

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ Au (III) КАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНА И БЕНЗИЛАМИНА

В. Б. Ищенко, В. В. Сухан, И. В. Пятницкий

В аналитической химии золота экстракционные методы отделения и определения получили широкое распространение [1]. Для экстракции Au (III) из солянокислой среды используют различные реагенты и органические растворители [2]. Хлораурат можно экстрагировать хлороформными растворами хинолина [3—5] и другими аминами [1].

В настоящей работе изучена экстракция Au (III) в системах золото — пиридин (бензиламин) — хлороформ, золото — капроновая кислота — хлороформ, а также смесями аминов карбоновой кислоты. На основании полученных данных разработаны методики экстракционного отделения золота от меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и железа посредством аминов и капроновой кислоты.

Рабочий раствор хлорида Au (III) (0,1 М) готовили растворением навески HAuCl_4 в 0,01 М HCl и стандартизировали его иодометрическим титрованием. Экстракцию проводили в делительной воронке при $V_0 = V_B = 10$ мл в течение трех минут. Исходный раствор соли золота ($1,46 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л) вводили в экстракционную систему после предварительного контактирования фаз. Равновесный рН экстракции измеряли на приборе рН-340. Для экстракции использовали CHCl_3 марки «медицинский» без дополнительной очистки от этанола. Равновесную концентрацию золота в экстракте определяли атомно-абсорбционным методом в воздушно-пропан-бутановом пламени на приборе «Сатурн», регистрируя линию поглощения 242,8 нм. Для лучшей атомизации золота экстракты разбавляли до 25 мл метанолом.

1 М раствор капроновой кислоты экстрагирует золото в узкой области рН и незначительно (рис. 1, кривая 1), однако при введении пиридина (кривая 2) или бензиламина (кривая 3) экстракция заметно улучшается. Экстракция из растворов маскирующих веществ — винной и лимонной кислот — показана на рис. 2. Улучшение экстракции при введении аминов объясняется образованием не только аминокапроонатных комплексов Au (III), но и способностью ионов Au (III) экстрагироваться из хлоридной среды хлороформными растворами самих аминов. Как видно из рис. 3, Au (III) достаточно полно экстрагируется из кислых растворов хлороформными растворами пиридина (кривая 1) и бензиламина (кривая 2). Экстракция Au (III) растворами одних лишь аминов объясняется тем, что в кислой среде амины находятся в протонизированном состоянии, а Au (III) — в форме анионного хлоридного комплекса. Сочетание этих частиц приводит к образованию ионного ассоциата, извлекающегося хлороформом. При увеличении рН раствора амины депротонируются и экстракция убывает.

Сопоставление кривых экстракции показывает (рис. 1 и 3), что экстракцию золота аминами и капроновой кислотой, взятых порознь, можно немного улучшить, используя их смесь. Это приводит к значительному расширению области рН максимальной экстракции. Наиболее вероятно предположить, что химизм экстракции Au (III) из хлоридной среды состоит из двух стадий. В первой стадии (кислая область) золото извлекается в форме ионных ассоциатов $\text{AmH}^+\text{AuCl}_4^-$, в которых

молекулы аминов находятся во внешней сфере комплексов (соединения типа аммонийных солей). Во второй стадии процесса (слабощелочная и щелочная области) происходит перестройка внутренней координационной сферы комплекса, обусловленная вхождением молекул аминов во внутреннюю сферу центрального атома с одновременным координированием анионов капроновой кислоты (соединения типа аммиакатов). Исследования электромиграции ионов в экстракте с

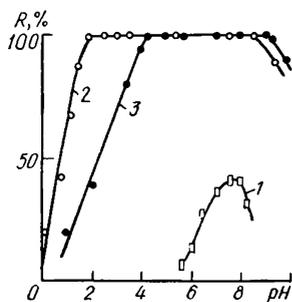


Рис. 1. Экстракция Au(III) 1 М капроновой кислотой (1) и в присутствии 0,5 М пиридина (2) и бензиламина (3).

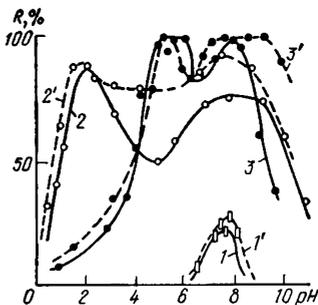


Рис. 2. Экстракция золота капроновой кислотой из 0,1 М лимоннокислых (1) и виннокислых (1') растворов в присутствии пиридина (2, 2') и бензиламина (3, 3').

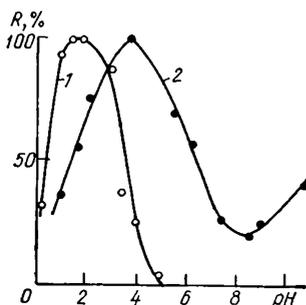


Рис. 3. Экстракция золота 0,5 М растворами пиридина (1) и бензиламина (2).

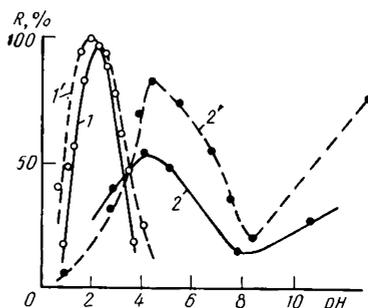


Рис. 4. Экстракция золота из 0,1 М лимоннокислых и виннокислых растворов в присутствии пиридина (1, 1') и бензиламина (2, 2'). Исходная концентрация золота $1,46 \times 10^{-4}$ г·ион/л.

бензиламином и капроновой кислотой при pH 3,85 показали, что 75 % металла перемещается к аноду, то есть в кислой среде экстрагирующийся комплекс заряжен отрицательно. При pH 8 золото полностью переходило в катодное пространство, что свидетельствует об изменении заряда комплекса, в котором молекулы бензиламина находятся во внутренней сфере. Пределы pH максимального извлечения Au (III) капроновой кислотой зависят от силы введенного основания. Так, пиридин способствует экстракции из кислых растворов, а более сильное основание — бензиламин — улучшает извлечение в более щелочной среде (см. рис. 1, кривые 2, 3).

Экспериментальным подтверждением того, что извлечение золота (III) протекает по различным механизмам, служат рис. 2 и 4, иллюстрирующие влияние оксикислот на распределение. Изотермы экстракции из растворов маскирующих лигандов характеризуются наличием двух максимумов (см. рис. 2). Первый из них, наблюдающийся в кислых растворах, хорошо совпадает с областью pH извлечения металла растворами одних лишь аминов из комплексобразующего фона (рис. 4), то есть в кислой области экстрагируются ионные ассоциаты хлораурата с протонизированным основанием. Второй максимум, появляющийся при повышении pH раствора, вероятно, обусловлен экстракцией соединений типа аммиакатов.

Металл	Введено металла, мкг	Найдено золота, мкг	Металл	Введено металла, мкг	Найдено золота, мкг
Никель	58,70 0,31	0,29±0,02 0,30±0,03	Цинк	0,25	0,29±0,02
Кобальт	58,90 0,42	0,31±0,03 0,30±0,03	Кадмий	0,18	0,29±0,02
Медь	0,20	0,30±0,02	Железо	0,30 0,45	0,29±0,02 0,30±0,02

На основании полученных данных мы разработали методики экстракционного отделения золота от ряда металлов. В интервале рН 4,2—5,2 можно количественно отделить золото от макроколичеств Ni и Co экстракцией 1 М раствором капроновой кислоты и 0,5 М бензиламином в СНCl₃. В этих условиях кобальт и никель не экстрагируются. Отделение золота от меди, цинка и кадмия основано на экстракции хлоридного комплекса Au (III) хлороформными растворами пиридина при рН 1,5—2,2, тогда как указанные металлы находятся в этих условиях в неэкстрагируемой форме. При отделении золота от железа использовали смесь капроновой кислоты и бензиламина в присутствии винной кислоты. Экстракция железа при рН 7,5—8,0 полностью маскируется. Содержание металлов в обеих фазах после разделения контролировали атомно-абсорбционным методом. Полученные данные приведены в таблице, из которой видно, что предлагаемые методики дают удовлетворительные результаты.

1. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота.— М.: Наука, 1973.— 90 с.
2. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чугалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов.— М.: Наука, 1973, с. 144—153.
3. Радиоактивационный метод определения селена, теллура и золота в природных водах / А. А. Абдулаев, Э. Б. Шарипов, У. Худайбергенов, А. С. Хасанов.— Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 2, 1971, с. 71—72.
4. Худайбергенов У., Ганиев А. Г., Каримкулов Д. Нейтроно-активационный метод определения золота в горных породах с применением хинолина.— В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 302—305.
5. Худайбергенов У., Ганиев А. Г., Каримкулов Д. Экстракционно-радиоактивационное определение золота и палладия в горных породах.— В кн.: Активационный анализ благородных металлов. Ташкент: Фан, 1970, с. 93—101.

Киевский
государственный университет

Поступила
12 октября 1982 г.

УДК 541.49:542.61:543.70:546.817

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА С БРОМИД-ИОНАМИ И МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

П. П. Киш, Я. Р. Базель, И. С. Балог

Для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств свинца наиболее часто применяют дитизон [1] и арсазен [2]. Эти методы являются довольно чувствительными, однако селективность их невысокая. Определению свинца мешают Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Bi, Sb, Sn, Co, Ni, Fe и др. Кроме того, дитизон неустойчив и легко окисляется, а необходимость применять для маскирования мешающих катионов CN⁻-ионов уменьшает практическую ценность реактива. Другие реагенты, применяемые для фотометрического определения свинца, также являются малоселективными [3].

Высокой селективностью обладают методы, основанные на экстракции и фотометрировании ионных ассоциатов, образованных ацидо-комплексами металлов с основными красителями [4, 5]. Они представ-