

### Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением навески красителя в соответствующем объеме воды, а раствор золота (III)—растворением химически чистого металлического золота в царской водке с последующей денитрацией. Концентрацию полученного раствора золота устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [3]. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Кислотность водной фазы регулировали добавлением бромистоводородной кислоты. Для извлечения соединения  $\text{AuBr}_4^-$ -аниона с исследуемыми красителями наиболее подходящим экстрагентом оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (1 : 1). Образующиеся соединения бромаурата с красителями практически количественно извлекаются однократной экстракцией 10 мл экстрагирующей смеси (при соотношении водной и органической фаз, равном 1 : 1). Равновесие экстракции достигается примерно за 2—3 минуты и оптическая плотность экстрактов не изменяется в течение нескольких часов. Полученные данные указывают на возможность максимальной экстракции золота при pH водной фазы, равном 1,0. При указанной кислотности реагент несколько извлекается в органическую фазу (оптическая плотность „холостого“ опыта 0,07—0,20), но поскольку данные хорошо воспроизводимы и флуктуаций не наблюдается, результаты достаточно точны.

С дальнейшим увеличением кислотности водной фазы экстракция тройного соединения золота уменьшается, очевидно, вследствие образования дважды протонированных форм красителей, которые образуют слабозэкстрагируемое соединение с  $\text{AuBr}_4^-$ -ионом.

При изучении влияния избытка реагента на экстракцию комплекса золота было установлено, что для достижения максимальной оптической плотности 10 мл водной фазы должны содержать 1,2 мл 0,04%-ного раствора красителя I, 1,0 мл 0,025%-ного красителя II и 1,2 мл 0,02%-ного раствора красителя III или IV.

В оптимальных условиях образования и экстракции соединений бромаурата были сняты их спектры поглощения. Для экстрактов образующихся соединений характерна полоса поглощения при 660 н.м, за исключением соединения с красителем I, максимум на кривой светопоглощения которого наблюдается при 650—655 н.м (рис. 1—4).

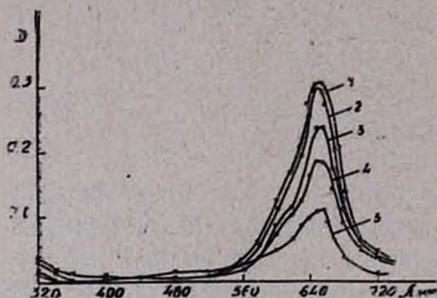


Рис. 1. Светопоглощение дихлорэтантрихлорэтиленовых экстрактов соединений  $\text{AuBr}_4^-$ -иона с красителем I в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя.  $l = 10$  мм). 1 — pH = 1,0; 2 — pH = 2,0; 3 — 0,5 н НВг; 4 — 1,0 н НВг и pH = 3,0; 5 — 3,0 н НВг.  $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ .

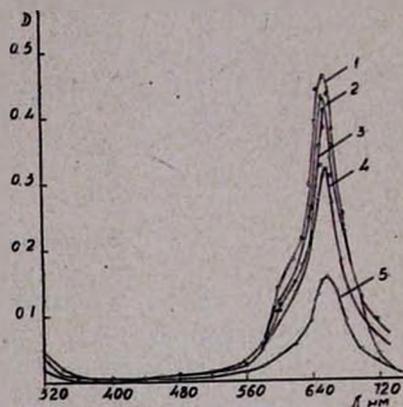


Рис. 2. Светопоглощение дихлорэтантрихлорэтиленовых экстрактов соединений  $\text{AuBr}_4^-$ -иона с красителем II в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя.  $l = 10$  мм). 1 — pH = 1,0; 2 — pH = 2,0; 0,5 и 1,0 н НВг; 3 — pH = 3,0; 4 — 3,0 н НВг; 5 — 5,0 н НВг.  $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ .

Закон Бера для окрашенных экстрактов бромаурата с красителями I, II, III и IV соблюдается в интервале концентрации 0,25—4,0, 0,25—5,0, 0,125—4,5 и 0,25—4,0 мкг/мл Au, соответственно.

Среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения экстрактов, рассчитанное по данным калибровочного графика, оказалось равным для соединений красителя I —  $6,1 \cdot 10^4$ ; II —  $8,8 \cdot 10^4$ ; III —  $9,6 \cdot 10^4$  и IV —  $7,2 \cdot 10^4$ . Отношение компонентов в образующихся ассоциатах, т. е. отношение бромаурат-аниона к катиону красителя, было определено методом изолярических серий\*. Из изолярической диаграммы „состав—оптическая плотность“ (рис. 5) следует, что экстремальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1 : 1.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения золота. 10 мл анализируемого раствора помещают в делительную воронку, добавляют такое коли-

\* При определении отношения катиона красителя I к  $\text{AuBr}_4^-$ -аниону оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего данные приводятся только для красителей II, III и IV.

чество бромистоводородной кислоты, чтобы обеспечить оптимальную кислотность водной фазы, соответствующее количество красителя и после перемешивания 10 мл экстрагирующей смеси. Экстрагируют 2–3 минуты. После разделения фаз измеряют оптическую плотность относительно экстракта из „холостого опыта“.

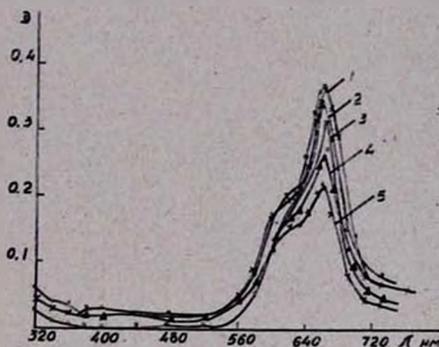
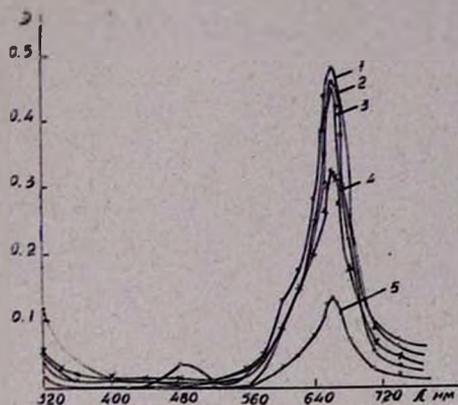


Рис. 3. Светопоглощение дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединений  $\text{AuBr}_4^-$ -иона с красителем III в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя.  $l=10$  мм). 1 —  $\text{pH}=1,0$ ; 2 —  $\text{pH}=2,0$ ; 0,5 и 1,0 н НВг; 3 —  $\text{pH}=3,0$ ; 4 — 3,0 н НВг; 5 — 5 н НВг.  $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ .

Рис. 4. Светопоглощение дихлорэтан-трихлорэтиленовых экстрактов соединений  $\text{AuBr}_4^-$ -иона с красителем IV в зависимости от кислотности водной фазы (по отношению к экстракту красителя.  $l=10$  мм). 1 —  $\text{pH}=1,0$  и  $\text{pH}=2,0$ ; 2 —  $\text{pH}=3,0$ ; 3 — 0,5 н и 1,0 н НВг; 4 — 3,0 н НВг; 5 — 5,0 н НВг.  $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$ .

Количество золота находят по калибровочному графику, построенному аналогично.

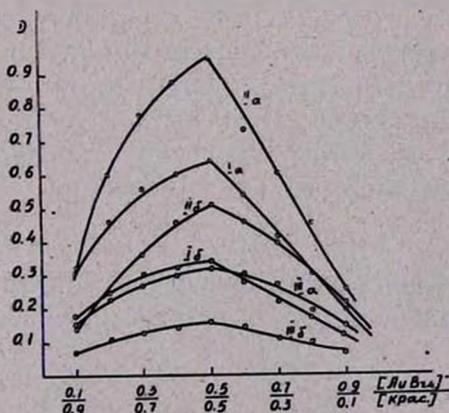


Рис. 5. Изоляричная диаграмма „состав—оптическая плотность“ системы: 1 —  $\text{AuBr}_4^-$ -ион—краситель II; 2 —  $\text{AuBr}_4^-$ —краситель III; 3 —  $\text{AuBr}_4^-$ —краситель IV. (Суммарная концентрация а)  $2,54 \cdot 10^{-4}$  М; б)  $1,27 \cdot 10^{-4}$  М).

Была проверена избирательность одного из вышеописанных реагентов—метиленового голубого, в найденных для него оптимальных условиях (см. табл.).

*Таблица*  
Влияние сопутствующих элементов на избирательность экстракции ассоциата  $\text{AuBr}_4^-$ -иона с тетраметилтионином. ( $[\text{AuBr}_4^-] = 5,08 \cdot 10^{-6}$  М).

| И о н               | $\frac{[\text{ИОН}]^*}{[\text{AuBr}_4^-]}$ | $D_{\text{ин}}$ |
|---------------------|--|-----------------|
|                     | —  | 0,430**         |
| $\text{Cu}^{2+}$    | 1160                                       | 0,435           |
| $\text{Zn}^{2+}$    | 740  | 0,435           |
| $\text{Fe}^{3+}$    | 1700                                       | 0,435           |
| $\text{SeO}_3^{2-}$ | 32   | 0,440           |
| $\text{TeO}_3^{2-}$ | 12   | 0,437           |
| $\text{NO}_3^-$     | 200  | 0,440           |
| $\text{SO}_4^{2-}$  | 900  | 0,455           |

\* [Ион]—концентрация постороннего иона.

\*\* Оптическая плотность золото-содержащего экстракта в отсутствии постороннего иона.

Мешают сурьма, ртуть, таллий, свинец.

Сопоставление полученных результатов с ранее описанными [1, 2] позволяет сделать следующие выводы. Оптимальная кислотность водной фазы при экстракции бромаурата заметно шире. Подчиняемость закону Бера также наблюдается в более широком интервале концентрации золота. Однако чувствительность и избирательность экстракционно-фотометрического определения золота экстракцией последнего в виде соединения хлораурата с тиазиновыми красителями заметно выше.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ՀԵՏ ԲՐՈՄԱՈՒՐԱՏ-ԻՈՆԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է թիազինային ներկերի՝ զիմեթիլթիոնինի, տրիմեթիլթիոնինի, տետրամեթիլթիոնինի և նրա մոնոնիտրոածանցյալի հետ բրոմաուրատ-իոնի փոխազդեցությունը:

Առաջացած միացութիւնները էքստրակտվում են դիքլորէթանի և տրիքլորէթիլենի խառնուրդով: Որոշվել է ջրալին ֆազի օպտիմալ թթվութիւնը և նկարահանվել են չամպատասխան կլանման սպեկտրները:

Որոշվել են ֆոտոմետրիայի չիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Հաստատվել է ներկի կատիոնի և բրոմաուրատ-իոնի նարաբերութիւնն առաջացած ասոցիատում: Ուսումնասիրվել է խանգարիչ իոնների ազդեցութիւնը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, Арм. хим. ж., 21, 829 (1968).
2. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, Арм. хим. ж., 22, 308 (1969).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Зав. лаб., 18, 1066 (1952).