрагирует и простую соль красителя, что сильно повышает оптическую плотность холостого опыта и мешает определению. По-видимому, этим следует объяснить, что при определении золота(III) метиленовым голубым в качестве экстрагента был предложен хлороформ [4].

Данная статья посвящена изучению возможностей применения некоторых тиазиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения золота(III). В качестве таковых были исследованы: метиленовый голубой I, толуидиновый голубой II и метиленовый зеленый III.



Опыты показали, что все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в солянокислой среде.

Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением точной навески красителя в соответствующем объеме воды, раствор золота(III)—растворением х. ч. золота в царской водке с последующей денитрацией. Нормальность этого раствора устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [5]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Объем водной фазы составлял 10 мл, объем органической—10 мл. В качестве экстрагента применяли различные органические растворители: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол и др. Среда во всех опытах была солянокислой. Из указанной среды дихлорэтаном хорошо экстрагируются как сами красители, так и их соединения с золотом(III); бензол и трихлорэтилен не экстрагируют ни красители, ни их соединения с золотом. Смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (1:1) оказалась наиболее подходящим экстрагентом, поскольку этой смесью сами красители практически не экстрагируются, а образующиеся соединения красителей с золотом(III) при однократной экстракции переходят полностью в экстракт и сообщают ему достаточно высокую оптическую плотность.

На рисунках 1, 2 и 3 приведены спектры поглощения указанных экстрактов красителей и их соединений с AuCl_4^- -ионом ($\text{pH} \approx 1,0$).

Из приведенных кривых следует, что для экстрактов ассоциата AuCl_4^- с метиленовым голубым, а также экстракта самого красителя максимум светопоглощения отмечается при 655—660 нм. На спектрах экстрактов толуидинового голубого и его соединения с AuCl_4^- -ионом максимум светопоглощения наблюдается почти при той же длине волны (660 нм). Максимумы светопоглощения экстрактов метиленового зеленого и его соединения с золотом(III) заметно отличаются друг от друга (570 и 655 нм).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности экстрактов от pH водной фазы. Заданное значение pH создавалось добавлением соляной кислоты и контролировалось потенциометрически. Для этого в делительную воронку помещали 2,0 мл раствора золота, содержащего 10 мкг золота и добавлением соляной кислоты создавали требуемое значение pH. Затем прибавляли 0,5 мл 0,1%-ного раствора красителя, разбавляли водой до 10 мл и взбалтывали 2—3 минуты с 10 мл смеси дихлорэтан—трихлорэтилен (1:1). После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения исследуемого соединения. Раствором сравнения служил экстракт того же красителя.

Из приведенных на рисунке 4 данных следует, что оптимальная кислотность при экстракции ассоциата золота(III) с метиленовым голубым и метиленовым зеленым рН 1,0, а для толуидинового голубого 0,5 и HCl.

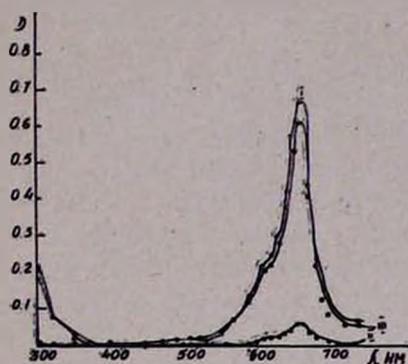


Рис. 1. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым голубым и II — $6,26 \cdot 10^{-4}$ М раствора метиленового голубого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (рН 1,0, $l=10$ мм).

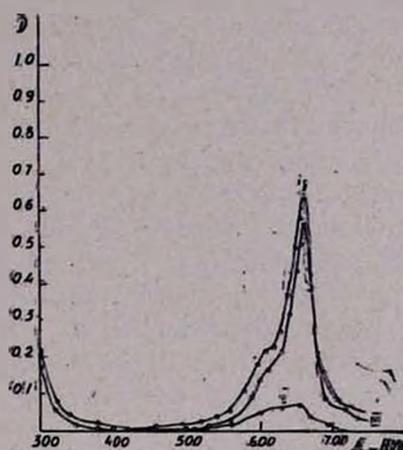


Рис. 2. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с толуидиновым голубым и II — $1,63 \cdot 10^{-3}$ М раствора толуидинового голубого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (в 0,5 N HCl, $l=10$ мм).

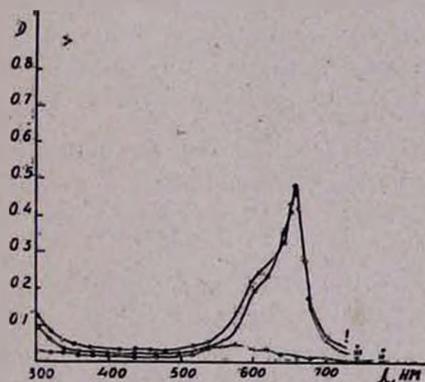


Рис. 3. Кривые светопоглощения дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов. Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым зеленым и II — $5,4 \cdot 10^{-4}$ М раствора метиленового зеленого по отношению к экстрагенту; III — дифференциальная кривая (рН 1,0, $l=10$ мм).

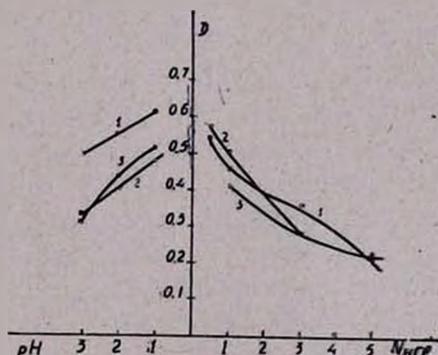


Рис. 4. Оптическая плотность дихлорэтан — трихлорэтиленовых экстрактов в зависимости от кислотности водной фазы (среда солянокислая). Соединения $AuCl_4^-$ -иона: I — с метиленовым голубым, 2 — с толуидиновым голубым и 3 — с метиленовым зеленым, по отношению к экстракту красителя ($l=10$ мм).

При изменении кислотности в указанных на графиках интервалах, максимум на кривых светопоглощения не смещается, что указы-

вает на образование только одного соединения. Достаточно высокие коэффициенты распределения исследуемых соединений между органической и водной фазами позволили ограничиться однократной экстракцией. Для практически полного извлечения AuCl_4^- и достижения постоянного значения оптической плотности достаточно применять 8-кратный избыток метиленового голубого или метиленового зеленого и 35-кратный избыток толуидинового голубого.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в широком интервале концентраций (рис. 5).

Калибровочный график был построен в следующих условиях: к водному раствору, содержащему золото (1—20 $\mu\text{кг}$), добавляли необходимое количество соляной кислоты и 10 мл 0,02%-ного метиленового голубого или метиленового зеленого, в случае с толуидиновым голубым—1,0 мл 0,1%-ного раствора. Затем встряхивали 2—3 минуты с 10 мл вышеупомянутой экстрагирующей смеси. Экстракты отделяли в сухие пробирки и через 5—10 минут измеряли их оптическую плотность в 1,0 мл кюветах по отношению к экстракту „глухого опыта“.

Кажущийся коэффициент молярного светопоглощения экстрактов соединения AuCl_4^- с метиленовым голубым, рассчитанный на основании соответствующего калибровочного графика, равен 120000, для соединения с толуидиновым голубым—112000, а для соединения с метиленовым зеленым—90000. Окраска указанных экстрактов очень устойчива и сохраняется без изменения несколько дней.

Все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в молярном отношении 1:1, что было установлено следующими тремя методами.

а) *Метод изомолярных серий*. Молярное отношение было установлено при суммарных молярных концентрациях компонентов: $1,27 \cdot 10^{-4}$, $2,54 \cdot 10^{-4}$ для метиленового голубого и $1,27 \cdot 10^{-4}$, $2,54 \cdot 10^{-4}$, $3,81 \cdot 10^{-4}$ М для метиленового зеленого. В случае с толуидиновым голубым, оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего пришлось ограничиться данными, полученными нижеописанными двумя методами (рис. 6).

б) *Метод сдвига равновесия*. Были использованы результаты зависимости экстракции от концентрации красителей. Полученные данные были проанализированы методом, аналогичным методу сдвига равновесия. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемых соединений от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 7).

в) *Препаративный метод [6]*. Определялось отношение концентрации AuCl_4^- -иона и основного красителя в органической фазе после выпаривания соответствующего экстракта на водяной бане досуха. Остаток растворяли в воде, разбавляли в 25 мл колбе до метки и по предварительно заготовленному графику (для водных растворов красителя) находили содержание красителя, перешедшего в органиче-

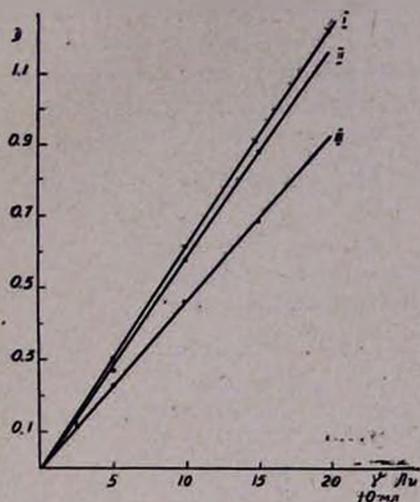


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен) от концентрации соединения $AuCl_4^-$ -иона с красителем: I—метиленовым голубым; II—толуидиновым голубым; III—метиленовым зеленым ($l=10$ мм).

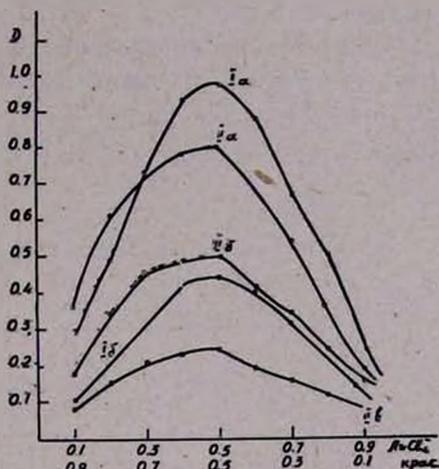


Рис. 6. Определение состава соединения $AuCl_4^-$ -иона: I (а, б) — с метиленовым голубым; II (а, б, в) — с метиленовым зеленым методом изомольярных серий.

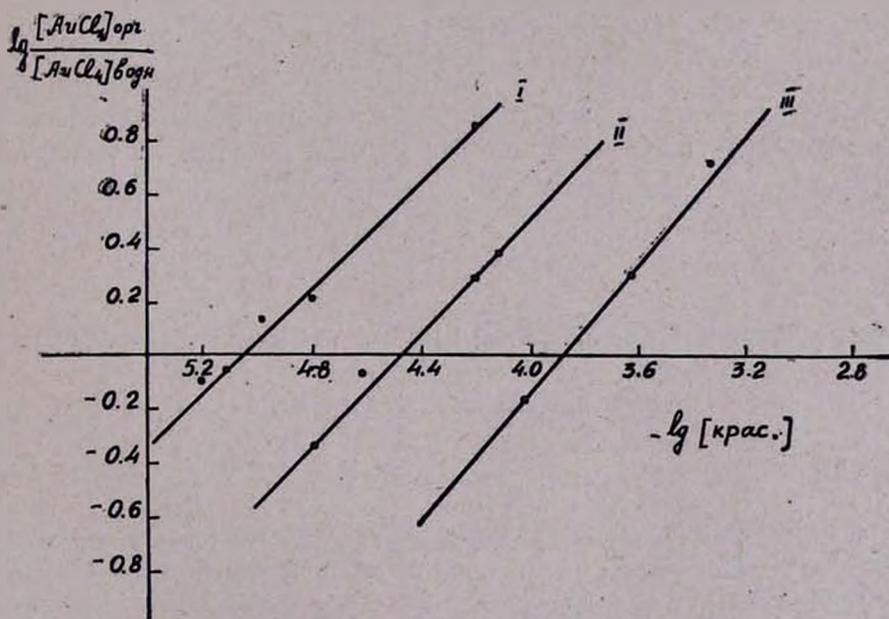


Рис. 7. Логарифмический график зависимости образования ассоциата золота (III) от концентрации красителя: I—метиленового голубого; II—толуидинового голубого; III—метиленового зеленого. $[AuCl_4^-]_{орг.}$ — концентрация $AuCl_4^-$ -иона или красителя в органической фазе; $[AuCl_4^-]_{водн}$ — концентрация $AuCl_4^-$ -иона в водной фазе; [крас.] — равновесная концентрация красителя в водной фазе.

скую фазу, с учетом поправки на его экстрагируемость в холостом опыте.

В условиях образования комплекса $AuCl_4^-$ с вышеперечисленными реагентами изучено также влияние некоторых сопутствующих ионов, а именно: SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ионов на точность определения золота(III). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние некоторых сопутствующих ионов на точность определения золота(III) экстракционно-фотометрическим методом (10 мкг золота).

Добавлено	Найдено, мкг		
	метиловым голубым	толуидиновым голубым	метиловым зеленым
130 мкг Se	9,95	—	10,10
120 мкг Se	—	9,95	—
110 мкг Te	—	9,90	10,15
100 мкг Te	9,95	—	—
8 мг Cu	9,95	9,90	—
12 мг Cu	—	—	9,95
50 мг Zn	10,05	10,10	10,00
50 мг Pb	10,05	9,95	9,90
50 мг Fe	10,00	10,10	10,00

Полученные результаты послужили для разработки чувствительных экстракционно-фотометрических методов определения золота.

Ереванский государственный университет

Поступило 26 III 1968

ՈՍԿՈՒ (III) ՓՈԽԱԶՂԻՅՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ԶԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է $AuCl_4^-$ -իոնի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի 3 ներկերի՝ մեթիլենային կապույտի, տոլուիդինային կապույտի և մեթիլենային կանաչի հետ շատ շատատվել է, որ $AuCl_4^-$ -իոնը փոխազդում է վերոհիշյալ ներկերի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ: Առաջացած միացություններն էկստրակցվում են դիֆլորէթանի և տրիֆլորէթիլենի խառնուրդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *L. Ducret, H. Mauret*, *Analyt. chim. Acta*, 21, 74 (1959).
2. *И. А. Блум, А. Ульянова*. Труды Казахского научно-исслед. ин-та минерального сырья, вып. 3, (1960), стр. 289.
3. *B. J. Mac-Nulty, L. D. Wolland*, *Analyt. chim. Acta*, 13, 154 (1955); *H. Onishi*, *Microchim. Acta*, 1959, 9.
4. *Н. Ганчев, Б. Атанасова*, *ЖАХ*, 22, 274 (1967).
5. *В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян*, *Зав. лаб.*, 18, 1066 (1952).
6. *F. Culkin, J. P. Riley*, *Analit. chim. Acta*, 24, 413 (1961).