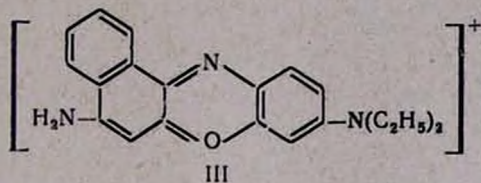
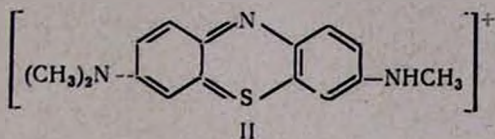
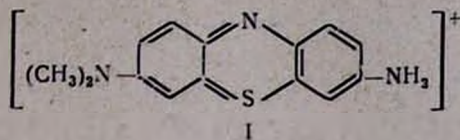


Поступило 18 VII 1968

Рис. 7. библ. ссылок 10.

Интересно было выяснить и различие в реакционной способности тиазиновых и оксазиновых красителей, что, по-видимому, могло быть обусловлено заменой атома серы в соответствующих соединениях атомом кислорода. С этой целью было изучено и взаимодействие AuCl_4^- -иона с оксазиновым красителем аминок-нафтодиэтиламинофенок-сиазином, кислая сернокислая соль которого известна под названием „нильский голубой А⁺ (III)



Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением точной навески красителя в соответствующем объеме воды.

Растворы золота(III) готовили растворением химически чистого металлического золота в царской водке с последующей денитрацией. Нормальность раствора устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [7]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Среда во всех опытах была солянокислой. Объем водной фазы составлял 10 мл, объем органической — 10 мл. В качестве экстрагента применяли: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол, толуол, бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат и др. Из них для извлечения соединения AuCl_4^- с красителем I наиболее подходящей оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом при соотношении 1:3. Смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (2:1) была применена при экстракции ассоциата AuCl_4^- -иона с красителем II, а та же смесь при соотношении 1:1 оказалась пригодной при использовании красителя III. Образующиеся соединения красителей с хлоридным комплексом золота(III) однократной экстракцией полностью переходят в экстракт. На рисунках 1, 2 и 3 приведены спектры поглощения указанных экстрактов.

Максимумы светопоглощения экстрактов ассоциатов AuCl_4^- -иона с катионами красителей I, II и III наблюдаются при длине волны 645, 660 и 645 нм, соответственно. Сравнительно небольшое светопоглощение отмечается и для экстрактов простых солей красителей при длине волны 645 нм, (диметилтионин), 660 нм (триметилтионин) и 630 нм („нильский голубой А“).

Вместе с тем оптическая плотность холостого опыта в указанной среде достаточно постоянна и не влияет на точность определения. Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зави-

симость величины оптической плотности экстрактов от рН водной фазы. В делительную воронку помещали 2,0 мл раствора золота, содержащего 10 мкг золота, и добавлением HCl создавали требуемое значение рН. Последнее контролировали потенциометрически. Затем

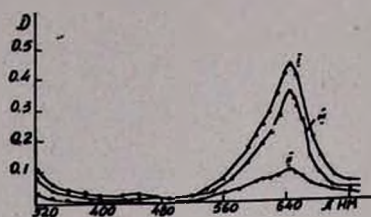


Рис. 1. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан — трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем I по отношению к экстрагенту; 2 — $1,37 \cdot 10^{-3}$ М раствора красителя I по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм.

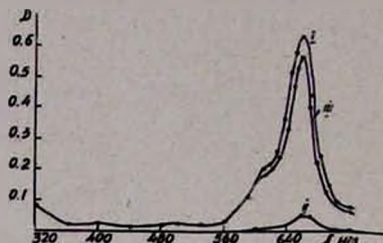


Рис. 2. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан — трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем II по отношению к экстрагенту; 2 — $3,27 \cdot 10^{-4}$ М раствора красителя II по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм.

добавляли 1 мл 0,04%-ного раствора диметилтионина (или 1 мл 0,01%-ного раствора триметилтионина и 1 мл 0,02%-ного раствора „нильского голубого“), разбавляли водой до 10 мл и взбалтывали 2—3 минуты с 10 мл смеси дихлорэтан—трихлорэтилен. После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения исследуемого соединения. Раствором сравнения служил экстракт соответствующего красителя. Из приведенных на рисунке 4 данных следует,

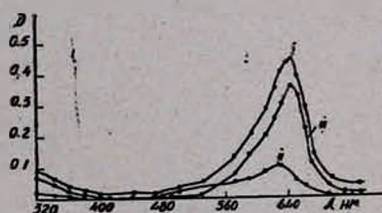


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем III; 2 — $4,82 \cdot 10^{-4}$ М раствора красителя III по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая (рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм).

что оптимальная кислотность для всех трех красителей почти одинакова (рН $\approx 1,0$). Интервал оптимальной кислотности для красителей I и III может быть расширен вплоть до 0,5 н HCl .

В случае с красителем II максимальная оптическая плотность получается при рН=2. Однако, учитывая

высокую кислотность золотосодержащих растворов, в дальнейшем исследование со всеми тремя красителями проводилось при рН $\approx 1,0$. При изменении кислотности в указанных на графиках интервалах максимумы светопоглощения не смещаются, что указывает на образование только одного соединения.

Для практически полного извлечения AuCl_4^- -иона и достижения постоянного значения оптической плотности достаточно применять тридцатикратный избыток красителя I и десятикратный избыток красителей II и III.

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

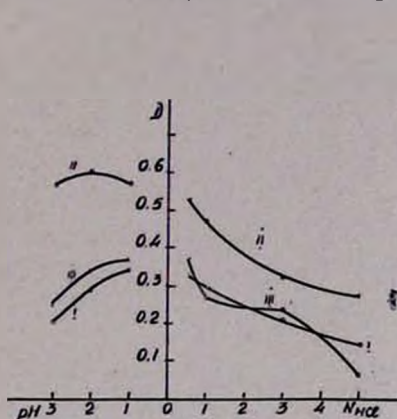


Рис. 4. Оптическая плотность экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен) в зависимости от кислотности водной фазы (среда солянокислая): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем I по отношению к экстракту красителя I; 2 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем II по отношению к экстракту красителя II; 3 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем III по отношению к экстракту красителя III ($l=10$ мм).

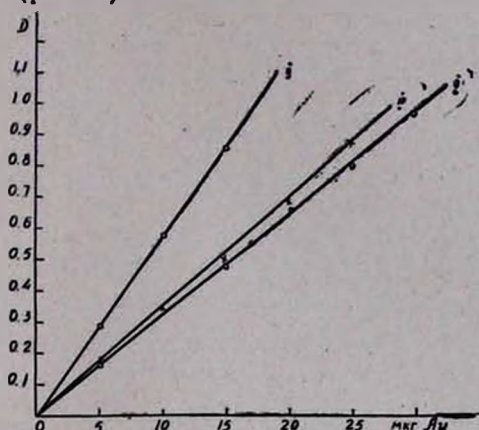


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов (дихлорэтан — трихлорэтилен) от концентрации соединения AuCl_4^- -иона с красителем: 1 — I; 2 — II; 3 — III.

Калибровочные графики строили в следующих условиях. К водному раствору, содержащему 1—30 мкг Au, добавляли необходимое количество HCl и по 1 мл 0,04%-ного раствора красителя I, 0,01%-ного раствора красителя II или 0,02%-ного раствора красителя III. Затем встряхивали 2—3 минуты с 10 мл соответствующей экстрагирующей смеси. Экстракты отделяли в сухие пробирки и через 5—10 минут измеряли их оптическую плотность в 1,0 см кюветах по отношению к экстракту „глухого опыта“. Кажущиеся коэффициенты молярного светопоглощения экстрактов соединения AuCl_4^- , рассчитанные на основании соответствующих калибровочных графиков, равны: с красителем I — 68.000, с красителем II — 112.000 и красителем III — 72.000. Окраска указанных экстрактов очень устойчива и сохраняется без изменения 15—20 часов. Все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в молярном соотношении 1:1, что было установлено следующими тремя методами:

а) *Метод изомолярных серий.* Молярное отношение при взаимодействии AuCl_4^- -иона с исследуемыми красителями было установ-

лено при суммарных молярных концентрациях компонентов $1,27 \cdot 10^{-4}$ и $2,54 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 6). При определении отношения катиона красителя I к AuCl_4^- -аниону в образующемся соединении оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего пришлось ограничиться двумя нижеприведенными методами.

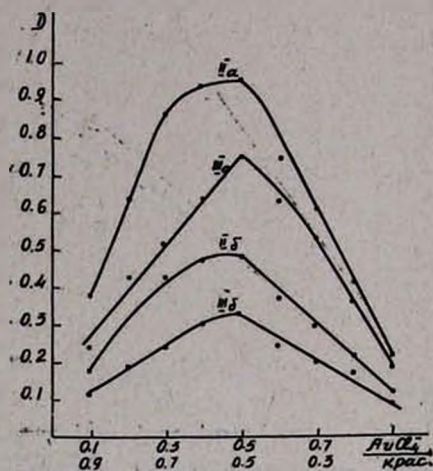


Рис. 6. Определение состава соединения AuCl_4^- -иона с красителем II и III методом изомолярных серий.

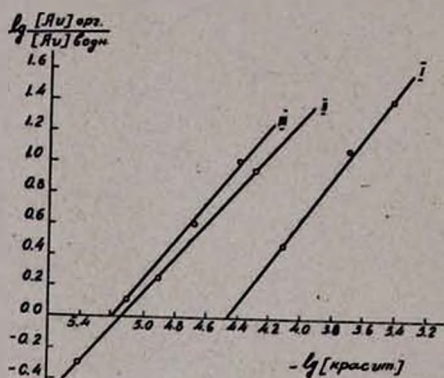


Рис. 7. Логарифмический график зависимости образования ассоциата AuCl_4^- от концентрации красителя: 1—I; 2—II; 3—III. $[\text{AuCl}_4^-]_{\text{орг.}}$ — концентрация AuCl_4^- -иона или красителя в органической фазе; $[\text{AuCl}_4^-]_{\text{водн.}}$ — концентрация AuCl_4^- -иона в водной фазе; [краситель] — равновесная концентрация красителя в водной фазе.

б) *Метод сдвига равновесия.* В этом случае были использованы результаты зависимости экстракции образующегося соединения от концентрации красителей. Полученные данные были проанализированы методом, аналогичным методу сдвига равновесия [8]. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 7).

в) *Препаративный метод* [9]. 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 органическую 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.

Определению не мешают заметно превосходящие золото(III) количества меди, селена(IV), теллура(IV), железа и др. ионов. Мешают ионы цинка и свинца.

ՈՍԿՈՒ (III) ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿԵՐՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է AuCl_4^- -իոնի փոխազդեցությունը թիագինային շարքի ներկեր՝ դիմեթիլթիոնինի և տրիմեթիլթիոնինի հետ, ինչպես նաև օքսազինային շարքի ներկ՝ ամինա-նաֆթադիթիլամինաֆենօքսիադինի հետ:

Ստացված միացությունը էքստրակտվում է դիքլորէթանի և տրիքլորէթիլենի խառնուրդով: Օրգանական էքստրակտների լուսակլանման մաքսիմումները համապատասխանում են 645, 660 և 645 նմ: Որոշվել է ջրային ֆազի օպտիմալ թթվության մարզը: Հաստատվել է, որ AuCl_4^- -իոնը փոխազդում է վերոհիշյալ ներկերի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ: Ուսումնասիրվել է նաև ուղեկցող էլեմենտների ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Ducret, H. Maurel, *Analyt. Chim. Acta*, 21, 74 (1959).
2. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, *Труды Казахского института минерального сырья*, 3, 289 (1960).
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян Д. А. Микаелян, *ДАН АрмССР*, 56, № 1, 15 (1968).
4. B. J. Mac Nulty, L. D. Wollard, *Analyt. Chim. Acta*, 19, 154 (1955); H. Onishi *Microchem. Acta*, № 1, 9 (1959).
5. Н. Гангев, Б. Атанасова, *ЖАХ*, 22, 274 (1967).
6. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, *Арм. хим. ж.*, 21, 829 (1968).
7. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, *Зав. лаб.*, 18, 1066 (1952).
8. А. К. Бабко, *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
9. F. Culkin, J. P. Riley, *Analyt. Chim. Acta*, 24, 413 (1961).