

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ N-(α -ДИМЕТИЛАМИНОАЦИЛ) ГИДРАЗОНОВ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, М. М. ГУКАСЯН,
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1986

Исследовано взаимодействие золота (III) с N-(α -диметиламиноацил)гидразонами салицилового альдегида. При этом золото восстанавливается до металлического состояния и выделяется в виде интенсивно окрашенного коллоида красно-фиолетового цвета. Оптические плотности (ОП) полученных растворов можно измерять при $\lambda_{\max} = 530$ нм. Максимальные и постоянные значения ОП получаются при нагревании растворов до кипения в присутствии $1.2 \cdot 10^{-4}$ — $4.8 \cdot 10^{-4}$ М реагента IIIa и $2.0 \cdot 10^{-4}$ — $4.0 \cdot 10^{-4}$ М реагента IIIб. Для стабилизации коллоидного раствора золота необходимо добавление желатины. Взаимодействие золота (III) с реагентами IIIa и IIIб можно осуществить в солянокислой и сернокислой средах: в случае IIIa pH=3, 5—6,0 (в обеих средах), в случае IIIб pH=4,0—5,0 (HCl) и 2,45—3,3 (H₂SO₄). Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для IIIa в интервале 1,6—76 (HCl) и 1,6—53,5 мкг/мл (H₂SO₄), для IIIб—1,5—70 мкг/мл золота (III) независимо от природы кислоты. Золото (III) взаимодействует с IIIa в соотношении 1:1, а с IIIб—3:1. Реагент IIIб более избирателен к сопутствующим золоту элементам.

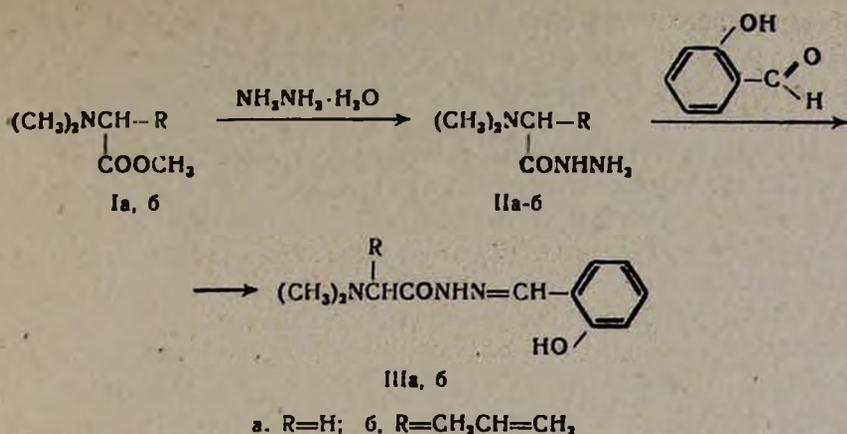
Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 10.

Известен целый ряд органических соединений, применяющихся в качестве реагентов для фотометрического определения золота [1—6]. Основным недостатком всех этих реагентов является их неселективность: почти все элементы, сопутствующие золоту, в том числе Pt и Pd, мешают определению. Известно также о применении N-(2-метилпиперидинил)гидразона салицилового альдегида для фотометрического определения титана [7].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия золота (III) с N-(α -диметиламиноацил)гидразонами салицилового альдегида (IIIa, б) с целью расширения ассортимента фотометрических реагентов на золото с улучшенными свойствами.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследованные соединения синтезированы по схеме, согласно которой, взаимодействием амминоэфиров Ia, б [8] с гидразингидратом получены соответствующие гидразиды IIa, б, которые далее при кипячении (30 мин) в метаноле с салициловым альдегидом [9] дают целевые продукты IIIa, б. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.



Раствор золота (III) готовили из фиксаля $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Титр раствора устанавливали амперометрически меркуронитратом [10].

Растворы IIIa и IIIб были получены растворением точных навесок препаратов в нескольких мл спирта и разбавлением дистиллированной водой до метки. Растворы реагентов устойчивы в течение нескольких недель.

Качественными опытами выяснено, что при смешивании золота с IIIa и IIIб при комнатной температуре заметного изменения не происходит. Но стоит нагреть эти смеси до кипения, тотчас появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание. Спектры поглощения растворов и продуктов реакции приведены на рис. 1.

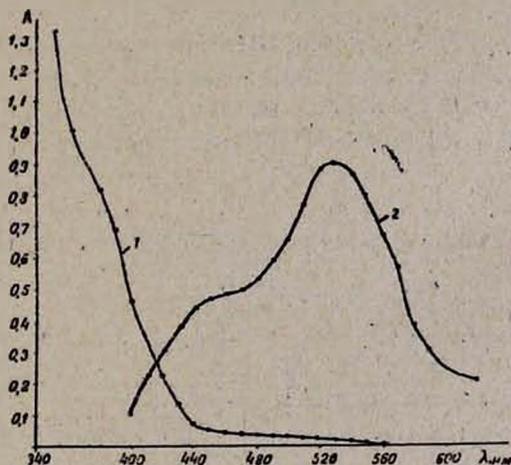


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — реагентов IIIa и IIIб ($[\text{IIIa}] = [\text{IIIб}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М), 2 — продукта взаимодействия Au (III) с IIIa и IIIб ($[\text{Au (III)}] = 4,79 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 1,0$ см).

Максимум светопоглощения реагентов наблюдается в ультрафиолетовой части спектра, и при $\lambda = 500 - 520$ нм значение их оптической плотности практически равно нулю. Спектры поглощения продуктов реакций в обоих случаях одинаковы: максимальное светопоглощение наблюдается при $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм. Это говорит о том, что в результате взаимодействия Au (III) с IIIa и IIIб образуется один и тот же продукт. Выяс-

нилось, что образуется металлическое золото в коллоидном состоянии. Для стабилизации золя металлического золота добавляли раствор желатинны. В присутствии 2—3 мл 0,2% раствора желатинны интенсивность окраски растворов остается постоянной в течение нескольких недель.

Измерения оптической плотности продукта реакции проведены при $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ нм}$; в качестве «холостого» взята дистиллированная вода. Для выяснения оптимальных условий реакций изучено влияние концентраций реагентов и различных кислот на светопоглощение, определены подчиняемость основному закону фотометрии и пределы концентрации золота, молярные соотношения реагирующих компонентов и возможность фотометрического определения золога в присутствии сопутствующих ему элементов. Установлено, что максимальное и постоянное значения ОП наблюдаются при концентрациях IIIa $1,2 \cdot 10^{-4} - 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и IIIб $2,0 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

Взаимодействие золота (III) с IIIa и IIIб можно осуществить в серноокислой и серноокислой средах: в случае IIIa рН 3,5—6,0, в случае IIIб рН 4,0—5,0 (HCl) и 2,45—3,3 (H₂SO₄) (рис. 2).

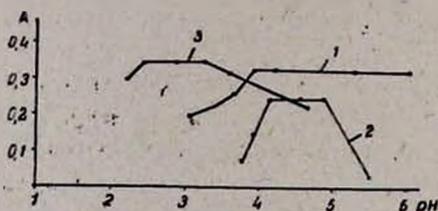


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от кислотности: 1 — реагент IIIa (среда H₂SO₄), 2 — реагент IIIб (среда HCl), 3 — реагент IIIб (среда H₂SO₄).

Необходимо отметить, что в обоих случаях в серноокислой среде получаются более высокие значения ОП. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для IIIa в интервале 1,6 ($S_r = 0,086$)—76 ($S_r = 0,001$) (HCl) и 1,6—53,5 мкг/мл (H₂SO₄), для IIIб 1,5 ($S_r = 0,06$)—70 мкг/мл ($S_r = 0,0016$) золота (III) независимо от природы кислоты.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений IIa, б и IIIa, б

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С (мм рт. ст.) (т. пл., °С)	n_D^{20}	N, %		ИК спектр, $\nu \text{ см}^{-1}$
				найдено	вычислено	
IIa	92	109—110 (5)	1,4806	35,63	35,9	1660 (C=O), 3200—3350 (NH)
IIб	89	146—147 (9)	1,5022	26,54	26,76	920, 980, 3075, 1655 (=CH ₂), 1655 (C=O), 3200—3400 (NH)
IIIa	96	(114—115)	—	18,73	18,99	1565, 1635 (C ₆ H ₅), 1605 (C=N), 1670 (C=O), 3200 (NH), 3300—3500 (OH)
IIIб	98	(138—139)	—	15,90	16,09	920, 960, 980 (=CH ₂), 1560, 1620 (C ₆ H ₅), 1605 (C=N), 1660 (C=O), 3200 (NH)

Средние значения молярных коэффициентов погашения, рассчитанные по данным калибровочных графиков, равны для IIIa 4000 ± 200 (HCl) и 4500 ± 200 (H₂SO₄), для IIIб— 3200 ± 100 (HCl) и 3900 ± 150 (H₂SO₄). Так как во всех случаях образуется металлическое золото в коллоидном состоянии, отличие между ϵ , по-видимому, надо объяснить различной степенью дисперсности коллоидных частиц в зависимости от восстановительной силы реагентов и среды. Для определения воспроизводимости фотометрического определения золота (III) исследуемыми реагентами данные калибровочного графика были подвергнуты математической обработке (табл. 2).

Таблица 2

Воспроизводимость результатов определения золота (III)
реагентами IIIa и IIIб ($n=5$, $p=0,95$). $V_{\text{конеч.}}=25$ мл

Взято Au, мг, с	Найдено Au, мг, с (IIIa реаг.)	S (IIIa реаг.)	Найдено Au, мг, с (IIIб реаг.)	S (IIIб реаг.)
0,0375	0,0345	$30 \cdot 10^{-4}$	0,0340	$20 \cdot 10^{-4}$
0,0937	0,0945	$16,4 \cdot 10^{-4}$	0,0950	$29 \cdot 10^{-4}$
0,1874	0,1857	$17,7 \cdot 10^{-4}$	0,1850	$20 \cdot 10^{-4}$
0,3748	0,3735	$35,3 \cdot 10^{-4}$	0,3736	$26 \cdot 10^{-4}$
0,9370	0,9360	$39,4 \cdot 10^{-4}$	0,9360	$38 \cdot 10^{-4}$
1,3125	1,3120	$21 \cdot 10^{-4}$	1,3114	$22 \cdot 10^{-4}$
1,6875	1,6540	$16 \cdot 10^{-4}$	—	—

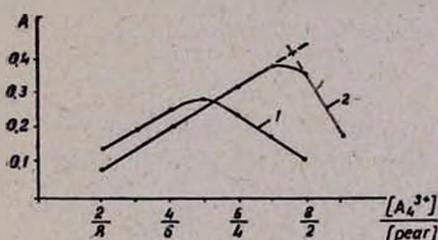


Рис. 3. Определение мольного отношения Au(III) и реагентов IIIa и IIIб методом изомолярных серий: 1 — реагент IIIa, 2 — реагент IIIб ($[Au(III)] = [IIIa] = [IIIб] = 9,7 \cdot 10^{-4}$ М).

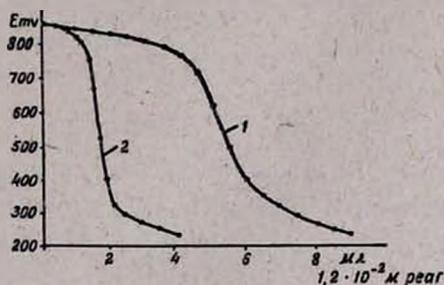


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования Au(III) с реагентами IIIa и IIIб: 1 — реагент IIIa, 2 — реагент IIIб ($[Au(III)] = 1,5$ мл $4,79 \cdot 10^{-2}$ М).

Мольные соотношения реагирующих компонентов определены тремя независимыми методами, а именно, методом изомолярных серий (рис. 3), потенциметрическим (Pt-индикаторный электрод) (рис. 4) и амперометрическим (по току восстановления золота (III) при +0,2 В, Pt—вращающийся микроэлектрод) титрованиями.

Из полученных результатов следует, что независимо от применяемого метода во всех случаях золото (III) с IIIa взаимодействует в соотношении 1 : 1, а с IIIб—3 : 1. Взаимодействие происходит по окислительно-

восстановительному механизму, в результате чего золото (III) восстанавливается до металлического состояния, а реагенты окисляются. Соотношение реагента и золота (III) 1 : 3 в случае IIIб можно объяснить присутствием аллильной группы, на окисление которой затрачивается дополнительное количество золота.

В оптимальных для определения золота (III) условиях изучено влияние некоторых сопутствующих ионов на избирательность исследуемых реагентов (табл. 3).

Таблица 3

Избирательность фотометрического определения золота (III) реагентами IIIа и IIIб $[Au(III)] = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/мл

Ион	Pd^{2+}	Pt^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+} *	Se(IV)	Te(IV)**	Co^{2+}	Ni^{2+}	Tl
$\frac{[ион]}{[Au(III)]}$ IIIа	1	1	4	не мешает	3	мешает	1	1	3
$\frac{[ион]}{[Au(III)]}$ IIIб	не мешает	25	750	не мешает	не мешает	мешает	100	150	не мешает

* В присутствии F^- -ионов.

** В условиях определения золота (III) гидролизуетя.

Как видно из табл. 3, реагент IIIб отличается более высокой избирательностью по сравнению с реагентом IIIа.

Таким образом, исследуемые соединения могут быть применены в качестве фотометрических реагентов для определения золота (III).

**ՈՍԿՈՒ ՆՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ ՍԱԼԻՑԻԼԱԿԵԶԻՆԻ
N-(α -ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԱՑԻԼ)ՀԻԴՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ
ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ԲԱԶԻՆ, Մ. Մ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Հետազոտված է ոսկու (III) փոխազդեցությունը սալիցիլալդեհիդի N-(α -դիմեթիլամինոացիլ)հիդրազոնի երկու ածանցյալների (IIIа, б) հետ:

Պարզված է, որ այդ միացությունները փոխազդում են $Au(III)$ -ի հետ, վերականգնելով այն մինչև մետաղական վիճակ, որն անջատվում է կարմրամանիշկազույն կոլոիդի ձևով: Առաջացած միացության մաքսիմում լուսակլանումը համապատասխանում է 530 նմ-ի: Օպտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներն ստացվում են ժելատինի ներկայությամբ լուծույթները մինչև եռալը տաքացնելիս IIIа $1,2 \cdot 10^{-4}$ — $4,8 \cdot 10^{-4}$ Մ և IIIб-ի՝ $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ մոլային քանակների առկայությամբ: $Au(III)$ -ի փոխազդեցությունը III а և III б ածանցյալների հետ հնարավոր է իրականացնել աղաթթվային և ծծմբաթթվային միջավայրերում:

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING SALICYLALDEHYDE N-(α -DIMETHYLAMINOACYL) HYDROZONES IN PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GOLD

S. V. VARTANIAN, T. L. RAZINA, M. M. GHUKASSIAN, S. T. KOCHARIAN
and A. T. BABAYAN

The interaction of Au(III) with two derivatives of salicylaldehyde N-(α -dimethylaminoacyl)hydrozones (IIIa, IIIb) has been investigated. It has been revealed that these compounds interact with Au(III) reducing it to the metallic state separating out in a red-violet colloid form. The maximum light absorption of the compound thus formed corresponds to 530 nm. The highest and constant values of optical density are obtained in gelatin solutions when heated to boiling in the presence of reagents IIIa and IIIb in quantities from $1,2 \cdot 10^{-4}$ and $4,8 \cdot 10^{-4}$ moles and $2 \cdot 10^{-4}$ to $4 \cdot 10^{-4}$ moles, respectively. The interaction of Au(III) with reagents IIIa and IIIb is possible to realize in hydrochloric and sulphuric acid media at a pH interval of 3,5–6,0 for IIIa, and in the range of 4,0–5,0, in the case of hydrochloric acid and 2,45–3,30 in that of sulphuric acid for IIIb. It has been noticed that the light absorption fundamental law is obeyed within a concentration range of 1,6 to 76 mcg/ml (hydrochloric acid medium) and 1,6 to 53,5 mcg/ml (sulphuric acid medium) for IIIa, and from 1.5 to 70 mcg/ml for IIIb in the case of Au(III) independent of the kind of acid Au(III) interacts with IIIa in a molar ratio of 1:1 and with IIIb in a molar ratio of 3:1. The reagent IIIb is more selective towards elements accompanying gold.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wilson R. F., Lester G. W. — Z. anal. Chem., 1963, Bd. 193, s. 260.
2. Загорчев Б., Данова Е., Балушев Б. — Годишник хим-технол. ни-та (София), 1962—1963, т. 9, № 2, с. 199.
3. Уэда Хадзимэ, Дэгуми Масакадзу — Bull. Fac. Engng. Hiroshima Univ., 1964, v. 12, № 2, p. 121; РЖХ, 1965, 20Г71.
4. Lee Kim-Tait. — Analyst. Chim. acta, 1962, v. 26, № 5, p. 478.
5. Бусев А. И., Горбунова И. Н., Иванов В. М. — Зав. лаб., 1971, т. 37, № 1, с. 26.
6. Мустафин И. С., Фрумина И. С., Аграновская Л. А. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 9, с. 1054.
7. Долгарев А. В. — ЖАХ, 1973, т. 28, № 6, с. 1093.
8. Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
9. Isler O., Gutmann H., Straub O., Fust B., Böhm E., Studer A. — Helv. Chim. Acta, 1955, v. 38, p. 1046.
10. Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Ачарян Г. С. — Арм. хим. ж., 1968, т. 27, № 4, с. 350.