ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბურკაძე ზაზა

ოქროს(III)-თან როდამინ C-ს და 4-სულფობენზოლაზოროდანინის კომპლექსნაერთების შესწავლა და მათი გამოყენება ქიმიურ ანალიზში

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი

დ ი ს ე რ ტ ა ც ი ა

02.00.02 – ანალიზური ქიმია

სამეცნიერო ხელმძღვანელები:

მაცაბერიძე თამარი

ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი,
დოცენტი

თელია ნელი,
ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი,
დოცენტი

თბილისი

2006

ს ა რ ჩ ე ვ ი

შესავალი

თემის აქტუალობა. ოქრო – უნიკალური ფიზიკური და ქიმიური თვისებების მქონე საკმაოდ კარგად შესწავლილი ელემენტია. მისი მოპოვებისა და დამუშავების ისტორია დაახლოებით ექვსიათას წელს ითვლის. მიუხედავად ამისა, დღესაც აქტუალურია ოქროს გამოყოფა და განსაზღვრა ღარიბი მადნებიდან, ნიადაგებიდან, ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლებიდან, ფსკერული ნალექებიდან და სხვა ობიექტებიდან, სადაც მისი შემცველობა 10^{-4}-10^{-6}%-ია. ამ ობიექტების რთული შედგენილობიდან გამომდინარე, აუცილებელია ოქროს თანმხლები მაკრორაოდენობა ელემენტების გავლენის თავიდან აცილებისა და მიკრორაოდენობა ოქროს კონცენტრირებისა და განსაზღვრისათვის სელექტიური, მაღალმგრძნობიარე საიმედო მეთოდების ძიება.

მიუხედავად იმისა, რომ ოქროს განსაზღვრისათვის მოწოდებულია მრავალი ორგანული რეაგენტი, დღესაც აქტუალურია ახალი ორგანული რეაგენტების ანალიზური შესაძლებლობების კვლევა მგრძნობიარე, სელექტიური და საიმედო მეთოდების შემუშავების მიზნით. მეორე მხრივ, ინტერესმოკლებული არ არის ცნობილი ორგანული რეაგენტებით არსებული მეთოდების მოდიფიცირება მისი რომელიმე ანალიზური მახასიათებლის გაუმჯობესების მიზნით.

მრავალფეროვან ორგანულ ნივთიერებებს შორის როდანინის წარმოებულები და როდამინის ჯგუფის საღებავები ცნობილია, როგორც მგრძნობიარე ანალიზური რეაგენტები ძვირფასი ლითონების და მათ შორის ოქროს განსაზღვრისათვის. 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან ოქრო(III)-ის ურთიერთქმედებისა და მისი ქიმიურ ანალიზში გამოყენების შესახებ ცნობები არ არსებობს. როდამინის ჯგუფის საღებავის, როდამინ C-ს გამოყენებაზეა დამყარებული მიკრორაოდენობა ოქროს(III) განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი, რომლის

მიხედვით აუცილებელია ოქროს წინასწარი გამოყოფა მაკროკომპონენტებისაგან თანდალექვით. მეთოდი შრომატევადი და ხანგრძლივია, მიღებული შედეგები ხშირად არაგანმეორებადი. მოცემული სამუშაოს მიზანია მიკრორაოდენობა ოქროს ახალი ეფექტური მეთოდების დამუშავება როდამინ C-ს და 4-სულფობენზოლაზოროდანინის გამოყენებით რთული შედგენილობის ბუნებრივი და ტექნიკური ობიექტებისათვის.

კვლევის ობიექტები და მეთოდები. კვლევის ობიექტს წარმოადგენდა როდანინის ნაწარმი 4-სულფობენზოლაზოროდანინი და როდამინის ჯგუფის საღებავი – როდამინ C, ხოლო გამოსავალ ნივთიერებას მეტალური ოქრო (99,99%). ორგანული რეაგენტების გამხსნელად ვიყენებდით წყალს, აცეტონს, დიმეთილფორმამიდს, დიმეთილსულფოქსიდს. დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად გამოყენებული იყო ანალიზის ქიმიური (გრავიმეტრია, ტიტრიმეტრია) და ფიზიკურ-ქიმიური (ფოტომეტრია, ატომურაბსორბცია, პოტენციომეტრია, ექსტრაქცია) მეთოდები. ანალიზის შედეგების დამუშავებისათვის ვიყენებდით მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდებს.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე და პრაქტიკული ღირებულება. ანალიზური ქიმიის პრაქტიკაში პირველად არის გამოყენებული როდამინ C ოქროს განსაზღვრისათვის მისი წინასწარი კონცენტრირების გარეშე, სელექტიურობის გაზრდის მიზნით გამოყენებულია შემნიღბავი რეაგენტები, ხოლო პირველად არის დეტალურად შესწავლილი ოქრო(III)-სა და 4-სულფობენზოლაზოროდანინს შორის მიმდინარე ქიმიური რეაქციები. დადგენილია რეაქციის მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობები, გამოთვლილია სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები. მიღებულ კომპლექსში დადგენილია მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობათა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ახალი მეთოდები,

რომლებიც გამოყენებულია კვარციტებში, სილიკატურ, სულფიდურ მადნებში, სპილენძის კონცენტრატებში, წარმოების ნარჩენებში და ოქროს შენადნობებში. ოქროს განსასაზღვრავი მინიმუმი როდამინ C-ს გამოყენებით შეადგენს 0,2 მკგ/მლ-ში, ხოლო 4-სულფობენზოლაზოროდანინით 0,5 მკგ/მლ-ში.

მეცნიერული კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემების საფუძველზე როდამინ C-სა და 4-სულფობენზოლაზოროდანინის გამოყენებით შემუშავებულია ახალი მეთოდები, რომლებიც შესასრულებლად მარტივია, სწრაფია, ანალიზის შედეგები კი საიმედო; ისინი შეიძლება გამოყენებული იქნას, როგორც სამეცნიერო-კვლევით, ასევე საქარხნო ლაბორატორიებში, ხოლო 4-სულფობენზოლაზოროდანინი შეიძლება შეტანილ იქნას ოქროს განსაზღვრისათვის მოწოდებულ ორგანული რეაგენტთა ასორტიმენტის რიცხვში.

ნაშრომის მიზანი. ნაშრომის მიზანს შეადგენდა გაგვეფართოვებინა ოქროს განსაზღვრისათვის მოწოდებული ორგანული რეაგენტების რიცხვი, გაგვეუმჯობესებინა ცნობილი ორგანული რეაგენტებით არსებული მეთოდების ანალიზური მახასიათებლები, რადგან ოქრო იმ ელემენტთა რიცხვს მიეკუთვნება, რომელთა მიკრორაოდენობის განსაზღვრა სხვადასხვა საანალიზო ობიექტში მოითხოვს განსაზღვრის სპეციფიკური მეთოდების ძიებას. დასახული პრობლემიდან გამომდინარე, სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს შეადგენდა ოქრო(III)-ის ქლორიდული და ბრომიდული კომპლექსური ანიონების როდამინ C-სა და 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობების დადგენა, სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლების გამოთვლა და წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების პრაქტიკული გამოყენების შესაძლებლობების დადგენა. ამ მიზნით ხელისშემშლელი იონების გავლენის შესწავლა კომპლექსწარმოქმნაზე, მათი გავლენის აცილების გზების მოძიება და მიღებული ექსპერიმენტული

შედეგების საფუძველზე ოქროს(III)-ის განსაზღვრის ახალი მეთოდების შემუშავება.

სამუშაოს აპრობაცია ჩატარდა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ანალიზური ქიმიისა და გარემოს ქიმიის კათედრის სხდომაზე, ნაშრომის შედეგები მოხსენებულია რესპუბლიკურ კონფერენციებზე თბილისში (1998, 2000, 2002 წწ.).

პუბლიკაცია. კვლევის შედეგები ასახულია ოთხ მეცნიერულ ნაშრომში, აგრეთვე ქიმიკოსთა III და IV რესპუბლიკურ სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენციების თეზისებში.

ნაშრომის მოცულობა და სტრუქტურა. ნაშრომი შედგება შესავლის, ლიტერატურის მიმოხილვის (I თავი), ექსპერიმენტული ნაწილის (II–IV თავები), დასკვნების, გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხისაგან (რომელიც მოიცავს დასახელებას). დისერტაცია გადმოცემულია კომპიუტერზე ნაბეჭდ 115 გვერდზე, შეიცავს 20 ცხრილსა და 24 ნახაზს.

თავი I. ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1. ოქროს განსაზღვრისათვის გამოყენებული ორგანული რეაგენტები

ოქრო მიეკუთვნება იმ ელემენტთა რიცხვს, რომელიც უძველესი დროიდან კაცობრიობისათვის კარგად იყო ცნობილი. იგი ერთ-ერთი პირველი მეტალია, რომელიც ადამიანმა წარმოებაში გამოიყენა.

ბუნებაში ოქრო გვხვდება როგორც თვითნაბადი, აგრეთვე მინერალების სახით. მნიშვნელოვანი მინერალებია: კალავერიტი – $AuTe_2$, სილვინიტი – $AuAgTe_4$, კრენერიტი – $AuAgTe_2$, პეტციტი – $(Au, Ag)_2Te$. მინარევების სახით ისინი შეიცავენ სპილენძს, რკინას, ტყვიას, იშვიათად ბისმუტს, ვერცხლისწყალს, მანგანუმს, პლატინას და სხვა [1-5].

ოქრო წარმოადგენს ელექტროუარყოფით ელემენტს, რომლის ნორმალური ელექტროდული პოტენციალი Au(III)/Au (1) უდრის 1,5 ვოლტს, $[AuCl_4]^-/Au^0$ – 0,99 ვოლტს. წყალხსნარებში Au^+ კატიონი დისპროპორციონირებს მეტალური სამვალენტოვანი ოქროს წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი სუსტ მჟავა გარემოში ადვილად აღდგება სხვადასხვა აღმდგენლებით. ოქროსათვის დამახასიათებელია კომპლექსური ანიონების წარმოქმნა, კოორდინაციული რიცხვით 4 (დაჟანგულობის ხარისხი +3) და კოორდინაციული რიცხვით 2 (დაჟანგულობის ხარისხი +1). ცნობილია შემდეგი კომპლექსური ანიონები: $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_3OH]^-$, $[AuBr_4]^-$, $[AuCl_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ და სხვა.

წყალხსნარებში ოქროს ნაერთების ქიმია შესწავლილია მრავალი ავტორის მიერ. ერთვალენტოვანი და სამვალენტოვანი ოქროს კომპლექსების სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალების შედარება გვიჩვენებს, რომ მათი მდგრადობა იზრდება ლიგანდების შემდეგი რიგით [6]:

$$H_2O < NO_3^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < SCN^- < OH^- < I^- < S_2O_3^{2-} < HS^- < CN^-$$

Au(III) კომპლექსები ენერგიული დამჟანგავებია, ისინი მონაწილეობენ ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში, რის შედეგადაც Au(III) აღდგება მეტალურ ოქრომდე. მაგრამ თუ საანალიზო ხსნარში არიან იონები, რომლებიც ერთვალენტოვან ოქროსთან წარმოქმნიან მდგრად კომპლექსურ ნაერთებს, მაშინ Au(III)-ის აღდგენა ხდება Au(I)-მდე.

ორგანული რეაგენტებისა და ოქროს ურთიერთქმედებას საფუძვლად უდევს $[AuCl_4]^-$ ანიონის ურთიერთქმედება ორგანულ რეაგენტებთან განსაზღვრულ პირობებში, რომლის შედეგად წარმოიქმნება: მეტალური ოქრო, ერთვალენტიანი ოქროს კომპლექსური ნაერთები, ორგანული ნივთიერების დაჟანგვის პროდუქტები, იონური ასოციატები, შიგა კომპლესური ნაერთები [7].

მჟავა გარემოში მჟაუნმჟავა $H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$ აღადგენს Au(III)-ს, მიღებულ ნაშთს გამოწვავენ 900^0C-ზე და წონიან [8].

ასკორბინის მჟავა აღადგენს Au(III)-ს მეტალურ ოქრომდე

$$3C_6H_8O_6 + 2Au^{3+} \rightarrow 3C_6H_6O_6 + 2Au + 6H^+$$

ეს რეაქცია გამოყენებული იქნა ოქროს წონითი მეთოდით განსაზღვრისათვის [9]. ამ მეთოდით განსაზღვრას ხელს უშლის ვერცხლის იონი, რომელიც ასევე აღდგება.

იგივე რეაქცია გამოიყენება პოტენციომეტრული მეთოდით განსაზღვრისთვისაც. ოქრო(III)-ის სრულად აღდგენისას, ეკვივალენტურ წერტილში პოტენციალის მნიშვნელობა მკვეთრად ეცემა. აღნიშნული მეთოდი წარმატებით გამოიყენება პლატინისა და პალადიუმის თანაობისას ოქროს განსაზღვრისთვის [10].

მრავალი ავტორის მიერ [11] შემუშავებული იქნა ოქროს განსაზღვრის ტიტრიმეტრული მეთოდი, ინდიკატორად გამოყენებულია ორთოდიანიზიდინი, ბენზიდინი და მისი ნაწარმები.

ჰიდროქინონი გამოყენებული იქნა დიდი რაოდენობა ოქროს განსაზღვრისათვის გრავიმეტრული და პოტენციომეტრული გატიტვრის

მეთოდით. ავტორთა მიერ გამოყენებულია ჰიდროქინონის უნარი, სწრაფად აღადგინოს Au(III) 60^{0}C-ზე და შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ამპერომეტრული გატიტვრის მეთოდი ტელურის, სელენის და პალადიუმის თანაობისას. მეთოდი გამოყენებულია ოქროს განსაზღვრისათვის მადნებში და ფსკერულ ნალექებში [12].

თიოშარდოვანას გამოყენებაზეა დაფუძნებული ოქროს ამპერიმეტრული განსაზღვრის მეთოდი. ამ რეაგენტით ოქრო(III) აღდგება ოქრო(I)-მდე, რომელიც თიოშარდოვანასთან წარმოქმნის კომპლექსურ ნაერთს: $[Au(SCN_2H_4)]^+$. განსაზღვრას ხელს არ უშლის ვერცხლი(I), სპილენძი(II), ტყვია(II), რკინა(III) და სხვა [13-14].

ოქროს ფოტომეტრული განსაზღვრისათვის მოწოდებული იქნა ტეტრონი ($N_1N_1N'N'$-ტეტრამეთილ-ორთო-ტოლიდინი). მეთოდი ვარგისი აღმოჩნდა ოქროს განსაზღვრისათვის სპილენძის კონცენტრატებში [15-16].

ოქრო ფოტომეტრული მეთოდით ისაზღვრება ქლორპრომაზინით, რომელიც $[AuCl_4]^-$-თან წარმოქმნის წითელი ფერის ნაერთს [17].

n-დიმეთილამინობენზილიდენროდანინი ანალიზურ ქიმიაში გამოყენებულია სხვადასხვა ბუნებრივ და ტექნიკურ ობიექტში ოქროს განსაზღვრისათვის. მეთოდი მაღალმგრძნობიარეა, მაგრამ არასელექტიური. სელექტიურობის გაზრდის მიზნით ახდენენ ოქროს თანდალექვას, კოლექტორად გამოყენებულია ტელური. ოქრო ისაზღვრება ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით, ექსტრაგენტებად იყენებენ ქლოროფორმს, ოთხქლორიან ნახშირბადს, იზოამილის სპირტს, დიეთილის ეთერს, იზოამილაცეტატს, ბენზოლისა და ქლოროფორმის ნარევს (ბენზოლი:ქლოროფორმი=1:3). უპირატესობას ანიჭებენ იზოამილაცეტატს [18,19].

როდანინის ნაწარმებიდან შესწავლილია აგრეთვე ოქრო(III)-ის ურთიერთქმედება 4-მეთილბენზოლაზოროდანინთან. დადგენილია კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობები, გამოთვლილია სპექტროფო-

ტომეტრული მახასიათებლები და კომპლექსის შედგენილობა. შესწავლილია გარეშე იონების გავლენა [20-21].

ოქრო(III) 2-ოქსი, 3-ქლორ, 5-სულფობენზოლაზოროდანინთან (როდაზოლი XC) 3M HCl-ის არეში წარმოქმნის წითლად შეფერილ კომპლექსნაერთს, რომლის შთანთქმის მაქსიმუმი 540 ნმ ტალღის სიგრძეზე მდებარეობს. კომპლექსის მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღწევა რეაგენტის 20-ჯერადი სიჭარბისას, მორეაგირე კომპონენტების შერევიდან 30 წუთის შემდეგ და მდგრადია 3 სთ-ის განმავლობაში. დადგენილია კომპლექსის შედგენილობა: Au:R=1:2, $\overline{\varepsilon_k}=5\cdot10^4$ [22].

შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის სორბციულ-სპექტროსკოპული ექსპრეს-მეთოდი. ამ მიზნით განსასაზღვრავი ელემენტი გადაჰყავთ შეფერილ ნაერთში აზოროდანინების, თიოროდანინის, სულფონიტროფენოლ-M-ის გამოყენებით მჟავე გარემოში და ახდენენ კონცენტრირებას პოლიამიდურ მემბრანაზე, რომელზედაც სრულად სორბირდება კომპლექსი, კონცენტრირების კოეფიციენტი შეადგენს 10^3-10^4 [23].

ოქროს ფუძეზე მიღებული შენადნობებისათვის შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის კულონომეტრული მეთოდი. მეთოდი გამოყენებულია საიუველირო შენადნობებში ოქროსა და სპილენძის განსაზღვრისათვის მათი წინასწარი კონცენტრირების გარეშე [24].

$[AuCl_4]^-$ -ის უნარი წარმოქმნას სხვადასხვა ორგანულ საღებავებთან იონური ასოციატები, საფუძვლად დაედო ოქროს განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდების დამუშავებას. ამ მიზნით გამოყენებულია მეთილიისფერი [25], კრისტალიისფერი [26-28], ბრილიანტის მწვანე [27, 30-34], მალაქიტის მწვანე [1] და ა.შ.

ოქროს განსაზღვრისათვის ორგანული საღებრებიდან წარმატებით გამოიყენება როდამინები, რომლებიც ოქროსთან წარმოქმნიან იონურ ასოციატებს.

როდამინების გამოყენება დაედო საფუძვლად სხვადასხვა ობიექტში ოქროს განსაზღვრის ფოტომეტრული, ფლუორომეტრული, რადიოაქტივაციური მეთოდების დამუშავებას [36-40].

ბუთილროდამინ C-ს გამოყენებით შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ფლუორესცენტური მეთოდი [41-43], რომელიც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს 0,1-1,0 გ/ტ ოქრო მადნებში.

ავტორთა [1,94] მიერ შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ფოტომეტრული მეთოდი პირიტულ კონცენტრატებში, ნამწვებში და შლამებში როდამინ 6Ж-ს გამოყენებით.

მოწოდებულია მადნებში მაღალმგრძნობიარე მეთოდი, რომელიც დამყარებულია ხსნარში ოქროს ფლუორესცენტულ განსაზღვრაზე. წინასწარ ახდენენ ოქროს კონცენტრირებას მარილმჟავა გარემოში სორბენტ XAD-8-ით. აღმოჩენის ზღვარი $1{,}2\cdot10^{-6}$ %-ია. მეთოდი ხასიათდება კარგი განმეორებადობით, S_r=0,01-0,06 [44].

ავტორთა მიერ მოწოდებულია ოქროს განსაზღვრის მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ოქრო(III)-ის მეთილენის ლურჯთან წარმოქმნილი კომპლექსის ექსტრაქციაზე ქლოროფორმით [45].

იონური ასოციატის ტიპის ნაერთებს ოქრო წარმოქმნის ანტიპირინის ნაწარმებთანაც [1].

შემუშავებულია ოქროს ფოტომეტრული განსაზღვრის მეთოდი დიანტიპირილმეთანის გამოყენებით [46]. დამუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი დიანტიპირილმეთანის, დიანტიპირილფენილმეთანის, დიანტიპირილპროპილმეთანის გამოყენებით. ექსტრაგენტებად გამოყენებულია ბენზოლი და ქლოროფორმი [47,48].

დიანტიპირილპროპილმეთანის გამოყენებაზეა დაფუძნებული ციანიდური ხსნარებიდან ოქროს განსაზღვრის ატომურ-აბსორბციული მეთოდი. ამ მეთოდით ისაზღვრება 0,2-10 მკგ/მლ ოქრო [49-51].

ავტორთა მიერ მოწოდებულია ოქროს განსაზღვრის ატომურ-აბსორბციული მეთოდი გრაფიტული ატომიზატორის გამოყენებით. საანალიზო ხსნარში ოქრო ამიაკატური კომპლექსის სახითაა. ამ მეთოდით განსაზღვრას ხელს არ უშლის რკინა, კობალტი და ალუმინი. ეს იონები გამოილექებიან ჰიდროქსიდების სახით. ნიკელი და სპილენძი წარმოქმნიან ხსნად ამიაკატებს. ფარდობითი სტანდარტული გადახრის მნიშვნელობა 0,07-ზე ნაკლებია [52].

მადნებში და ქანებში ოქროს განსაზღვრისათვის მოწოდებულია ატომურ-აბსორბციული მეთოდი, რომელიც ემყარება ოქროს წინასწარ კონცენტრირებას პოლიმერული სორბენტების გამოყენებით და მის შემდგომ განსაზღვრას ატომურ-აბსორბციული მეთოდით. ეს მეთოდი გამოყენებულია ისეთი ნიმუშებისათვის, სადაც ოქროს შემცველობა 10^{-3}-10^{-6}-ის ზღვრებშია, S_r=0,05 [53-55].

გრავიმეტრული მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ოქროს აღდგენაზე მეტალური სახით, ხასიათდება დიდი დანაკარგებით, რაც უარყოფითად მოქმედებს ანალიზის შედეგებზე. ზოგიერთი ავტორის მიერ მოწოდებულია მეთოდები, რომლებიც დამყარებულია ოქროს მიერ ორგანულ რეაგენტებთან მცირედ ხსნადი ნაერთების წარმოქმნაზე. მეთოდის ნაკლს წარმოადგენს ის ფაქტი, რომ დალექვის დროს ადგილი აქვს ორგანული რეაგენტების თანდალექვას.

ზოგიერთი ფოტომეტრული მეთოდი ემყარება მეტალური ოქროს ზოლის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვას, რომელიც დამოკიდებულია საანლიზო ხსნარის pH-ზე. მეთოდები, რომლებიც ეფუძნება დაჟანგული ფორმის შეფერვის ინტენსივობის გაზომვას, არასრულყოფილია, რადგან მიღებული ნაერთების შეფერილობა დროში არამდგრადია.

ორგანული რეაგენტების დიდი უმრავლესობა, რომელიც ანალიზურ ქიმიაში გამოიყენება, არ არის სელექტიური, ზოგჯერ ძვირადღი-

რებული აპარატურის საჭიროების გამო ხელმიუწვდომელია და მოით-ხოვს ოქროს გამოყოფას თანმხლები ელემენტებისაგან.

უფრო მგრძნობიარე აქტივაციური მეთოდები მიუწვდომელია ანა-ლიზური ქიმიის მრავალი ლაბორატორიისათვის. ოქროს რაოდენობრი-ვი განსაზღვრისათვის გამოყენებული ორგანული რეაგენტები მოცემუ-ლია ცხრილში 1.

მიუხედავად იმისა, რომ ოქროს განსაზღვრის მრავალი მეთოდი არსებობს, დღევანდელი მოთხოვნების შესაბამისად საჭირო გახდა მიკ-რორაოდენობა ოქროს განსაზღვრის ახალი მეთოდების ძიება ღარიბ მადნებში, ნიადაგებში, ბუნებრივ და ჩამდინარე წყლებში და სხვა ობიექტებში მისი განსაზღვრისათვის, სადაც იგი 10^{-4}-10^{-6} %-ია.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა მიკრორაოდენობა ოქროს განსაზღვრის ახალი მეთოდების შემუშავება რთული ბუნებრივი ობიექ-ტებისათვის ორგანული რეაგენტების, კერძოდ როდამინის ჯგუფის სა-ღებავების და როდანინის ნაწარმების გამოყენებით.

ცხრილი 1

ოქროს რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოყენებული ორგანული რეაგენტები

რეაქტივი	მეთოდი	ლიტერა-ტურა
1	2	3
ამინობენზოლარსონის მჟავა	ფოტომეტრული	[56]
ასკორბინის მჟავა	გრავიმეტრული	[9]
„—————"	პოტენციომეტრული	[10]
ბენზიდინი	ამპერომეტრული	[57]
ბრილიანტის მწვანე	ფოტომეტრული	[27, 30-34]
ბუთილ-როდამინ C	ფლუორესცენტული	[41,43]
მარილმჟავა ჰიდრაზინი	გრავიმეტრული	[58]
გოგირდმჟავა ჰიდრაზინი	პოტენციომეტრული	[58]
ჰიდროქინონი	„—————"	[13]
„—————"	ამპერომეტრული	[13]
„—————"	ტიტრიმეტრული	[59]
დიანტიპირილმეთანი	სპექტროფოტომეტრული	[60]
დიანტიპირილპროპილმეთანი	„—————"	[46,61]
დიმერკაპტოთიოპირონი	ამპერომეტრული	[62]
n-დიმეთილამინობენზილიდენროდანინი	ფოტომეტრული	[18,19]
4-მეთილბენზოლაზოროდანინი	„—————"	[20-21]
2-ოქსი, 3-ქლორ, 5-სულფობენზოლაზორო-დანინი (როდაზოლ XC)	„—————"	[22]
5-(2-ჰიდროქსი-5-ნიტროფენილაზო)როდანი-ნი	სპექტროფოტომეტრული	[116]
2,2'-დიპირიდილკეტოქსიმი	ფოტომეტრული	[63]
დითიზონი	„—————"	[64]
„—————"	„—————"	[66]

ცხრილი 1 (გაგრძელება)

1	2	3
დითიზონი	ფოტომეტრული	[65]
დიფენილკარბაზიდი	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	[67]
კალიუმის დიეთანოლდითიოკარბამინატი	ამპერომეტრული	[68]
ნატრიუმის დიეთილდითიოკარბამინატი	„—————“	[69]
კრისტალიისფერი	ფოტომეტრული	[26,28]
M-(მერკაპტოაცეტამიდო)-ფენოლი	გრავიმეტრული	[70]
2-მერკაპტოძმარმჟავა	„—————“	[71]
8-მერკაპტოქინონი	„—————“	[72]
„—————“	ტიტრიმეტრული	[85]
3-მეთილ 4-ვანილიდინიზოქსაზოლონ-5	ფოტომეტრული	[73]
მეთილიისფერი	„—————“	[25]
მეთილენის ლურჯი	„—————“	[45]
მონობენზილი	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	[30,74]
N_1N'-დი(2-ნაფტილ)-n-(ფენილენდიამინი	გრავიმეტრული	[75]
ნიტრონი	„—————“	[76]
პიკრამინის მჟავა	სპექტროფოტომეტრული	[77]
პირიდილ-2-ალდოქსიმი	ფოტომეტრული	[35,78]
პოლიეთილენგლიკოლი	„—————“	[84]
„—————“	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	[79,80]
როდამინ C (B)	ფოტომეტრული	[36-40]
„—————“	ფლუორესცენტული	[38,39]
„—————“	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	[37]
როდამინ 6Ж	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	[94]

ცხრილი 1 (გაგრძელება)

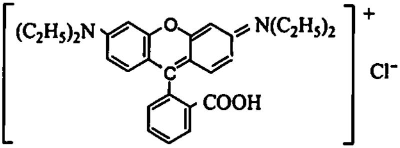
1	2	3
ტეტრაბუთილამონიუმი	სპექტროფოტომეტრული	[81]
ტეტრაფენილარსონიუმის ქლორიდი	„————————"	[82]
N_1N_1N' N'-ტეტრამეთილ-O-ტოლიდინი	ფოტომეტრული	[15,16]
თიოშარდოვანა	ამპერმეტრული	[13,14,83]
თიოსალიცილის მჟავა	„————————"	[86]
თიოგლიკოლის მჟავა	გრავიმეტრული	[35]
ფენილ-α-პირიდილკეტოქსიმი	სპექტროფოტომეტრული	[88]
ორთოფენილენდიამინი	„————————"	[89]
ფენოლი	ფოტომეტრული	[90]
ფუქსინი	„————————"	[91]
ქლორპრომაზინი (ამინაზინი)	„————————"	[17]
ქრომპირაზოლ I	ექსტრაქციულ-ფოტომეტ-რული	[92,93]
მჟაუნმჟავა	გრავიმეტრული	[8]

1.2. როდამინის ჯგუფის საღებავები და მათი ზოგადი დახასიათება

ამ ჯგუფის საღებავებს მიეკუთვნება როდამინ C (B), როდამინ 6Ж, როდამინ 3B, როდამინ C (B), ბუთილროდამინ C.

როდამინ C (B) – $C_{28}H_{13}N_2O_3C$, M_1=479,03.

ტეტრაეთილდიამინო-ორთო-კარბოქსიფენილ-ქსანტენილქლორიდი

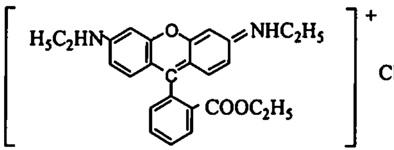


მწვანე ფერის კრისტალური ნივთიერებაა (ფხვნილი მოწითალო-იისფერია), იხსნება წყალში 0,78 გ/100 მლ (26^0C), ეთილის სპირტში 1,47 გ/100 მლ. არ იხსნება ბენზოლში და ტოლუოლში, ხოლო მცირედ ხსნადია მჟავეებსა და ტუტეებში. მის ხსნარებს გააჩნიათ ფლუორესცენ-ციის უნარი. წყალში არსებობს R^0 (უფერული ლაქტონური ფორმით), R^{+-}, RH^+, RH_2^{2+}, H_3^{3+} ფორმებით. pH 3-13-ის ზღვრებში იგი უფერულია, ექს-ტრაგირდება ბენზოლით, ტოლუოლით, ქსილოლით, ქლოროფორმით. ექსტრაქტზე ეთილის სპირტის დამატებით სოლვატის წარმოქმნის გამო ჩნდება შეფერილობა. pH 4-5-ის ზღვრებში რეაგენტის ხსნარები დიმე-რიზდება. დიმერიზაციის კონსტანტა $K_{დიმ}=1,75\cdot10^3$, მონომერის ხსნარე-ბის შთანთქმის მაქსიმუმი $\lambda_{მაქს.}$=555 ნმ, ხოლო დიმერის $\lambda_{მაქს.}$=525 ნმ. რეაგენტის გასუფთავებას ახდენენ ეთანოლში გადაკრისტალებით. ეს რეაგენტი გამოყენებული არის გალიუმის განსაზღვრისათვის. ამ რეა-გენტის გამოყენებით ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით ისაზ-ღვრება გალიუმი მთის ქანებში, მინერალებში, ბოქსიტებში, მეტალებში (ტყვია, თუთია, ვოლფრამი). ფლუორიმეტრული მეთოდით საზღვრავენ

გალიუმს რკინა-მანგანუმის კონცენტრატებში. იგი გამოყენებულია აგრეთვე ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით კალას, კადმიუმის, თუთიის, თალიუმის, ინდიუმის, სტიბიუმის, ოქროს განსაზღვრისათვის მთის ქანებში. ექსტრაქციულ-ფლუორიმეტრული მეთოდით საზღვრავენ რენიუმს სპილენძ-მოლიბდენის მადნებში.

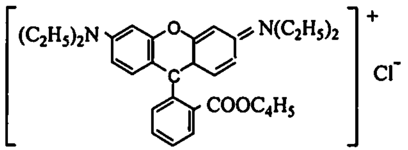
როდამინ 6Ж – $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$, M_r=450,97.

დიეთილამინო-ორთო-კარბოქსიფენილქსანტენილქლორიდი



როდამინ 6Ж წარმოადგენს წითელი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას (ზოგჯერ მოყავისფრო-ყვითელია), რომელიც იხსნება წყალში, ეთილის სპირტში. ხსნარები ფლუორესცენცირდება. მისი მონომერის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს $\lambda_{\text{მაქს.}}$=531 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ხოლო დიმერის ხსნარის $\lambda_{\text{მაქს.}}$=501 ნმ. დიმერიზაციის კონსტანტა $K_{\text{დიმ}}=2{,}3\cdot10^3$ (pH=4-5,3). პროტონიზაციის კონსტანტა K_{RH^+}=0,08. რეაგენტის გასუფთავებას ახდენენ გადაკრისტალებით ეთანოლში. იგი გამოყენებულია ექსტრაქციულ-ფლუორიმეტრული მეთოდით რენიუმის განსაზღვრისათვის სპილენძ-მოლიბდენის მადნებში, ტელურის განსაზღვრისათვის ჩამდინარე წყლებში, ვერცხლისწყლის, ინდიუმის განსაზღვრისათვის ნახევარგამტარებში.

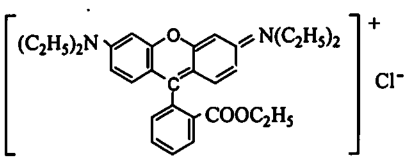
ბუთილროდამინ С – $C_{32}H_{39}N_2O_3Cl$, M_r=539,12.



ბუთილროდამინ C მუქი-ყოლოსფერი (მუქი წაბლისფერი) კრისტალებია, იგი იხსნება წყალში, აცეტონში, ეთილის სპირტში, მჟავებში. არ იხსნება ბენზოლში, ტოლუოლში, ქლოროფორმში, ეთერებში. დიმერის წყალხსნარის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 528 ნმ-ზე, მონომერის $\lambda_{\text{მაქს.}}$=559 ნმ. დიმერიზაციის კონსტანტა $K_{\text{დიმ}}=1{,}59\cdot10^3$.

ბუთილროდამინ C-ს იყენებენ ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული და ფლუორიმეტრული მეთოდებით რენიუმის და ვერცხლის განსაზღვრისათვის.

ცნობილია აგრეთვე როდამინ 3B, რომელიც ქიმიურ ანალიზში იშვიათად გამოიყენება.

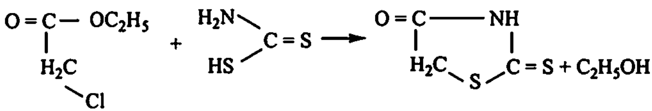


ამრიგად, ამ ჯგუფის საღებავებიდან მეტალთა განსაზღვრისათვის ყველაზე ხშირად იყენებენ როდამინ C(B)-ს, როდამინ 6Ж-ს, ბუთილროდამინ C-ს. ეს რეაგენტები წყალხსნარებში წარმოქმნიან მძიმე ორგანულ კათიონებს, რომლებიც მეტალთა კომპლექსურ ანიონებთან – $H[SbCl_6]$, $H[SbI_4]$, $H[AuCl_4]$, $H[AuBr_4]$, $H[TlBr_4]$ – წარმოქმნიან შეფერილ იონურ ასოციატებს (ლაქებს) [1, 94-96].

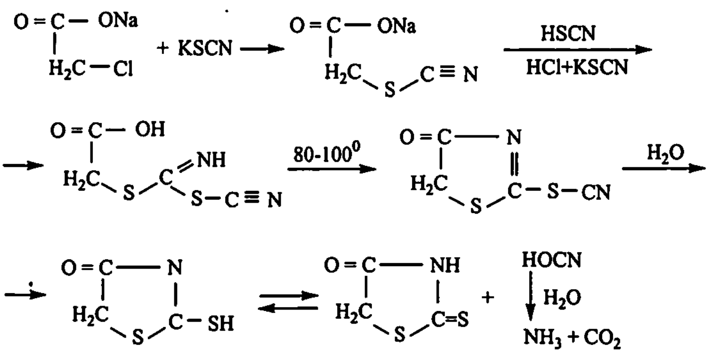
ჩვენ შემდგომი კვლევისათვის გამოყენეთ როდამინ C(B).

1.3. როდანინის ნაწარმების მიღება და თვისებები

როდანინის სინთეზი პირველად 1877 წელს განახორციელა ნენცკიმ, ხოლო მოგვიანებით მიოლატიმ როდანინი მიიღო შემდეგი რეაქციის მიხედვით [97-99]:



როდანინის გამოსავლიანობა შეადგენდა 10-15%-ს და მიღებული პროდუქტი საჭიროებდა გასუფთავებას. როდანინის მიღების უფრო ეფექტური ხერხი შემუშავებული იქნა ბარიანოვის მიერ, სადაც როდანინის გამოსავლიანობა 50%-ს აღემატებოდა:

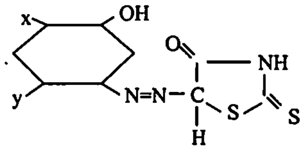


როდანინის მიღების სქემა მდგომარეობს შემდეგში: 19 გ (0,02 M) ერთქლორიან ძმარმჟავას ხსნარიდან 40 მლ წყალში ანეიტრალებენ,

მყარი ნატრიუმის ან კალიუმის კარბონატით, შემდეგ უმატებენ 46,0 გ (0,06 M) ამონიუმის როდანიდს (ან 49,0 გ ნატრიუმის როდანიდს) და ხსნარს აცხელებენ ~60-70^0-მდე 2-4 წუთის განმავლობაში, შემდეგ სწრაფად უმატებენ 90,0 მლ HCl (1:1) და აცხელებენ 80^{0}C-მდე, ხსნარი შეიფერება ყვითლად და ცხელ ხსნარში დაიწყება როდანინის გამოკრისტალება, გაციების შემდეგ ხსნარ-ნალექს ფილტრავენ. სუფთა პროდუქტის მისაღებად, მიღებულ პრეპარატს აკრისტალებენ.

როდანინისა და ორთოამინოფენოლების ურთიერთქმედებით მიიღება როდანინის წარმოებულები. მათი სინთეზი განხორციელდა მოსკოვის მინერალოგიის, გეოლოგიის და პეტროგრაფიის ინსტიტუტში, მეცნიერების ნ. ბასარგინის და ი. როზოვსკის მიერ [22].

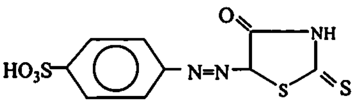
როდანინისა და ორთოამინოფენოლების საფუძველზე მიღებული ნაწარმები – ბენზოლაზოროდანინები გამოისახება ზოგადი ფორმულით:



სადაც $x = H, SO_3H, NO_2$

$y = H, Cl, NO_2, SO_3H$

ჩვენს მიერ კვლევისათვის შერჩეულია რეაგენტი – 4-სულფობენზილაზოროდანინი



როდანინის ნაწარმები ყვითელი, იისფერი ან წითელი ფერის ფხვნილებია, მათ შეფერილობას განსაზღვრავს ბენზოლის ბირთვში ჩამნაცვლებლების ბუნება. რეაგენტები იხსნება ეთანოლში, აცეტონში, დიოქსანში, დიმეთილფორმამიდში, წყალ-აცეტონის ან წყალ-ეთანოლის ნარევში. რეაგენტთთა ხსნარები მდგრადია რამდენიმე დღის განმავლობაში. მშრალ მდგომარეობაში ისინი უცვლელია დიდი ხნის განმავლობაში [99-101].

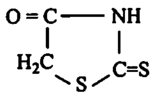
რეაგენტთა ხსნარები მკვეთრად იცვლიან შეფერილობას გარემოს pH-ის მიხედვით. შეფერილობის განსაკუთრებით მკვეთრ ცვლილებას განიცდის –OH ჯგუფის შემცველი რეაგენტები. კერძოდ, გამოყოფენ რამდენიმე შეფერილ ფორმას: ღია წითელი (კონც. H_2SO_4-ში) ყვითელი (pH=1-4), ვარდისფერი (pH=4-8), წითელი და იისფერი (pH>11).

ის რეაგენტები, რომლებიც არ შეიცავენ –OH ჯგუფს, შეფერილობას იცვლიან მოყვითალოდან (მჟავა და ნეიტრალური გარემო) ვარდისფერში (ტუტე ხსნარები) და წითელში (ძლიერ ტუტე ხსნარები) [102].

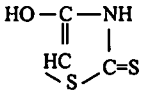
როდანინის საფუძველზე სინთეზირებული აზოტშემცველი ნაერთები შეიცავენ ისეთ ფუნქციონალურ ანალიზურ ჯგუფებს, როგორც კარბონილის $>$C=O, თიოკარბონილის $>$C=S და იმინო $>$NH ჯგუფი. ბენზოლაზოროდანინებში ფენოლის ბირთვის ჰიდროქსილურ ჯგუფს უნარი აქვს დეპროტონირების, ხოლო $>$C=O, $>$C=S და – S – ჯგუფებს პროტონიზაციის.

პოტენციომეტრული გატიტვრით და სპექტროფოტომეტრული მეთოდებით შესწავლილია რეაგენტების მჟაურ-ფუძური თვისებები.

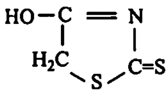
როდანინი, რომლის საფუძველზეც სინთეზირებულია ბენზოლ-აზოროდანინები, გარემოს მიხედვით განიცდის ტაუტომერულ გარდაქმნას [103-105]. ეს ფორმები მარტივად ასე შეიძლება გამოისახოს:



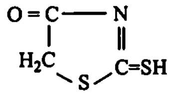
(I)



(II)



(III)



(IV)

როდანინის არაორგანულ იონებთან ურთიერთქმედების შესახებ სხვადასხვა აზრი არსებობს [105, 106]. ფაიგლის აზრით, ყველაზე უფრო სავარაუდოა მეტალის იონის ურთიერთქმედება I ტაუტომერულ ფორმასთან. როდანინის საფუძველზე სინთეზირებული ნაწარმები გარემოს pH-ზე დამოკიდებულებით, არსებობენ ასევე სხვადასხვა ტაუტომერული ფორმით [19, 107-110]. კონცენტრირებულ გოგირდმჟავა გარემოში დომინირებს ქინონჰიდრაზინული ფორმა, $\lambda_{მაქს.}$=490 ნმ. ასეთ გარემოში რეაგენტთა ხსნარებს აქვთ ერთი შთანთქმის მაქსიმუმი, რაც იმის დამადასტურებელია, რომ რეაგენტი არსებობს ერთი ფორმით; pH=0-3,5 არეში არსებობს მოლეკულური ფორმა, $\lambda_{მაქს.}$=490 ნმ, ხოლო pH=3-9,5 არეში დომინირებს ენოლური ფორმა. ძლიერ მჟავა გარემოში ადგილი აქვს იმ ჯგუფების პროტონიზაციას, რომელთაც აქვთ თავისუფალი ელექტრონული წყვილი

$$-\ddot{N}=\ddot{N}-,\quad C=\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}},\ =C=\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}},\quad H\ddot{N}=,\ =\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$$

ვარაუდობენ, რომ =C=S და –NH ჯგუფები პროტონიზირდება პირველ რიგში, რადგან მათ აქვთ უფრო მოძრავი ელექტრონები. =C=O ბმის ენერგია ტოლია 152 კკალ/მოლი. =C–S – 103 კკალ/მოლი და =N– კი 132 კკალ/მოლი.

თავი II. ექსპერიმენტული ნაწილი
რეაგენტები, ხსნარები, აპარატურა და კვლევის მეთოდები
2.1. ოქროს სტანდარტული ხსნარის მომზადება

0,1000 გ ოქროს მავთულს (99,99%) ქიმიურ ჭიქაში ვხსნიდით 4,0 მლ სამეფო არაყში ($3HCl+1HNO_3$), ვაშრობდით ფრთხილად სველ ნაშთამდე, ვუმატებდით 2,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვაშრობდით მცირე მოცულობამდე, გადაგვქონდა 100,0 მლ-იან გამზომ კოლბაში და ვავსებდით გამოხდილი წყლით ჭდემდე. მიღებული ხსნარის ტიტრი შეადგენს T_{Au}=1 მგ/მლ. საჭირო კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარებს ვამზადებდით ძირითადი ხსნარის განზავებით [95, 108].

2.2. რეაგენტების სამუშაო ხსნარის მომზადება

ა) როდამინ C „ქ.ს“ 0,04 გ წონაკს ვხსნიდით 1N მარილმჟავაში და იმავე მჟავით ვავსებდით 100,0 მლ-მდე.

ბ) 4-სულფობენზოლაზოროდანინი „ქ.ს“ 0,03 გ წონაკს ვხსნიდით 5,0 მლ დიმეთილფორმამიდში, გადაგვქონდა 100,0 მლ-იან საზომ კოლბაში და ვავსებდით ჭდემდე გამოხდილი წყლით.

2.3. აპარატურა

შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე.

რეაგენტებისა და კომპლექსნაერთთა შთანთქმის სპექტრებს ვიღებდით სპექტროფოტომეტრ Spekol-11-ზე.

წყალბადიონთა კონცენტრაციის შესამოწმებლად ვიყენებდით pH-მეტრს – pH-673 M.

ატომურ-აბსორბციომეტრი „Perkin-Elmer-603“.

2.4. კვლევის მეთოდები

2.4.1. კომპლექსების შედგენილობის დადგენა

ოქროს(III) როდამინ C-თან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობის დასადგენად ვიყენებდით იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობისა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებს.

იზომოლური სერიების მეთოდის გამოყენებისას ამზადებენ ხსნარების სერიას A და B კომპონენტების მუდმივი ჯამური კონცენტრაციის (C_A+C_B=const) და სხვადასხვა თანაფარდობით $\frac{C_A}{C_B}$. შემდეგ ზომავენ ცალკეული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს, რომელიც წარმოქმნილი კომპლექსის კონცენტრაციის პროპორციულია.

მოლურ თანაფარდობის მეთოდით სარგებლობისას ამზადებენ ხსნარების სერიას, რომელშიც ერთ-ერთი კომპონენტი მუდმივია, ხოლო მეორე – ცვლადი, ზომავენ მათ ოპტიკურ სიმკვრივეს და ოპტიკური სიმკვრივის $\frac{C_A}{C_B}$-თან დამოკიდებულების გრაფიკს აგებენ C_A მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში.

წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდის გამოყენებისას ამზადებენ ხსნარების სერიას, სადაც მეტალის კონცენტრაცია მუდმივია, მაგრამ იცვლება რეაგენტის კონცენტრაცია, შემდეგ ზომავენ ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს და გამოთვლიან $\lg\frac{A}{A_{მაქს}-A}$-ს და lg[HR], სადაც A არის ოპტიკური სიმკვრივე ლიგანდის ცვლადი კონცენტრაციის პირობებში, $A_{მაქს.}$– მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე. $\lg\frac{A}{A_{მაქს}-A}$-სა და lg[HR]-ს შორის დამოკიდებულების მრუდის დახრის კუთხის ტანგენსი შეესაბამება სტექიომეტრულ თანაფარდობას – tgα=n [111-115].

2.4.2. კომპლექსწარმოქმნისას გამოძევებული პროტონების რიცხვის (n) გამოთვლა

კომპლექსწარმოქმნის რეაქციების ქიმიზმის გასარკვევად ზოგიერთ შემთხვევაში საჭიროა გამოძევებული პროტონების რიცხვის (n) დადგენა. არსებობს მისი დადგენის სხვადასხვა მეთოდი [111].

ასტახოვას მეთოდით გამოძევებული პროტონების რიცხვის დასადგენად ვამზადებდით მორეაგირე კომპონენტების ერთნაირ მოლურ ხსნარებს, მაგრამ განსხვავებული pH-ის მნიშვნელობით. შემდეგ ვზომავდით მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეებს – A_x და A_R, მიღებული მონაცემებით ვაგებდით საკალიბრო გრაფიკს კოორდინატებში $\lg\frac{A_x - A_R}{(A_{ოპტ} - A_x)^2}$-სა და pH-ს შორის, სადაც $A_{ოპტ.}$ – ოპტიმალურ pH-ზე გაზომილი ოპტიკური სიმკვრივეა. მიღებულ მრუდზე დახრის კუთხის ტანგენსი (tgα) შეესაბამება n-ის მნიშვნელობას.

2.4.3. ოქროს განსაზღვრის მეთოდიკები

ა) ვიღებდით ოქროს სტანდარტული ხსნარიდან 2-10 მკგ-ს, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ III, 5,0 მლ 30%-იან NH_4Cl-ს, ხსნარის მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, შემდეგ ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვანჯღრევდით 1 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ წყალფაზას ვაცილებდით, ორგანული ფაზა გადაგვქონდა მშრალ თავდახურულ სინჯარებში. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე λ=540 ნმ, l=1 სმ [119].

ბ) ვიღებდით 10-50 მკგ ოქროს შემცველ ხსნარს ვუმატებდით 1,0 მლ 1N მარილმჟავას, 1,0 მლ 0,03%-იან 4-სულფობენზოლაზოროდანინს ვავსებდით გამოხდილი წყლით 10,0 მლ-მდე. ვაყოვნებდით 15 წუთს და ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე λ=490 ნმ, *l*=2 სმ [121].

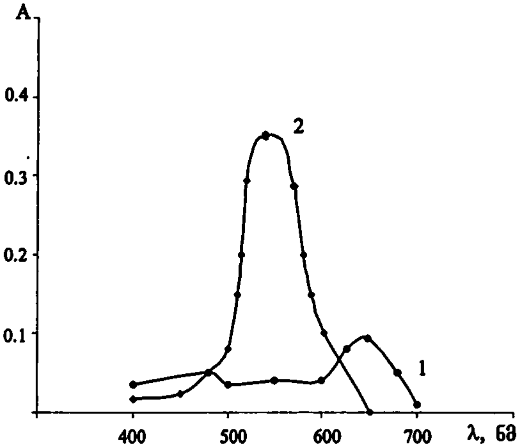
თავი III. ოქროს ჰალოგენიდური კომპლექსური ანიონების ურთიერთქმედება როდამინ C-თან

ნაშრომის წინამდებარე თავში მოცემულია ოქრო(III)-ის ჰალოგენიდური კომპლექსების როდამინ C-თან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები, კომპლექსწარმოქმნაზე მოქმედი ფაქტორები, გამოთვლილია მიღებული შეფერილი ნაერთების სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები. დადგენილია წარმოქმნილი კომპლექსების შედგენილობა [119, 120].

3.1. ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის ურთიერთქმედება როდამინ C-თან

ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონი როდამინ C-თან ძლიერ მჟავა გარემოში (pH=0,5-1,0) წარმოქმნის წითლად შეფერილ ნაერთს, რომელიც ექსტრაგირდება ბენზოლით. ექსტრაქტი იისფერია, მისი შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს λ=540 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ხოლო რეაგენტის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 640 ნმ ტალღის სიგრძეზე (3.1.1)

კომპლექსწარმოქმნის ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შევისწავლეთ ოქროს(III) ქლორიდული კომპლექსური ანიონის და როდამინ C-ს ურთიერთქმედებაზე სხვადასხვა ფაქტორის: ოქროს კონცენტრაციის, როდამინ C-ს კონცენტრაციის, მჟავიანობის, ქლორიდ-იონების კონცენტრაციის, ორგანული გამხსნელების, წყლისა და ორგანული ფაზების თანაფარდობის, დროის, კატიონებისა და ანიონების გავლენა კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაზე.

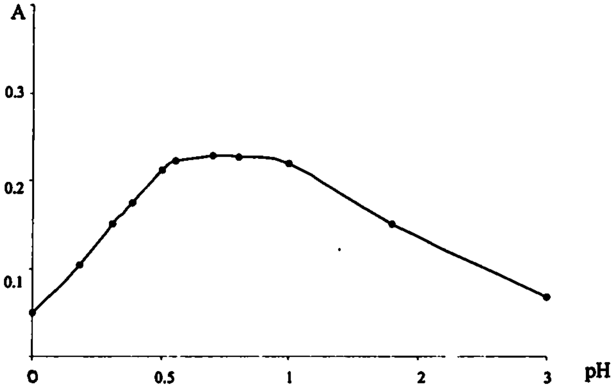


ნახ. 3.1. ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი კომპლექსის შთანთქმის სპექტრი

1. რეაგენტი; 2. კომპლექსი

3.1.1. pH-ის გავლენა ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე.

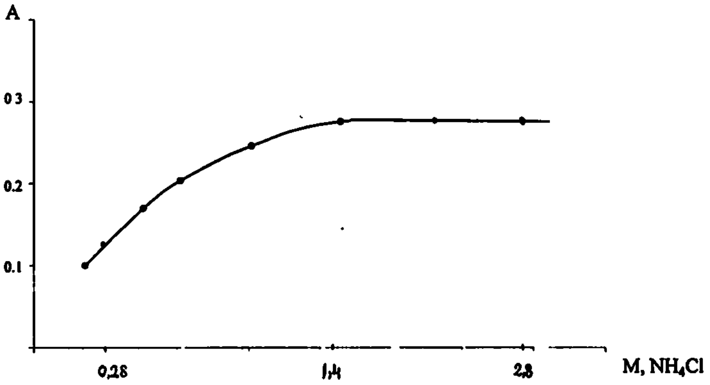
წყალბადიონთა კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე შევისწავლეთ pH-ის ფართო ზღვრებში. ექსპერიმენტს ვატარებდით შემდეგი სქემით: ქიმიურ ჭიქებში ვიღებდით ოქროს სტანდარტულ ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 6 მკგ ოქროს, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ(III)-ს, 5,0 მლ 30%-იან NH_4Cl-ს, ხსნარის მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით. ხსნარის მჟავიანობას ვცვლიდით მარილმჟავასა (1:1) და ამონიუმის ტუტის (1:1) გამოყენებით, და მის მნიშვნელობას ვზომავდით pH-მეტრის საშუალებით. ხსნარი გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს, ექსტრაქციას ვახდენდით ერთი წუთის განმავლობაში. ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, *l*=1 სმ. ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ ოქროს განსაზღვრისათვის ოპტიმალურია pH=0,5-1,0 (ნახ. 3.1.1) ხოლო უფრო მაღალ და დაბალ pH-ის მნიშვნელობებზე შეფერვის ინტენსივობა შემცირებულია.



ნახ. 3.1.1. pH-ის გავლენა ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე [Au]=1,5·10^{-6}M; [R]=4,1·10^{-5}M; КФК-2; λ=540 ნმ; *l*=1 სმ.

3.1.2. ქლორიდ-იონების კონცენტრაციის გავლენა

ქლორიდ-იონების კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით გამყოფ ძაბრში ვიღებდით ოქროს შემცველ ხსნარს, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ(III)-ს, NH_4Cl-ის 30%-იანი ხსნარის სხვადასხვა რაოდენობას, 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს. ვანჯღრევდით 1 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, l=1 სმ. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (ნახ. 3.1.2) კომპლექსწარმოქმნისათვის ოპტიმალურია NH_4Cl-ის 5,6 M ხსნარის 5,0 მლ.

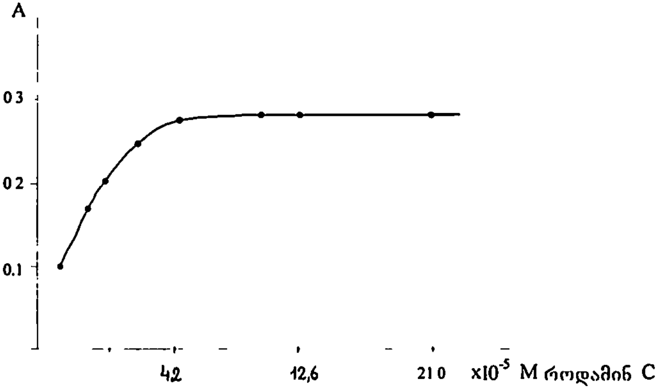


ნახ. 3.1.2. ქლორიდ-იონების გავლენა ოქრო(III)-ის ქლორიდულ კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე

$[Au]=2\cdot10^{-6}M$; $[R]=4,17\cdot10^{-5}M$; $\lambda=540$ ნმ; $l=1$ სმ.

3.1.3. როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენა

კომპლექსწარმოქმნაზე როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით, რეაგენტის კონცენტრაციას ვცვლიდით, ოქროს კონცენტრაცია კი მუდმივი რჩებოდა. რეაგენტის კონცენტრაციის გაზრდით კომპლექსის ექსტრაქტის ოპტიკური სიმკვრივე თავდაპირველად იზრდება, შემდეგ რჩება მუდმივი. ექსტრაქციის შეფერვის ინტენსივობა მაქსიმალურია, როცა რეაგენტის კონცენტრაცია შეადგენს $4.17 \cdot 10^{-5}$M-ს, რაც შეესაბამება რეაგენტის 15 ჯერად სიჭარბეს (ნახ. 3.1.3).



ნახ. 3.1.3. როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენა იონური ასოციატის ექსტრაქციაზე

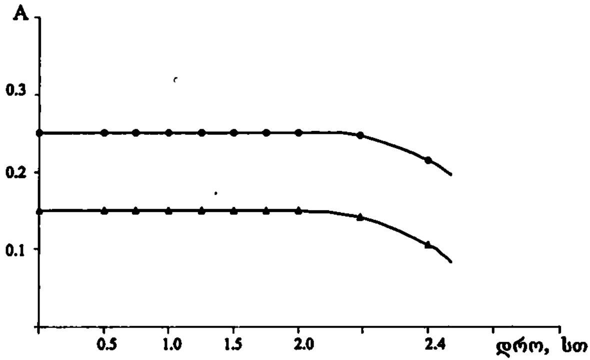
$[Au]=2\cdot10^{-6}M$; $[R]=8,4\cdot10^{-4}M$

3.1.4. დროის გავლენა

ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსი როდამინ C-თან წარმოიქმნება რეაგენტების შერევიდან მყისიერად და მდგრადია 2 სთ-ის განმავლობაში (ნახ. 3.1.4)

3.1.5. ორგანული გამხსნელების გავლენა

ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქცია შევისწავლეთ სხვადასხვა ორგანული გამხსნელებით: ბენზოლი, ტოლუოლი, ქლოროფორმი, ოთხქლორიანი ნახშირბადი, იზოამილის სპირტი, დიეთილის ეთერი. როგორც ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, საუკეთესო ექსტრაგენტები აღმოჩნდა ბენზოლი და ტოლუოლი.

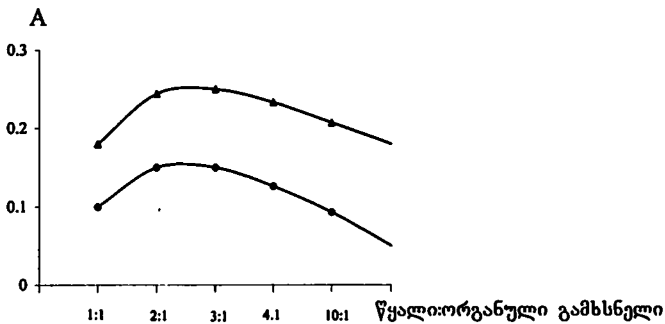


ნახ. 3.1.4. დროის გავლენა ოქრო(III)-ის როდამინ C-თან წარმოქმნილი კომპლექსის ოპტიკურ სიმკვრივეზე

1. [Au]=1,01·10^{-6}M; 2. [Au]=2,0·10^{-6}M; λ=540 ნმ; *l*=1 სმ.

3.1.6. წყლისა და ორგანული ფაზების თანაფარდობის გავლენა

წყლისა და ორგანული ფაზების თანაფარდობის გავლენის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ოპტიმალურია წყლისა და ორგანული გამხსნელების შემდეგი მოცულობითი თანაფარდობა – 2:1 ან 3:1. წყალფაზის მოცულობის შემდგომი გაზრდით ექსტრაქციის შეფერვის ინტენსიობა მცირდება (ნახ. 3.1.5).



ნახ. 3.1.5. წყლისა და ორგანული ფაზის თანაფარდობის გავლენა ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი იონური ასოციატის შეფერვის ინტენსივობაზე

1. [Au]=1,01·10^{-6}M; 2. [Au]=2,0·10^{-6}M; λ=540 ნმ; *l*=1 სმ.

3.1.7. კატიონებისა და ანიონების გავლენა კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაზე

კატიონებისა და ანიონების გავლენის შესწავლამ კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაზე გვიჩვენა, რომ ოქრო(III)-ის განსაზღვრისას როდამინ C-ს გამოყენებით ხელს არ უშლის ვერცხლი(I), პლატინა(II), პალადიუმი(II), ნიკელი(II), კობალტი(II), ტყვია(II). ეს ის ელემენტებია, რომლებიც შეიძლება თან ახლდეს ოქროს ბუნებრივ ობიექტებში. როგორც გამოკვლევებმა გვიჩვენა, ოქროს განსაზღვრას როდამინ C-ს გამოყენებით ხელს უშლის კატიონები: სპილენძი(II), კადმიუმი(II), კალა(II), რკინა(III), გალიუმი(III), თალიუმი, სტიბიუმი(III), ბისმუტი(III) (ცხრილი 2,3), ხოლო ანიონებიდან თიოსულფატ-, როდანიდ- და ნიტრატ-იონები.

ხელისშემშლელი იონების გავლენის შესამცირებლად გამოვიყენეთ სხვადასხვა მეთოდი: თანდალექვა, ექსტრაქცია, იონგაცვლითი ქრომატოგრაფია, შენიღბვა. მათ შორის საუკეთესო აღმოჩნდა შენიღბვის და ექსტრაქციის ერთობლივი გამოყენება. შემნიღბავ რეაგენტებად ვიყენებდით ფოსფორმჟავას, NaF-ს, კომპლექსონ III-ს ასკორბინის, ღვინის, ლიმონის მჟავებს [118]. ექსპერიმეტმა გვიჩვენა, რომ საუკეთესო შემნიღბავია ფოსფორმჟავა და კომპლექსონ III. მათი გამოყენებით ხელისშემშლელი იონების გავლენა მინიმუმამდე მცირდება. როგორც ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რკინა(III) ოქროს განსაზღვრას ნებისმიერი თანაფარდობით უშლის ხელს, იგი როდამინ C-თან იძლევა წითლად შეფერილ ნაერთს მსგავსად ოქროს კომპლექსური იონებისა, ფოსფორმჟავას დამატების შემდეგ რკინა როდამინ C-თან კომპლექსს არ წარმოქმნის, რადგან რკინა(III) ფოსფორმჟავასთან წარმოქმნის უფერულ კომპლექსურ ნაერთს, რომელიც ჩვენი ვარაუდით უფრო მდგრადია, ვიდრე რკინის როდამინ C-თან წარმოქმნილი კომპლექსი

(ნახ. 3.1.6). კომპლექსონ III-ის დამატებით შემცირდა შემდეგი კატიონების გავლენა: სპილენძი (II), გალიუმი(III), თალიუმი(III), სტიბიუმი(III), ბისმუტი(III), მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების საფუძველზე დადგენილია ფოსფორმჟავასა და კომპლექსონ III-ის ოპტიმალური რაოდენობები. ფოსფორმჟავასათვის 1,1-1,8 M, ხოლო კომპლექსონ III-სთვის – 0,03-0,04 M.

ცხრილი 2

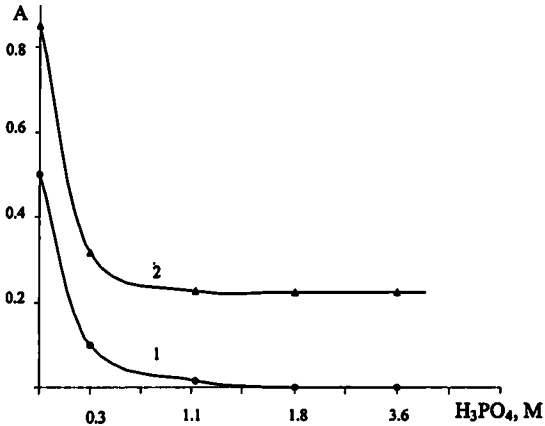
გარეშე იონების გავლენა ოქრო(III)-ის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგებზე (აღებულია 10 მკგ Au)

კატიონები, მგ		მიღებულია Au, მკგ	
		შემნიღბავი რეაგენტების გარეშე	შემნიღბავი რეაგენტების თანაობისას
Cu^{2+}	1:100	11,4	10,3
Cd^{2+}	1:100	11,5	10,0
Sn^{2+}	1:100	11,0	9,9
Fe^{3+}	1:1 1:100	11,8 12,1	9,8 10,3
Ga^{3+}	1:1 1:100	11,2 11,4	9,4 10,0
Tl^{3+}	1:1 1:100	11,4 11,3	9,5 10,3
Sb^{3+}	1:1 1:100	11,6 12,0	9,5 9,9
Bi^{3+}	1:1 1:100	11,0 11,2	9,8 10,0

ცხრილი 3

დიდი რაოდენობა სპილენძ(II) და რკინა(III) იონების გავლენა ოქრო(III)-ის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგებზე (აღებულია 6 მკგ Au)

კატიონები, მგ		მიღებულია Au, მკგ	
		შემნიღბავი რეაგენტების გარეშე	შემნიღბავი რეაგენტების თანაობისას
Cu^{2+}	5.0	7,0	5,7
„	10,0	7,0	5,7
„	20,0	7,4	6,0
„	30,0	7,4	5,7
„	50,0	7,3	6,2
„	100,0	7,5	6,0
„	250,0	8,0	6,1
Fe^{3+}	5.0	9,0	6,1
„	10,0	9,7	6,1
„	20,0	12,0	6,1
„	30,0	13,0	5,9
„	50,0	16,8	6,1
„	100,0	23,8	5,9
„	300,0	52,4	6,3

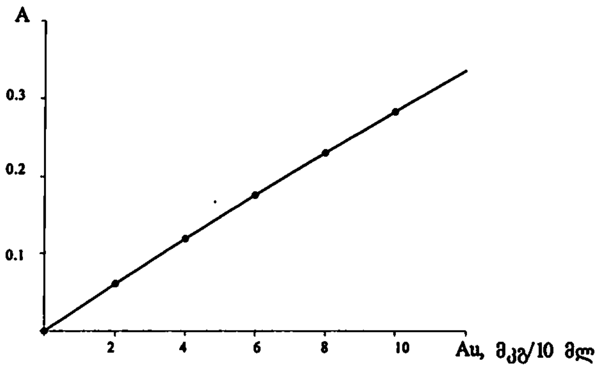


ნახ. 3.1.6. ფოსფორმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ოქრო(III)-ის როდამინ C-თან წარმოქმნილი კომპლექსის ოპტიკურ სიმკვრივეზე (1. აღებულია 100 მგ Fe^{+3}; 2. 6 მკგ Au^{+3} + 100 მგ Fe^{+3})

3.1.8. ოქროს კონცენტრაციის გავლენა

ვიღებდით ოქროს სტანდარტული ხსნარიდან (T_{Au}=2 მკგ/მლ) 1,0-5,0 მლ-ს, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონIII-ს, 5,0 მლ 30%-იან ამონიუმის ქლორიდს, მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით. ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას 1 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ წყალფაზას ვაცილებდით, ორგანული ფაზა გადაგვქონდა მშრალ სინჯარებში. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, l=1 სმ. მიღებული შედეგების საფუძველზე ვაგებდით საკალიბრო გრაფიკს (ნახ. 3.1.7).

ოქროს ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქტები ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილება ოქროს 2-10 მკგ/10 მლ კონცენტრაციის ზღვრებში. შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის მნიშვნელობა უდრის $\overline{\varepsilon_k}$ =6,5·10^4.



ნახ. 3.1.7. ოქრო(III)-ის კონცენტრაციისა და იონური ასოციატის ოპტიკურ სიმკვრივეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკი (ქლორიდული სისტემა)

1. [Au]=1,05·10^{-5}M; 2. [R]=8,35·10^{-4}M; λ=540 ნმ; *l*=1 სმ.

3.1.9. ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა

ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი იონური ასოციატის შედგენილობა დავადგინეთ იზომოლური სერიის, მოლური თანაფარდობისა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით.

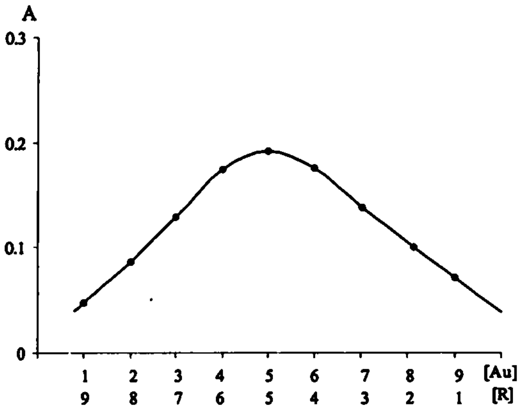
იზომოლური სერიების მეთოდის გამოყენებისას ამზადებენ ხსნარების სერიას A და B კომპონენტების მუდმივი ჯამური კონცენტრაციით (C_A+C_B=const) და სხვადასხვა თანაფარდობით $\frac{C_A}{C_B}$, ზომავენ ცალკეული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს, რომელიც მიღებული კომპლექსის კონცენტრაციის პროპორციულია.,

ექსპერიმენტისათვის ვიღებდით ოქრო(III)-ის-სა და როდამინ C-ს – $1{,}01\cdot10^{-5}$M კონცენტრაციის ხსნარებს, რომლებსაც ვურევდით შემდეგი თანაფარდობით:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	Au
9	8	7	6	5	4	3	2	1	R.

მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე შეიმჩნევა, როცა კომპონენტთა თანაფარდობა Au:R=1:1 (ნახ. 3.1.8).

მოლური თანაფარდობისა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდების გამოყენებისას ამზადებენ ხსნარების სერიას, სადაც მეტალის კონცენტრაცია მუდმივია, იცვლება მხოლოდ რეაგენტის კონცენტრაცია. შემდეგ ზომავენ მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს. გამოთვლიან $-\lg\frac{A}{A_{\text{მაქს}}-A}$ და lg[HR], სადაც A არის ოპტიკური სიმკვრივე ლიგანდის ცვლადი კონცენტრაციის პირობებში, $A_{\text{მაქს.}}$ – მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე.



ნახ. 3.1.8. ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა იზომოლური სერიების მეთოდით ([Au]=[R]=1,01·10^{-5}M)

$\lg\frac{A}{A_{მაქს}-A}$ და lg[HR]-ის შორის დამოკიდებულების მრუდის დახრის კუთხის ტანგენსი შეესაბამება სტექიომეტრულ თანაფარდობას – $tg\alpha=n$.

ექსპერიმენტისათვის ვიღებდით ოქროს ერთი და იგივე კონცენტრაციას $[Au^{3+}]=1{,}0\cdot10^{-5}M$ და ვცვლიდით როდამინ C-ს რაოდენობას.

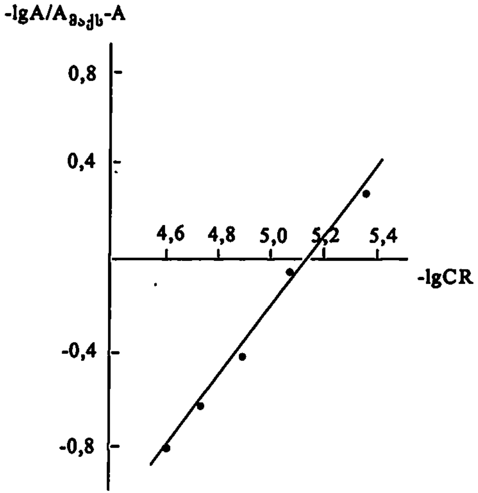
მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღება მაშინ, როცა როდამინ C-ს კონცენტრაცია $4{,}17\cdot10^{-5}M$-ია, რაც შეესაბამება 10-ჯერად სიჭარბეს (ნახ. 3.1.3).

მიღებული მონაცემების ლოგარითმული დამუშავების შემდეგ (ცხრილი 4) ვაგებდით $-\lg\frac{A}{A_{მაქს}-A}$ და $-\lg C_{რეაქტივი}$-ს შორის დამოკიდებულებას (ნახ. 3.1.9). როგორც ჩანს, ოქრო(III)-ის როდამინული ასოციატის შედგენილობა ემთხვევა იზომოლური სერიების მეთოდით მიღებულ შედეგებს Au:R=1:1 [121].

ცხრილი 4.

ოქრო(III)-ის ქლორიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

№	რეაქტივის C მოლი/ლ $1\cdot10^{-6}M$	A	$-\lg C_{რეაქტივი}$	$-\lg\frac{A}{A_{მაქს}-A}$
1	4,1	0,11	5,39	0,26
2	8,3	0,18	5,08	-0,14
3	12,5	0,23	4,90	-0,46
4	16,7	0,15	4,78	-0,62
5	20,8	0,27	4,68	-0,83



ნახ. 3.1.9. ოქრო(III)-ის-ის ქლორიდული კომპლექსის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

[Au]=2,5·10^{-6}M

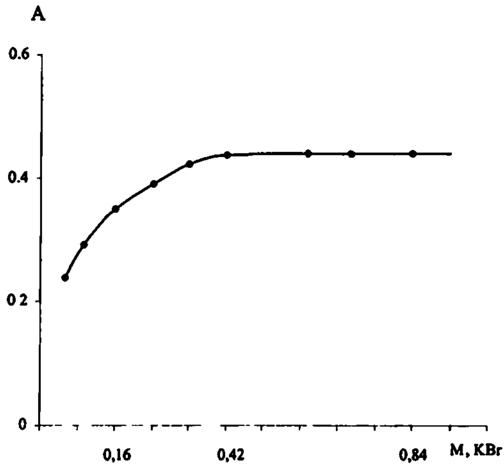
3.2. ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსის ურთიერთქმედება როდამინ C-თან

ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონი ძლიერ მჟავა გარემოში როდამინ C-თან იძლევა წითლად შეფერილ ნაერთს, რომელიც ექსტრაგირდება ბენზოლით და ექსტრაქტი იისფერია. შეფერილი ექსტრაქტების შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს λ=540 ნმ-ზე.

კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შესწავლილი იქნა სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა.

3.2.1. ბრომიდ-იონების კონცენტრაციის გავლენა

ბრომიდ-იონების კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით გამყოფ ძაბრში ვიღებდით ოქროს სტანდარტულ ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 10 მკგ ოქროს, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ(III)-ს, KBr-ის 20%-იანი ხსნარის სხვადასხვა რაოდენობებს, 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას 1 წუთის განმავლობაში. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, *l*=1 სმ (ნახ. 3.2.1). როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, კომპლექსწარმოქმნისათვის ოპტიმალურია KBr-ის 1,68 M ხსნარის 5,0 მლ.

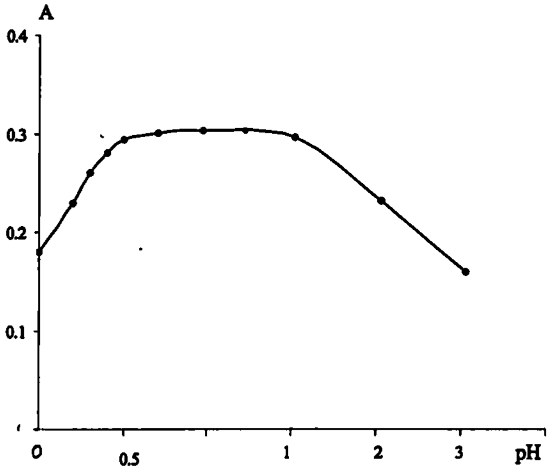


ნახ. 3.2.1. ბრომიდ-იონების გავლენა ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე

$[Au]=2,5\cdot10^{-6}M$; $[R]=4,17\cdot10^{-5}M$; КФК-2, $\lambda=540$ ნმ, $l=1$ სმ.

3.2.2. pH-ის გავლენა Au(III) ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე

წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით ქიმიურ ჭიქებში ვიღებდით ოქროს სტანდარტული ხსნარის 10 მკგ-ს, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ(III)-ს, 5,0 მლ 20%-იან KBr-ის ხსნარს, მოცულობა მიგვყავდა 20 მლ-მდე გამოხდილი წყლით და სათანადო pH-ის მნიშვნელობას ვზომავდით pH-მეტრის საშუალებით. მიღებული ხსნარი გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 3,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას 1 წუთის განმავლობაში. ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, *l*=1 სმ (ნახ. 3.2.2). როგორც ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, ოქროს განსაზღვრისათვის ოპტიმალურია pH=0,5-1,0.



ნახ. 3.2.2. pH-ის გავლენა Au(III) ბრომიდული კომპლექსის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის ექსტრაქციაზე

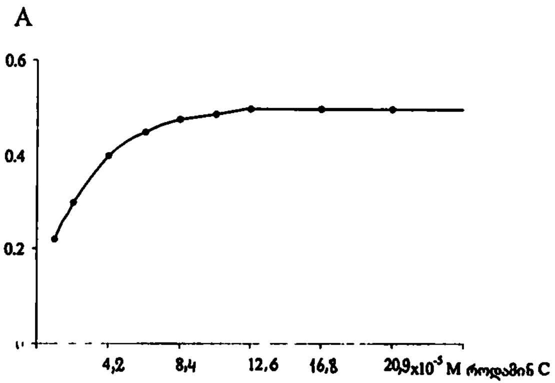
[Au]=2,0·10^{-6}M; [R]=4,17·10^{-5}M; КФК-2, λ=540 ნმ, l=1 სმ.

3.2.3. როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

კომპლექსწარმოქმნაზე როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით, რეაგენტის კონცენტრაციას ვცვლიდით ოქროს მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში. ოპტიკური სიმკვრივის მაქსიმალური მნიშვნელობა მიიღწევა, როცა როდამინ C-ს კონცენტრაცია შეადგენს $12{,}52 \cdot 10^{-5}$M-ს, რაც შეესაბამება რეაგენტის 48-ჯერად სიჭარბეს (ნახ. 3.2.3).

3.2.4. დროის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსი როდამინ C-თან წარმოიქმნება რეაგენტების შერევიდან 10-15 წუთის შემდეგ და იგი მდგრადია 30 წუთის განმავლობაში.



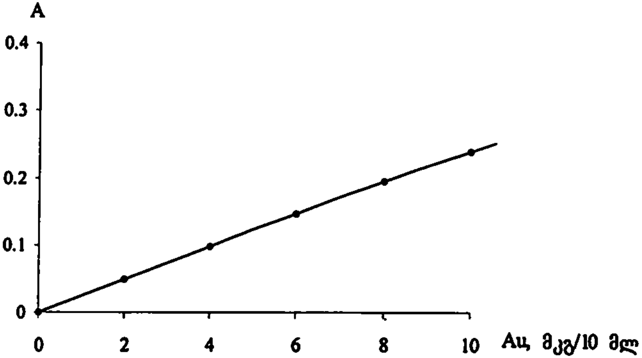
ნახ. 3.2.3. როდამინ C-ს კონცენტრაციის გავლენა ოქროს ბრომიდული კომპლექსური ანიონის იონური ასოციატის ექსტრაქციაზე

$[Au]=2,5\cdot10^{-6}M$

3.2.5. ოქროს კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

ვიღებდით 2-10 მკგ ოქროს შემცველ ხსნარს. გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ (III)-ს, 5,0 მლ 20%-იან KBr-ის ხსნარს. მოცულობა მიგვყავდა 20 მლ-მდე გამოხდილი წყლით. ვუმატებდით 3,0 მლ როდამინ C-ს 0,04%-იან ხსნარს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას 1 წუთის განმავლობაში. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, l=1 სმ. მიღებული შედეგების საფუძველზე ვაგებდით საკალიბრო გრაფიკს (ნახ. 3.2.4).

ოქრო(III)-ის იონური ასოციატის შეფერილი ექსტრაქტები ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილება ოქროს კონცენტრაციის შემდეგ ზღვრებში – 0,2-1,0 მკგ/მლ. შთანთქმის მოლური კოეფიციენტის მნიშვნელობა შეადგენს $\varepsilon_k=4{,}8\cdot10^4$.



ნახ. 3.2.4. ოქროს კონცენტრაციის და იონური ასოციატის ოპტიკურ სიმკვრივეს შორის დამოკიდებულების გრაფიკი (ბრომიდული სისტემა)

[Au]=$1,05\cdot10^{-5}$M; [R]=$8.35\cdot10^{-4}$M; λ=540 ნმ, l=1 სმ.

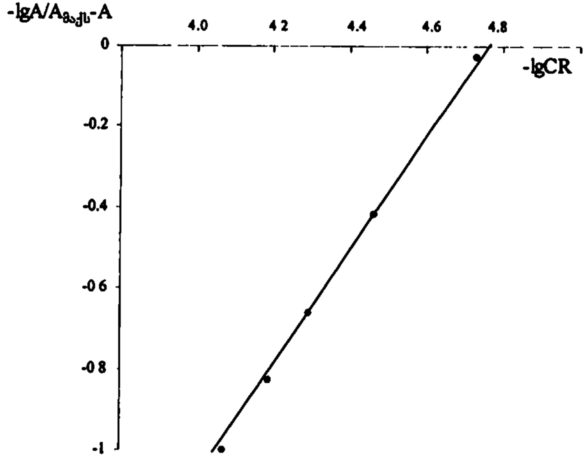
3.2.6. ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა

ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი იონური ასოციატის შედგენილობა დავადგინეთ მოლური თანაფარდობისა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით. ამ მეთოდების გამოყენებისას ვიკვლევდით რეაგენტის კონცენტრაციის გავლენას ოპტიკურ სიმკვრივეზე ოქროს მუდმივი კონცენტრაციის პირობებში (ნახ, 3.2.3). მიღებული მონაცემების ლოგარითმული დამუშავების შემდეგ (ცხრილი 5) ვაგებდით დამოკიდებულებას $-\lg\frac{A}{A_{\text{გაჯ}}-A}$-სა და $-\lg C_{\text{რეაქტივი}}$-ს შორის (ნახ. 3.2.5). როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, ასოციატის შედგენილობა გამოისახება თანაფარდობით – Au:R=1:1.

ცხრილი 5.

ოქრო(III)-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი ასოციატის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

№	რეაქტივის C მოლი/ლ $1\cdot10^{-6}$M	A	$-\lg C_{\text{რეაქტივი}}$	$-\lg\frac{A}{A_{\text{გაჯ}}-A}$
1	1,67	0,25	4,78	-0,08
2	2,08	0,32	4,68	-0,36
3	4,17	0,39	4,38	-0,75
4	6,26	0,40	4,20	-0,82
5	8,35	0,42	4,08	-1,02
6	12,52	0,46	3,90	



ნახ. 3.1.5. ოქრო(III)-ის-ის ბრომიდული კომპლექსური ანიონის როდამინ C-თან წარმოქმნილი იონური ასოციატის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

$[Au]=2{,}5\cdot10^{-6}M$

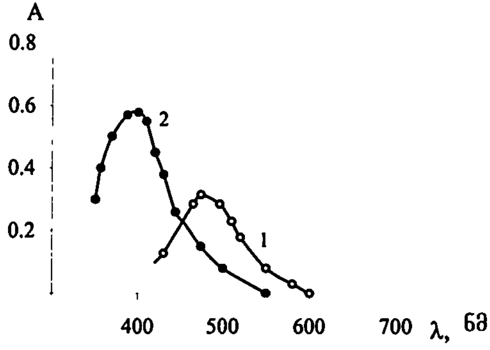
თავი IV
ოქრო(III)-ის ურთიერთქმედება 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან

წინამდებარე თავში მოცემულია ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციები, კომპლექსწარმოქმნაზე მოქმედი ფაქტორები, გამოთვლილია სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები, დადგენილია წარმოქმნილი კომპლექსების შედგენილობა.

4.1. ოქრო(III)-ის ფერადი რეაქციები 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან

ყვითელი ფერის 4-სულფობენზოლაზოროდანინი მჟავე გარემოში ოქროს იონებთან მორეაგირე კომპონენტების შერევიდან 15 წუთის შემდეგ წარმოქმნის ნარინჯისფერ კომპლექსნაერთს, რომელიც მდგრადია 2 საათის განმავლობაში. მიღებული კომპლექსის შთანთქმის მაქსიმუმი მდებარეობს 490 ნმ ტალღის სიგრძეზე, ხოლო რეაგენტის კომპლექსის შთანთქმის მაქსიმუმი 400 ნმ-ზე (ნახ. 4.1).

კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შევისწავლეთ ოქროს(III) და 4-სულფობენზოლაზოროდანინის ურთიერთქმედებაზე სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა.: მჟავიანობის და მჟავათა ბუნების, რეაგენტის კონცენტრაციის, დროის, ოქროს კონცენტრაციის, გარეშე იონების. დავადგინეთ კომპლექსის შედგენილობა იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობათა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით [122].



ნახ. 4.1. ოქროს(III) 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შთანთქმის სპექტრი

1. $[Au]=[R]=2{,}0\cdot10^{-5}$ M; 2. $[R]=9{,}4\cdot10^{-4}$ M;

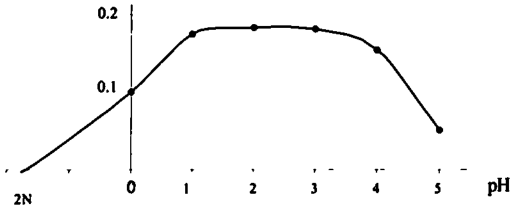
4.1.1. pH-ის გავლენა ოქრო(III)-ისა და 4-სულფობენზოლაზოროდანინს შორის მიმდინარე კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაზე

წყალბადიონთა კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე შევისწავლეთ pH-ის ზღვრებში pH=0-5. ექსპერიმენტს ვატარებდით შემდეგი თანმიმდევრობით:

ოქროს სტანდარტულ ხსნარს ვუმატებდით რეაქტივის ხსნარს და ვქმნიდით სათანადო pH-ს განზავებული მარილმჟავასა და NaOH-ის დამატებით. მის მნიშვნელობას ვზომავდით pH-მეტრის საშუალებით. მიღებული ხსნარის ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=490 ნმ, l=2 სმ. ჩატარებულმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ ოპტიმალურია pH=1-3 (ნახ. 4.1.2). შემდგომ ცდებში მჟავიანობის შესაქმნელად ვიყენებდით 0,1 N მარილმჟავას.

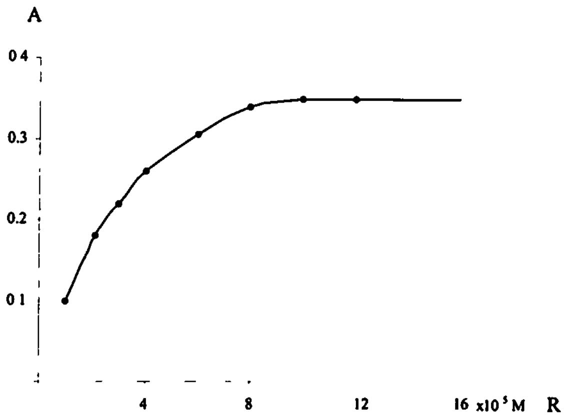
4.1.2. 4-სულფობენზოლაზოროდანინის კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

კომპლექსწარმოქმნაზე რეაგენტის კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით, ვამზადებდით ხსნარების სერიას, სადაც ოქროს კონცენტრაცია იყო მუდმივი (Au=10 მკგ), ხოლო რეაგენტის კონცენტრაციას ვცვლიდით. აღმოჩნდა, რომ 4-სულფობენზოლაზოროდანინის კონცენტრაციის გაზრდით კომპლექსის ოპტიკური სიმკვრივე თავდაპირველად იზრდება, შემდეგ რჩება მუდმივი. საანალიზო ხსნარის შეფერვის ინტენსივობა მაქსიმალურია, როცა რეაგენტის კონცენტრაცია $9{,}46 \cdot 10^{-5}$ M-ის ტოლია, რაც შეესაბამება რეაგენტის 5-ჯერად სიჭარბეს (ნახ. 4.1.3).



ნახ. 4.1.1. წყალბად-იონთა კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსის შეფერვის ინტენსიობაზე

$[Au] = 2{,}03 \cdot 10^{-5}$ M; $[R] = 9{,}4 \cdot 10^{-4}$ M; КФК-2, $\lambda = 490$ ნმ, $l = 2$ სმ

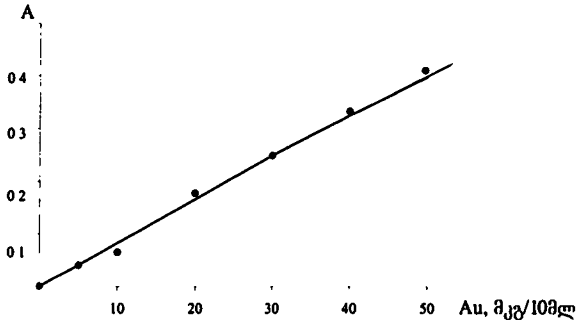


ნახ. 4.12. რეაგენტის კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსის შეფერვის ინტენსიობაზე

[Au]= $2{,}53 \cdot 10^{-5}$ M; [R]=$9{,}46 \cdot 10^{-4}$ M; КФК-2, λ=490 ნმ, l=2 სმ

4.1.3. ოქროს(III) კონცენტრაციის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

კომპლექსწარმოქმნაზე ოქროს(III) კონცენტრაციის გავლენის შესწავლის მიზნით ხსნარში ვცვლიდით მხოლოდ ოქროს კონცენტრაციას. ვუმატებდით 1N მარილმჟავას (pH=1), 1,0 მლ 0,03 %-იან 4-სულფობენზოლაზოროდანინის ხსნარს, ვავსებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვაყოვნებდით 15 წუთი და შემდეგ ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს λ=490 ნმ, *l*=2 სმ. მიღებული შედეგების საფუძველზე ვაგებდით ოქროს კონცენტრაციასა და კომპლექსის ოპტიკურ სიმკვრივეს შორის დამოკიდებულების გარაფიკს (ნახ. 4.1.4). წარმოქმნილი კომპლექსის შეფერილი ხსანრები ლამბერტ-ბერის კანონს ემორჩილება 10-50 მკგ/10 მლ ზღვრებში. შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი $\overline{\varepsilon_k}=7{,}2\cdot10^3$.



ნახ. 4.13. ოქროს კონცენტრაციის დამოკიდებულება კომპლექსის ოპტიკურ სიმკვრივეზე

[R]=9,46·10^{-4} M; КФК-2, λ=490 ნმ, *l*=2 სმ

4.1.4. გარეშე იონების გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე

კომპლექსწარმოქმნაზე გარეშე იონების გავლენის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ოქროს განსაზღვრას ხელს უშლის 1:1 თანაფარდობით ვერცხლი(I), ნიკელი(II); ხელს არ უშლის 1:1 თანაფარდობით კადმიუმი(II), კობალტი(II), მანგანუმი(II), რკინა(III), ვერცხლისწყალი(II), 1:100 თანაფარდობით – სპილენძი.

4.1.5. ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობის დადგენა

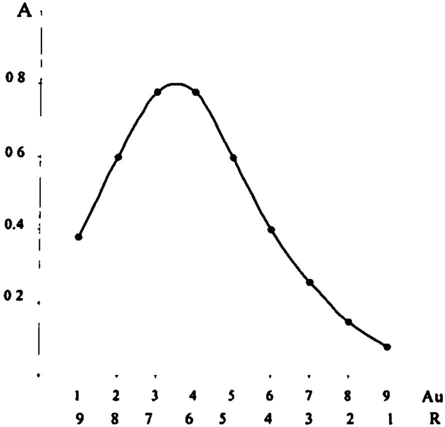
ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობა დავადგინეთ იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობათა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით. იზომოლური სერიის მეთოდის გამოყენებისას ვამზადებდით ოქროსა და რეაგენტის ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარებს, რომლებსაც ვურევდით შემდეგი თანაფარდობით:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	Au
9	8	7	6	5	4	3	2	1	R.

მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე შეიმჩნევა, როცა კომპონენტთა თანაფარდობა Au:R=1:2 (ნახ. 4.1.4).

მოლური თანაფარდობისა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდების გამოყენებისას ვიღებდით ოქროს ერთი და იგივე კონცენტრაციას და ვცვლიდით რეაგენტის რაოდენობას. მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღება როცა რეაგენტის კონცენტრაცია $9{,}46 \cdot 10^{-5}$ M-ია, რაც შეესაბამება რეაგენტის 5-ჯერად სიჭარბეს (ნახ. 4.1.2).

მიღებული მონაცემების ლოგარითმული დამუშავების შემდეგ (ცხრილი 6) ვაგებდით $-\lg\frac{A}{A_{\text{მაქს}} - A}$ და $-\lg C_{\text{რეაქტივი}}$-ს შორის დამოკიდებულებას (ნახ. 4.1.6). როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობა ემთხვევა იზომოლური სერიების მეთოდით მიღებულ შედეგებს Au:R=1:2.

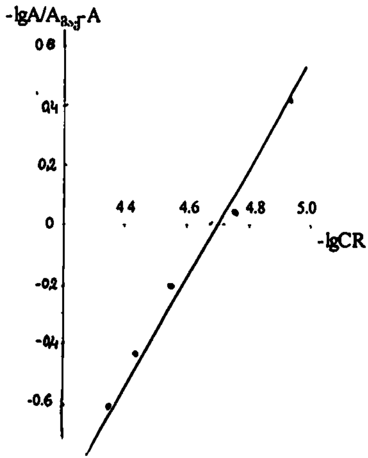


ნახ. 4.1.4.. ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობის დადგენა იზომოლური სერიის მეთოდით $[Au]=[R]=2,53\cdot10^{-5}$ M; КФК-2, λ=490 ნმ, l=2 სმ

ცხრილი 6

ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

№	რეაქტივის C მოლი/ლ $1\cdot10^{-6}$ M	A	$-\lg C_{რეაქტივი}$	$-\lg\frac{A}{A_{ზღ}-A}$
1	0,94	0,10	4,95	+0,43
2	1,89	0,18	4,74	+0,03
3	2,83	0,22	4,55	-0,16
4	3,78	0,27	4,42	-0,43
5	4,73	0,30	4,33	-0,63
6	9,46	0,37	4,02	



ნახ. 4.1.5. ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის შედგენილობის დადგენა წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდით

[Au]=2,53·10^{-5} M; [R]= 9,46·10^{-4} M;

4.1.6. კომპლექსწარმოქმნისას გამოძევებული პროტონების რიცხვის დადგენა

კომპლექსის შედგენილობის დადგენის მიზნით გამოვთვალეთ კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის შედეგად გამოძევებული პროტონების რიცხვი.

ასტახოვას მეთოდის გამოყენებისას ვამზადებდით ოქროსა და 4-სულფობენზოლაზოროდანინის ერთნაირი კონცენტრაციის ხსნარების სერიას $[Au]=[R]=2{,}53\cdot10^{-4}M$, რისთვისაც ოქროს სტანდარტული ხსნარის (T_{Au}=50 მკგ/მლ) ერთიდაიგივე რაოდენობას ვამატებდით რეაგენტის ხსნარს, ექმნიდით სხვადასხვა pH-ს და ვზომავდით მიღებული ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს λ=490 ნმ ტალღის სიგრძეზე. მიღებული მონაცემების საფუძველზე ვაგებდით საკალიბრო მრუდს, კოორდინატებში $\lg\frac{A_x - A_R}{(A_{ოპტ.} - A_x)^2}$-სა და pH-ს შორის (ნახ. 4.1.6; ცხრილი 7).

იამპოლსკის მეთოდის გამოყენებისას ვსარგებლობდით ასტახოვას მეთოდით მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემებით, იმ განსხვავებით, რომ საკალიბრო მრუდს ვაგებდით კოორდინატებში $\lg\frac{A_x \cdot A_{ოპტ.}}{[Au](A_{ოპტ.} - A_x)^2}$-სა და pH-ს შორის (ნახ. 4.1.7; ცხრილი 8).

ორივე მეთოდით მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ერთი მოლი ოქრო(III) 'აძევებს ორ პროტონს ორი მოლი 4-სულფოაზოროდანინიდან.

ცხრილი 7.

ოქრო(III)-ისა და 4-სულფოაზოროდანინის ურთიერთქმედებისას გამოძევებული პროტონების „n“ რიცხვის დადგენა ასტახოვას მეთოდით

$[Au]=[R]=2{,}53 \cdot 10^{-4}M$

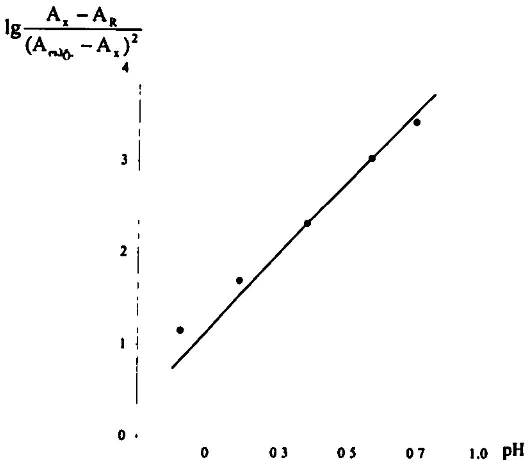
№	pH	A_x	A_R	$\lg\frac{A_x - A_R}{(A_{\text{ოპტ.}} - A_x)^2}$
1	0	0,130	0,050	1,21
2	0,3	0,150	0,040	1,64
3	0,5	0,175	0,045	2,32
4	0,7	0,190	0,050	3,15
5	1,0	0,195	0,045	3,78
6	1,2	0,200	0,045	0

ცხრილი 8.

ოქრო(III)-ისა და 4-სულფოაზოროდანინის ურთიერთქმედებისას გამოძევებული პროტონების „n“ რიცხვის დადგენა იამპოლსკის მეთოდით

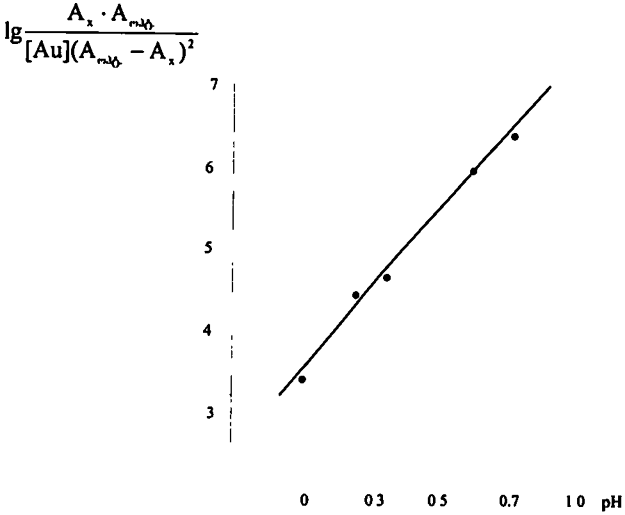
$[Au]=[R]=2{,}53 \cdot 10^{-4} M$

№	pH	A_x	A_R	$\lg \frac{A_x \cdot A_{ოპტ.}}{[Au](A_{ოპტ.} - A_x)^2}$
1	0	0,130	0,07	3,32
2	0,3	0,150	0,05	4,68
3	0,5	0,175	0,025	5,02
4	0,7	0,190	0,01	6,18
5	1,0	0,195	0,005	6,79
6	1,2	0,200	0,045	0



ნახ. 4.1.6. ოქრო(III)-ის 4-სულფოაზოროდანინის ურთიერთქმედებისას გამოძევებული პროტონების „n“ რიცხვის დადგენა ასტახოვას მეთოდით

$[Au]=[R]=2{,}53\cdot10^{-4}M$; $\lambda=490$ ნმ, $l=3$ სმ.

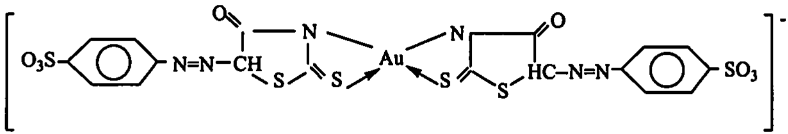


ნახ. 4.1.7. ოქრო(III)-ის 4-სულფოაზოროდანინის ურთიერთქმედებისას გამოძევებული პროტონების „n“ რიცხვის დადგენა იამპოლსკის მეთოდით

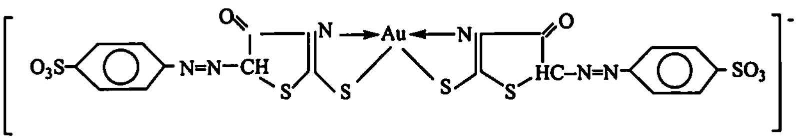
[Au]=[R]=2,53·10^{-4}M; λ=490 ნმ, *l*=3 სმ.

მიღებული შედეგები გვაძლევს საშუალებას, რომ ვივარაუდოთ წარმოქმნილი კომპლექსის აგებულების ორი ვარიანტი:

1) შესაძლებელია წყალბადის გამოძევება იმინოჯგუფიდან და თიოჯგუფთან კოორდინაციული ბმის წარმოქმნა.



2) თუ დავუშვებთ ტაუტომერული გარდაქმნის შესაძლებლობას, რომლის დროსაც წარმოიქმნება სულფჰიდრიდის ჯგუფი, კომპლექსწარმოქმნა ხდება სულფჰიდრიდის ჯგუფიდან პროტონის გამოძევებით და იმინოჯგუფის აზოტთან კოორდინაციული ბმის დამყარებით.



ჩვენი დასკვნები არ ეწინააღმდეგება ძვირფასი ლითონებისა და როდანინის ნაწარმების კომპლექსების აგებულების შესახებ ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს [119].

თავი V. ექსპერიმენტული შედეგების პრაქტიკული გამოყენება

5.1. ოქრო(III)-ის განსაზღვრა ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით, როდამინ C-ს გამოყენებით

ოქროს(III) ქლორიდული და ბრომიდული კომპლექსების როდამინ C-თან წარმოქმნილი იონური ასოციატების ექსტრაქციაზე სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა მოცემულია III თავში. მიღებული შედეგების ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ახალი მეთოდი. ოქროს(III) ქლორიდული კომპლექსი როდამინ C-თან ექსტრაგირდება ბენზოლით და ტოლუოლით. დადგენილ იქნა, რომ ოქრო რაოდენობრივად გადადის ორგანულ ფაზაში ერთჯერადი ექსტრაქციით.

ოქროს განსაზღვრის მეთოდიკა მდგომარეობს შემდეგში:

ხსნარი, რომელიც შეიცავდა 2-10 მკგ ოქროს, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ III-ს, 5,0 მლ 30%-იან NH_4Cl-ს. ხსნარის მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, შემდეგ ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას 1 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ ორგანული ფაზა გადაგვქონდა მშრალ თავდახურულ სინჯარებში. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, l=1 სმ. მიღებული შედეგების საფუძველზე ვაგებდით საკალიბრო გრაფიკს (ნახ. 3.1.7).

შემუშავებული მეთოდის სისწორე შემოწმებულია მოდელურ ხსნარებზე „აღებულია-მიღებულია"-ს მეთოდით. დანამატის მეთოდის გრაფიკული ხერხით, ოქროს შემცველი სტანდარტული ნიმუშების ანალიზით და ოქროს განსაზღვრით სხვა ცნობილი (ატომ-აბსორბციული, იოდომეტრული) მეთოდებით.

5.1.1. ოქროს განსაზღვრა მოდელურ ხსნარებში

ვიღებდით ოქროს სტანდარტული ხსნარიდან (T_{Au}=2 მკგ/მლ), 1,0-5,0 მლ-ს, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ H_3PO_4 (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ III-ს, 5,0 მლ 30%-იან NH_4Cl-ის ხსნარს. მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვახდენდით ექსტრაქციას ერთი წუთი. შეფერილი ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე λ=540 ნმ, *l*=1 სმ. მიღებული შედეგები მოცემულია მე-9 ცხრილში.

ცხრილი 9

ოქროს განსაზღვრა მოდელურ ხსნარებში

n=4, α=0,95

№	აღებულია Au, მკგ	მიღებულია Au, მკგ $\bar{x} \pm \delta$	S_r
1	2	1,96 ± 0,28	0,05
2	4	4,03 ± 0,28	0,02
3	6	6,06 ± 0,37	0,02
4	8	8,10 ± 0,42	0,02
5	10	10,06 ± 0,49	0,01

5.1.2. ოქროს განსაზღვრა სტანდარტულ ნიმუშებში

ანალიზის სისწორის შემოწმების მიზნით ოქრო განსაზღვრული იქნა შემდეგ სტანდარტულ ნიმუშებში: სპილენძის კონცენტრატში, სულფიდურ მადნებში, კვარციტულ მადნებში (РЗК-3, РЗК-4), ოქრო-ვერცხლის შემცველ მადნებში (РЗС-4) [123].

ანალიზის მსვლელობა. ვიღებდით სტანდარტული ნიმუშების სხვადასხვა წონაკებს 0,5-2,0 გ-ის რაოდენობით, გადაგვქონდა 250,0 მლ-იან ქმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 10,0 მლ სამეფო არაყს, ვაცხელებდით ფრთხილად, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით 2-ჯერ. მიღებულ ნაშთს ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვაზავებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით ~5,0 მლ-მდე. ფილტრატი გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ ფოსფორმჟავას (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ III-ს, 5,0 მლ 30%-იან ამონიუმის ქლორიდის ხსნარს. მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს, ვანჯღრევდით 1 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ ექსტრაქტს ვათავსებდით მშრალ თავდახურულ სინჯარებში და მის ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=540 ნმ, l=1 სმ. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით იგივე მეთოდით აგებულ საკალიბრო გრაფიკზე (ნახ. 3.1.7). ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია მე-10 ცხრილში.

ცხრილი 10

ოქროს განსაზღვრის შედეგები სტანდარტულ ნიმუშებში

n=3, α=0,95

№	სტანდარტი	Au, გ/ტ		$\bar{x} \pm \delta$	S^r
		პასპორტით	მიღებულია		
1	РЗС-4	0,87	1,01	1,01±0,18	0,07
2	РЗК-3	8,70	8,87	8,87±0,57	0,02
3	РЗК-4	4,60	4,45	4,45±0,51	0,04
4	Cu-ის კონცენტრატი	13,20	13,03	13,03±0,24	0,03
5	სულფიდური მადანი	5,80	6,17	6,17±0,42	0,04

5.1.3. ოქროს განსაზღვრა დანამატის მეთოდით

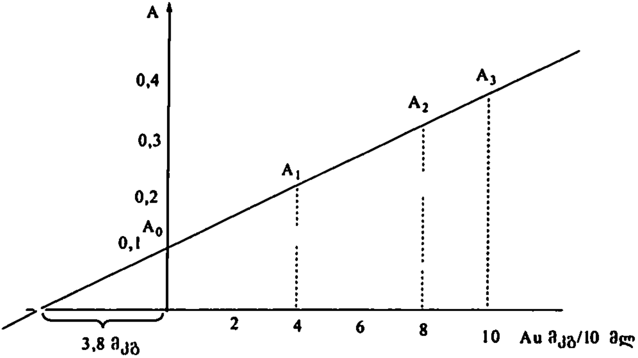
ანალიზის სისწორის შესამოწმებლად გამოვიყენეთ დანამატის მეთოდის გრაფიკული ხერხი. ვიღებდით ოქროს შემცველი ნიმუშის (კვარციტი) ოთხ წონაკს ~1,000 გ-ის რაოდენობით, გადაგვქონდა 250,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ნიმუშის სამ წონაკში შეგვქონდა ოქროს სტანდარტული ხსნარი (T_{Au}=2 მკგ/მლ) – 2,0; 4,0 და 5,0 მლ. ვუმატებდით 8,0 მლ სამეფო არაყს ($3HCl:1HNO_3$), ფრთხილად ვაცხელებდით გახსნამდე, მიღებულ ხსნარს ვაშრობდით სველ მარილებამდე, 2-ჯერ ვამუშავებდით 5,0 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავათი, ისევ ვაშრობ-

დით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვაზავებდით გამოხდილი წყლით 10,0 მლ-მდე, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით (თეთრზოლიანი ფილტრის ქაღალდი), ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით ~5,0 მლ-მდე. მიღებული ხსნარი გადაგვქონდა 50,0 მლ-იან გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 5,0 მლ ფოსფორმჟავას (1:1), 2,0 მლ 10%-იან კომპლექსონ III-ს, 5,0 მლ 30%-იან ამონიუმის ქლორიდს და გამოხდილი წყლით ხსნარის მოცულობა მიგვყავდა 20,0 მლ-მდე. შემდეგ ვუმატებდით 1,0 მლ 0,04%-იან როდამინ C-ს, 10,0 მლ ბენზოლს და ვანჯღრევდით 1 წუთი. ფაზების გაყოფის შემდეგ ექსტრაქტების ოპტიკურ სიმკვრივეს ვზომავდით ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, $\lambda=540$ ნმ, $l=1$ სმ. მიღებული შედეგების საფუძველზე (ცხრილი 11) აგებულია გრაფიკი (ნახ. 5.1.2.1).

ცხრილი 11

დანამატის მეთოდით ოქროს განსაზღვრის შედეგები კვარციტში

№	წონაკი, გ	დამატებულია Au, მკგ	$A\cdot10^3$	მიღებულია Au, მკგ/გ	
				დანამატით	დანამატის გარეშე
1	ˈ1,0000	–	120	3,8	3,9
2	„—„	4	240	7,9	3,9
3	„—„	8	360	11,8	3,8
4	„—„	10	420	14,0	4,0



ნახ. 5.12.1. დანამატის მეთოდით ოქროს კონცენტრაციის განსაზღვრა (გრაფიკული ხერხი)

დანამატით – 3,8 მკგ Au; დანამატის გარეშე – 3,9 მკგ Au

5.1.4. ოქროს განსაზღვრა ატომურ-აბსორბციული მეთოდით [117]

საანალიზოდ ვიღებდით 20 გ ნიმუშის წონაკს ფაიფურის ტიგელში, ვათავსებდით ღუმელში 550-600^{0}C-ზე 1,5 საათის განმავლობაში. მიღებული ნაშთი გადაგვქონდა ფაიფურის ჯამზე და ვამატებდით 35,0 მლ სამეფო არაყს, ვახურავდით საათის მინას, ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე 1 საათი. საათის მინას ვრეცხავდით გამოხდილი წყლით, მიღებულ ხსნარს ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით ორჯერ. მიღებულ ნაშთს ვუმატებდით 100,0 მლ 1N მარილმჟავას, კარგად ვურევდით მინის წკირით, ხსნარ-ნალექს ვფილტრავდით ბიუხნერის ძაბრში, ნალექს ვრეცხავდით იგივე კონცენტრაციის მჟავით, ფილტრატი გადაგვქონდა 200,0 მლ-იან საზომ კოლბაში და ვავსებდით 1N HCl-ის ხსნარით ჭდემდე. მიღებული ხსნარის 100,0 მლ-ს ვათავსებდით 250,0 მლ-იან გამყოფ ძაბრში, ვუმატებდით 10,0 მლ იზოამილის სპირტს და ვანჯღრევდით 2 წუთის განმავლობაში. ფაზების გაყოფის შემდეგ ვზომავდით ექსტრაქტების შთანთქმას ატომაბსორბციომეტრ „Perkin-Elmer-603"-ზე, რეზონანსული ხაზი 242,8 ნმ. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით იგივე მეთოდით აგებულ საკალიბრო მრუდზე. ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია მე-12 ცხრილში.

5.1.5. ოქროს განსაზღვრა იოდომეტრული მეთოდით [1, 96]

0,1-0,2 გ ნიმუშის წონაკს ვათავსებდით 100,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 10,0 მლ სამეფო არაყს, ვაცხელებდით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე, ვამუშავებდით ორჯერ 5,0 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავათი, ისევ ვაშრობდით, ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით 10,0 მლ-მდე წყლით, ვაცხელებდით და ცხლადვე ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის

მოცულობა მიგვყავდა 100,0 ან 200,0 მლ-მდე. შემდეგ ვიღებდით სხვადასხვა ალიქვოტებს 5,0-10,0 მლ-ს, გადაგვქონდა 100,0 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბაში, ვანზავებდით 50,0 მლ-მდე წყლით, ვქმნიდით pH-5-ს (1:1) ამონიუმის ტუტით, ვუმატებდით 10,0 მლ კალიუმის იოდიდის 1%-იან ხსნარს, 5,0 მლ 0,2%-იან სახამებელს, ვტიტრავდით 0,1N თიოსულფატის ხსნარით. ვანგარიშობდით ოქროს შემცველობას (ცხრილი 16).

აღნიშნულ ნიმუშებში ოქრო განსაზღვრული იქნა ასევე ჩვენს მიერ მოწოდებული მეთოდით (ცხრილი 15). როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, ორივე მეთოდით მიღებული შედეგები კარგ თანხვედრაშია ერთმანეთთან. ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r = 0,01-0,08-ის ფარგლებშია.

5.2. ოქროს განსაზღვრა ბუნებრივ და ტექნიკურ ობიექტებში

ოქროს განსაზღვრის მოწოდებული ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით ოქრო განსაზღვრული იქნა სხვადასხვა ბუნებრივ და ტექნიკურ ობიექტში [120, 123].

5.2.1. ოქროს განსაზღვრა სილიკატურ მადნებში

1,0-2,0 გ ნიმუშის წონაკი გადაგვქონდა 250,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვასველებდით წყლით, ვუმატებდით 8,0 მლ სამეფო არაყს, ვახურავდით საათის მინას და ვაცხელებდით, დრო და დრო ვურევდით, შემდეგ ვაშრობდით სველ მარილებამდე, ვუმეტებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას ორჯერ, ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე, შემდეგ ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით წყლით 10,0 მლ-მდე, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით.

ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით 5,0 მლ-მდე, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში. ანალიზს ვატარებდით 5.1. ქვეთავში აღწერილი მეთოდით. ოქროს შემცველობას ვპოულობდით საკალიბრო მრუდზე (ნახ. 3.1.8), ანალიზის შედეგები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით (ცხრილი 12). ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r = 0,03-0,09-ის ფარგლებშია. ანალიზის შედეგები შედარებული იქნა ატომურ-აბსორბციული მეთოდით მიღებულ შედეგებთან, რომლებიც შესრულებულია გეოლოგიური სამმართველოს ლაბორატორიის თანამშრომლების მიერ. როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს, ორივე მეთოდით მიღებული ანალიზის შედეგები კარგ თანხვედრაშია.

ცხრილი 12

ოქროს განსაზღვრის შედეგები სილიკატურ მადნებში

$n=3$, $\alpha=0,95$

სილიკატური მადანი	მიღებულია $\bar{x}$, **Au** გ/ტ		$\bar{x}\pm\delta$	S_r
	ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული	ატომურ-აბსორბციული		
1	1,13	1,11	1,13±0,32	0,09
2.	1,02	1,13	1,02±0,08	0,03
3	1,54	1,50	1,54±0,46	0,09
4	1,11	1,17	1,11±0,13	0,05
5	2,66	2,50	2,66±0,35	0,09

5.2.2. ოქროს განსაზღვრა კვარციტულ მადნებში

ვიღებდით კვარციტულ მადანს 1,0-3,0 გ-ის რაოდენობით, გადაგვქონდა 250,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვასველებდით გამოხდილი წყლით, ვამუშავებდით მჟავათა ნარევით ($3HCl:1HNO_3$), ვაცხელებდით ქურაზე, დრო და დრო ვურევდით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე, ვუმეტებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით ორჯერ. შემდეგ ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით წყლით 10,0 მლ-მდე, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით 5,0 მლ-მდე, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში. ანალიზს ვატარებდით 5.1. ქვეთავში აღწერილი მეთოდის მიხედვით. ოქროს შემცველობას ვპოულობდით იგივე მეთოდით აგებულ საკალიბრო მრუდზე (ნახ. 3.1.8), ანალიზის შედეგები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით (ცხრილი 13), ფარდობითი სტანდარტული გადახრა $S_r = 0{,}01\text{-}0{,}09$-ის ფარგლებშია. ანალიზის შედეგების სისწორე შემოწმებული იქნა ოქროს განსაზღვრით სტანდარტულ კვარციტულ ნიმუშებში (ცხრილი 10) და დანამატის მეთოდის გრაფიკული ხერხით (ნახ. 5.1.2.1). მიღებულია დამაკმაყოფილებელი შედეგები.

ცხრილი 13

ოქროს განსაზღვრის შედეგები კვარციტებში

$n=4, \alpha=0,95$

კვარციტი	$\bar{x}$, Au გ/ტ	$\bar{x}\pm\delta$	S_r
1	3,35	3,35 ± 0,51	0,09
2	2,96	2,96 ± 0,28	0,04
3	3,46	3,46 ± 0,46	0,08
4	3,48	3,48 ± 1,01	0,01
5	1,07	1,07 ± 0,25	0,09
6	1,10	1,10 ± 0,03	0,01

5.2.3. ოქროს განსაზღვრა სულფიდურ მადნებში

ვიღებდით სულფიდური მადნის 0,5-2,0 გ წონაკს, გადაგვქონდა 200,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვასველებდით გამოხდილი წყლით, ვუმატებდით 8,0 მლ სამეფო არაყს, ვაცხელებდით ფრთხილად და დროგამოშვებით ვურევდით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. 2-ჯერ ვამუშავებდით კონცენტრირებული მარილმჟავათი, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით 10,0 მლ-მდე, გამოხდილი წყლით, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით 5,0 მლ-მდე, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში. ანალიზს ვატარებდით 5.1. ქვეთავში მოცემული მეთოდის მიხედვით. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით საკალიბ-

რო მრუდზე (ნახ. 3.1.8). მიღებული შედეგები მოცემულია მე-14 ცხრილში. ანალიზის შედეგების სისწორე შემოწმებული იქნა ოქროს განსაზღვრით სულფიდური მადნების სტანდარტულ ნიმუშებში (ცხრილი 10). ანალიზის შედეგები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით, ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r = 0,02-0,07-ის ფარგლებშია.

ცხრილი 14

ოქროს განსაზღვრის შედეგები სულფიდურ მადნებში

n=4, α=0,95

სულფიდური მადანი	$\bar{x}$, Au გ/ტ	$\bar{x}\pm\delta$	S_r
1	3,52	3,52 ± 0,51	0,07
2	3,80	3,80 ± 0,41	0,06
3	3,78	3,78 ± 0,29	0,06
4	7,10	7,10 ± 0,69	0,06
5	10,06	10,06 ± 0,86	0,04
6	12,48	12,48 ± 0,68	0,02

5.2.4. ოქროს განსაზღვრა სპილენძის კონცენტრატებში

0,5-1,0 გ სპილენძის კონცენტრატის წონაკს ვათავსებდით 200,0 მლ-ის ტევადობის ქიმიურ ჭიქებში, ვასველებდით გამოხდილი წყლით, ვუმატებდით მჟავათა ნარევს 8,0 მლ-ს ($3HCl:1HNO_3$), ვახურავდით საათის მინას და ვაცხელებდით გახსნამდე, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. 2-

ჯერ ვამუშავებდით 5 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავათი და ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვაზავებდით გამოხდილი წყლით 10,0 მლ-მდე, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვამცირებდით 5,0 მლ-მდე, გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში. ანალიზს ვატარებდით 5.1. ქვეთავში აღწერილი მეთოდის მიხედვით. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით საკალიბრო მრუდზე (ნახ. 3.1.8). მიღებული შედეგები (ცხრილი 15) დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით. ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r = 0,02-0,08-ის ფარგლებშია. მიღებული ანალიზის შედეგები შემოწმებული იქნა სპილენძის კონცენტრატის სტანდარტული ნიმუშების ანალიზით (ცხრილი 10). მიღებულია დამაკმაყოფილებელი შედეგები.

ცხრილი 15

ოქროს განსაზღვრის შედეგები სპილენძის კონცენტრატებში

$n=3, \alpha=0,95$

სპილენძის კონცენტრატი	$\bar{x}$, Au გ/ტ	$\bar{x}\pm\delta$	S_r
1	6,69	6,69 ± 0,83	0,03
2	7,12	7,12 ± 0,11	0,06
3	6,67	6,67 ± 0,79	0,04
4	19,85	19,85 ± 3,49	0,07
5	10,69	10,69 ± 1,39	0,05
6	10,25	10,25 ± 2,12	0,08
7	16,96	16,96 ± 0,68	0,02

5.2.5. ოქროს განსაზღვრა ტექნიკურ ობიექტებში

ჩვენს მიერ მოწოდებული ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით ოქრო განსაზღვრული იქნა საიუველირო წარმოების ნარჩენებში და ოქროს შენადნობებში.

ვიღებდით 0,1 გ ნიმუშის წონაკს, ვათავსებდით 100,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას, ვხსნიდით გაცხელებით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით 8,0 მლ სამეფო არაყს ($3HCl:1HNO_3$), ვაცხელებდით, ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე, 2-ჯერ ვამუშავებდით 5,0 მლ კონცენტრირებული მარილმჟავათი, ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე, ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით 10,0 მლ-მდე წყლით, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს ვრეცხავდით რამდენჯერმე ცხელი წყლით. ფილტრატი გადაგვქონდა 200,0 მლ-იან საზომ კოლბაში და ვავსებდით ჭდემდე წყლით, კარგად ვურევდით და ვიღებდით ალიქვოტებს 2,0-5,0 მლ.

ოქროს შენადობის შემთხვევაში ნიმუში იხსნებოდა უნაშთოდ, მიღებული ხსნარი გადაგვქონდა 500,0 მლ-იან საზომ კოლბაში და ვავსებდით გამოხდილი წყლით, კარგად ვურევდით და ვიღებდით ალიქვოტებს 2,0-5,0 მლ-ს. გადაგვქონდა გამყოფ ძაბრში და ანალიზს ვატარებდით 5.1. ქვეთავში მითითებული ანალიზის სქემის მიხედვით. ოქროს შემცველობას ვპოულობდით საკალიბრო მრუდზე (ნახ. 3.1.8), შედეგები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით. ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r = 0,01-0,08-ის ფარგლებშია. ანალიზის სისწორე შემოწმებული იქნა იოდომეტრული მეთოდით. ანალიზის შედეგები მოცემულია მე-16 და მე-17 ცხრილებში. მიღებულია დამაკმაყოფილებელი შედეგები.

ცხრილი 16

ოქროს ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები ტექნიკურ ობიექტებში

$n=4, \alpha=0,95$

№	ნიმუშის დასახელება	$\bar{x}$, Au %	$\bar{x}\pm\delta$	S_r
1	საიუველირო წარმოების ნარჩენები	6,51	6,51 ± 0,62	0,08
2	„———————“	4,01	4,01 ± 0,66	0,08
3	„———————“	4,08	4,08 ± 0,61	0,01
4	„———————“	1,10	1,10 ± 0,18	0,06
5	ოქროს შენადნობი	68,33	68,33 ± 1,49	0,01
6	„———————“	36,77	36,77 ± 1,58	0,01
7	„———————“	58,12	58,12 ± 1,54	0,01
8	„———————“	37,01	37,01 ± 3,30	0,03
9	„———————“	75,78	75,78 ± 2,09	0,01
10	„———————“	35,61	35,61 ± 2,22	0,02

ცხრილი 17

ოქროს იოდომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები ტექნიკურ ობიექტებში

n=3, α=0,95

№	ნიმუშის დასახელება	$\bar{x}$, Au %	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
1	საიუველირო წარმოების ნარჩენები	6,74	6,74 ± 0,79	0,04
2	„———————„	3,89	3,89 ± 0,36	0,08
3	„———————„	4,39	4,39 ± 0,63	0,07
4	„———————„	1,24	1,24 ± 0,16	0,05
5	ოქროს შენადნობი	68,61	68,61 ± 1,16	0,01
6	„———————„	37,09	37,09 ± 1,80	0,01
7	„———————„	57,70	57,70 ± 0,57	0,01
8	„———————„	37,10	37,01 ± 1,21	0,01
9	„———————„	76,29	76,2 9± 0,42	0,02
10	„———————„	36,42	36,42 ± 2,10	0,03

5.3. ოქროს(III)-ის განსაზღვრა ფოტომეტრული მეთოდით 4-სულფობენზოლაზოროდანინის გამოყენებით

ოქროს(III) ქლორიდული კომპლექსი 4-სულფობენზოლაზოროდანინ-თან წარმოქმნის ნარინჯისფერ კომპლექსს. დადგენილია სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა კომპლექსწარმოქმნის რეაქციაზე (თავი IV). მიღე-ბული შედეგების საფუძველზე შემუშავებულია ოქროს განსაზღვრის ახალი ფოტომეტრული მეთოდი: ვიღებდით 10-50 მკგ ოქროს შემცველ ხსნარს, ვუმატებდით 1,0 მლ 1N HCl-ს, 1,0 მლ 0,03%-იან 4-სულფობენ-ზოლაზოროდანინის ხსნარს, ვავსებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით და 15 წუთის შემდეგ ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტი-კურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=490 ნმ, *l*=2 სმ. მიღე-ბული შედეგების საფუძველზე ვაგებდით საკალიბრო გრაფიკს (ნახ. 4.1.3). მეთოდის სისწორე შემოწმებული იქნა „აღებულია-მიღებულია"-ს მეთოდით, სტანდარტული ნიმუშების ანალიზით და ოქროს განსაზღვ-რით სხვა ცნობილი (იოდომეტრული, ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული) მეთოდებით [122].

5.3.1. ოქროს განსაზღვრა მოდელურ ხსნარებში

10-50 მკგ ოქროს შემცველ საკვლევ ხსნარს ვათავსებდით 50,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 1,0 მლ 1N HCl-ს, 1,0 მლ 0,03%-იან 4-სულფობენზოლაზოროდანინს, ვავსებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით და 15 წუთის შემდეგ ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტი-კურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=490 ნმ, *l*=2 სმ. მიღე-ბულ შედეგებს ვითვლიდით საკალიბრო გრაფიკზე (ნახ. 4.1.3). შედე-გები მოცემულია მე-18 ცხრილში.

5.3.2. ოქროს განსაზღვრა სტანდარტულ ნიმუშებში

ანალიზის სისწორის შემოწმების მიზნით ოქრო განსაზღვრული იქნა სტანდარტულ ნიმუშებში, სპილენძის კონცენტრატი, კვარციტული ოქროს მადანი (РЗК-1, РЗК-2).

ვიღებდით სტანდარტული ნიმუშების სხვადასხვა წონაკებს 0,5-1,0 გ-ის რაოდენობით, გადაგვქონდა 250,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 10,0 მლ სამეფო არაყს, ვაცხელებდით ფრთხილად, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. 2-ჯერ ვამუშავებდით კონცენტრირებული მარილმჟავათი. ისევ ვაშრობდით სველ მარილებამდე. მიღებულ ნაშთს ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვაცხელებდით ადუღებამდე და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს რამდენჯერმე ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატის მოცულობას ვაშრობდით 5,0 მლ-მდე. ვუმატებდით 1,0 მლ 1N HCl-ს 1,0 მლ 0,03%-იან 4-სულფობენზოლაზოროდანინს, ვავსებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით და 15 წუთის შემდეგ ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=490 ნმ, l=2 სმ. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით საკალიბრო გრაფიკზე (ნახ. 4.1.3). ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია მე-19 ცხრილში. როგორც ცხრილიდან ჩანს, მიღებულია დამაკმაყოფილებელი შედეგები.

ცხრილი 18

ოქროს ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები მოდელურ ხსნარებში

n=4, α=0,95

№	აღებულია Au, მკგ	მიღებულია Au, მკგ	$\bar{x} \pm \delta$	S_r
1	10,0	9,70	9,70 ± 0,72	0,03
2	20,0	20,06	20,06 ± 0,17	0,003
3	30,0	29,83	29,83 ± 0,65	0,008
4	40,0	40,10	40,10 ± 0,24	0,002
5	50,0	49,83	49,83 ± 0,71	0,005

ცხრილი 19

ოქროს ფოტომეტრული მეთოდით განსაზღვრის შედეგები სტანდარტულ ნიმუშებში

n=3, α=0,95

№	სტანდარტის ,დასახელება	Au, გ/ტ		$\bar{x} \pm \delta$	S_r
		პასპორტით	მიღებულია		
1	Cu-ის კონცენტრატი	13,20	13,23	13,23 ± 1,09	0,030
2	P3K-1	50,00	50,78	50,78 ± 0,88	0,006
3	P3K- 2	52,10	52,94	52,94 ± 0,74	0,005

5.4. ოქროს განსაზღვრა ტექნიკურ ობიექტებში

შემუშავებული ოქროს განსაზღვრის ახალი ფოტომეტრული მეთოდით ოქრო განსაზღვრული იქნა საიუველირო წარმოების ნარჩენებში.

საანალიზოდ ვიღებდით ~0,1 გ ნიმუშის წონაკს, გადაგვქონდა 100,0 მლ-იან ქიმიურ ჭიქებში, ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ აზოტმჟავას, ვაცხელებდით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ვუმატებდით 10,0 მლ სამეფო არაყს, ისევ ვაცხელებდით, ვაშრობდით სველ მარილებამდე, ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას და ვაშრობდით სველ მარილებამდე. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით ორჯერ. მიღებულ ნაშთს ვუმატებდით 5,0 მლ კონცენტრირებულ მარილმჟავას, ვანზავებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით, ვადუღებდით და ცხლადვე ვფილტრავდით. ნალექს ვრეცხავდით ცხელი წყლით. ფილტრატს ვაგროვებდით 200,0 მლ-იან საზომ კოლბაში და ვავსებდით გამოხდილი წყლით ჭდემდე, საიდანაც ვიღებდით ალიქვოტებს (1,0-2,0 მლ). ვუმატებდით 1,0 მლ 1N HCl-ს 1,0 მლ 0,03%-იან 4-სულფობენზოლაზოროდანინის ხსნარს, ვავსებდით 10,0 მლ-მდე გამოხდილი წყლით და 15 წუთის შემდეგ ვზომავდით შეფერილი ხსნარების ოპტიკურ სიმკვრივეს ფოტოკოლორიმეტრ КФК-2-ზე, λ=490 ნმ, l=2 სმ. ოქროს რაოდენობას ვპოულობდით საკალიბრო გრაფიკზე (ნახ. 4.1.3). ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია მე-20 ცხრილში.

ცხრილი 20

ოქროს განსაზღვრის შედეგები ტექნიკურ ობიექტებში

$n=3, \alpha=0{,}95$

№	ნიმუშის დასახელება	მიღებულია $\bar{x}$, Au %			$\bar{x}\pm\delta$	S_r
		ფოტო-მეტრული მეთოდი	იოდმეტ-რული მეთოდი	ექსტრაქ-ციულ-ფოტო-მეტრული მეთოდი		
1	საიუველირო წარმოების ნარჩენები	6,91	6,89	6,65	6,91 ± 0,15	0,11
2	„———"	3,75	3,69	3,54	3,75 ± 0,21	0,020
3	„———"	4,19	4,39	4,08	4,19 ± 0,19	0,015

დ ა ს კ ვ ნ ე ბ ი

1. შესწავლილია $[AuCl_4]^-$-ის როდამინ C-თან კომპლექსწარმოქმნის რეაქციის ოპტიმალური პირობები. დადგენილია, რომ ფოსფორმჟავას თანაობისას pH=0,5-1,0-ის ზღვრებში წარმოიქმნება იისფერი შეფერილობის კომპლექსი, რომელიც მდგრადია 2 საათის განმავლობაში. ექსტრაგენტად შერჩეულია ბენზოლი. ნაჩვენებია, რომ ექსტრაქტის შეფერვის ინტენსივობა მიიღწევა რეაგენტის 15-ჯერადი სიჭარბისას.
2. იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობათა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით დადგენილია მიღებულ კომპლექსნაერთში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა. სამივე მეთოდით მიღებული შედეგები პასუხობს თანაფარდობას Au:R=1:1. მიღებული კომპლექსნაერთის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი $\overline{\varepsilon_k}=6{,}5\cdot10^4$.
3. როდამინ C-ს საშუალებით ოქროს განსაზღვრისას ხელისშემშლელი იონების გავლენის თავიდან აცილების მიზნით შემნიღბავ რეაგენტებად შერჩეულია ფოსფორმჟავა და კომპლექსონ III. დადგენილია ამ რეაგენტების ოპტიმალური რაოდენობები.
4. მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე მოწოდებულია ოქროს განსაზღვრის მოდიფიცირებული ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი როდამინ C-ს გამოყენებით. მეთოდის სისწორე შემოწმებულია მოდალური ხსნარების, სტანდარტული ნიმუშების ანალიზით, დანამატის მეთოდის გრაფიკული ხერხით და ოქროს განსაზღვრით სხვა ცნობილი მეთოდებით.
5. რთული შედგენილობის (კვარციტი, სულფიდური მადანი, სილიკატური მადანი, სპილენძის კონცენტრატი) ობიექტებში მიკრორაოდენობა ოქროს განსაზღვრისათვის პირველად არის გამოყენებული როდამინ C, მისი წინასწარი კონცენტრირების გარეშე. გამარტივებულია ამ რეაგენტით მიკრორაოდენობა ოქროს განსაზღვრის მეთოდი.

6. პირველად არის შესწავლილი ოქრო(III)-ის ურთიერთქმედების რეაქცია 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან. დადგენილია რეაქციის მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობები. კომპლექსის შეფერილი ხსნარების მაქსიმალური ოპტიკური სიმკვრივე მიიღება pH=1-3-ის ზღვრებში, რეაგენტის 5-ჯერადი სიჭარბისას, რეაგენტების შერევიდან 15 წუთის შემდეგ და მდგრადია 2 საათის განმავლობაში.
7. დადგენილია ოქრო(III)-ის 4-სულფობენზოლაზოროდანინთან წარმოქმნილი კომპლექსის სპექტროფოტომეტრული მახასიათებლები. გამოთვლილია კომპლექსნაერთის შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი $\overline{\varepsilon_k}=7{,}2\cdot10^3$. იზომოლური სერიის, მოლურ თანაფარდობათა და წონასწორობის გადანაცვლების მეთოდებით დადგენილია მიღებულ კომპლექსნაერთში მორეაგირე კომპონენტების თანაფარდობა. ამ მეთოდებით ნაჩვენებია, რომ სისტემაში წარმოქმნილი კომპლექსი პასუხობს თანაფარდობას Au:R=1:2.
8. შესწავლილია სხვადასხვა იონის გავლენა კომპლექსწარმოქმნაზე. დადგენილია, რომ კომპლექსწარმოქმნას ხელს არ უშლის 1:1 თანაფარდობით კადმიუმი(II), კობალტი(II), მანგანუმი(II), ვერცხლისწყალი(II), რკინა(III), 1:100 თანაფარდობით – სპილენძი(II), ხელს უშლის 1:1 თანაფარდობით ვერცხლი(I) და – ნიკელი(II).
9. შემუშავებულია მიკრორაოდენობა ოქროს განსაზღვრის ახალი მეთოდი 4-სულფობენზოლაზოროდანინის გამოყენებით. მეთოდი გამოყენებულია ოქრო(III)-ის განსაზღვრისათვის ტექნიკურ ობიექტებში. მეთოდის სისწორე შემოწმებულია მოდელურ ხსნარებზე, სტანდარტული ნიმუშების ანალიზით და ოქროს განსაზღვრით სხვა ცნობილი მეთოდებით. მიღებული შედეგები დამუშავებულია მათემატიკური სტატისტიკის მეთოდით. ფარდობითი სტანდარტული გადახრა S_r= 0,01-0,08.

ლიტერატურა

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. Изд-во „Наука". М. 1973.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., „Госгеолтехиздат", 1961, 539 с.
3. Звягинцев О.Е. Геохимия золота. М-Л. Изд-во АН СССР, 1941, 114 с.
4. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия, ч.2. М., Мир, 1972, 871 с.
5. Реми Г. Курс неорганической химии, ч.2., М., Мир, 1966, 836 с.
6. Пещевицкий Б.Н. и др. Химия соединений золота в водных растворах. В кн.: Восьмое совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов. Тезисы докладов. Новосибирск, 1969, с. 4-5.
7. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М., „Мир", 1967, 407 с.
8. Пшеницин Н.К., Симановский П.В. Метод анализа медного шлама содержащего платиновые металлы. В кн.: Изв. сектора платины и др. благородных металлов ин-та общей и неорганической химии АН СССР. 1940, вып. 17, с. 129-133.
9. Шнайдерман С.Я. Открытие и колориметрическое определение золота с помощью аскорбиновой кислоты. Укр. химический журнал, 1955, т.21, №2, с. 261-264.
10. Пшеницин Н.К., Гинзбург С.И., Прокофьева И.В. Определение платины, палладия и золота при их совместном присутствии методами потенциометрического титрования. Журнал аналитической химии. 1962, т.17, вып. 3, с. 343-346.
11. Пешков И.А. О применении бензидина, о-толидина, о-дианизидина в качестве индикаторов при титровании золота гидрохиноном. „Научные труды Тульского горного ин-та", 1958, сб. 1, с. 229-238.

12. Рейшахрит Л.С., Сухобокова М.С. Амперметрическое титрирование золота гидрохиноном.Журнал аналитической химии, 1975, т.12, вып. 1., с. 146-148.
13. Пащенко А.И., Сонгина О.А., Каргина Н.И. Амперметрическое титрование золота тиомочевиной. Заводская лаборатория, 1965, т.31, №11, с. 1312-1314.
14. Deshmukh G.S., Tatwawadi S.v., Surendranath M. Amperometric Determination of gold with thiourea – Currents Sci., 1963, v. 32, №2, p.69.
15. Iordanov N., Daiev Ch. N,N,N',N'-tetramethyl-o-tolidin (tetron) als reagentz zur Bestimmung geringer mengen vor oxydationsmitteln. „Talanta", 1963, v. 10, February, p.163-167.
16. Daiev Ch., Iordanov N. Eine photometrische methode zur bedtimmung geringer mengen Von Gold mit N,N,N',N'-tetramethyl-o-tolidin (tetron). „Talanta", 1964, v. 11, March, p.501-506.
17. Lee Kum – Tatt. Chlorpromazine hydrochloride as an Analytical reagent. Part II. Colorimetric determination of micro quantities of gold. Analyt. Chem. Acta. 1962, vol. 26, №5, p. 478-481.
18. Шиленко Е.А., Подберезская Н.К., Шербов Д.П. Новая флуоресцентная реакция золота с n-диметиламинобензилиденроданином. В кн.: Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов. Алма-Ата, 1962, с. 101-107.
19. Cotton T.M., Woolf A.A. The micro determination of gold with p-metyl-aminobenzylidenrhodanine. Analyt. Chem. Acta, 1960, v.22, №2, p. 1912-194.
20. Манджгаладзе О.В., Басаргин Н.Н., Телия Н.М., Чичуа Д.Г. Изучение комплексообразования золота с 4-метилбензолазороданином. //Координационная химия, т.12, №9, 1992. С. 992-995.
21. Телия Н.М., Манджгаладзе О.В., Чичуа Д.Г. Фотометрическое определение золота с помощью 4-метилбензолазороданина. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1991, т.17(2), с.98.

22. Розовский Ю. Азороданины и азотиороданины как аналитические реагенты для фотометрическое определения и концентрирования платиновых элементов. /Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., 1974.

23. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе. Журнал аналитической химии, 2000, т.55, №3, с. 280-285.

24. Демкин А.М. Определение золота, серебра и меди в сплавах на основе золота с применением потенциостатической кулонометрии. Журнал аналитической химии, 2004, т.59, №6, с. 649-656.

25. Блюм И.А., Ульянова И.А. Экстракционно-фотометрическое определение золота в рудах. Труды Казанского научно-исследовательского ин-та минерального сырья. 1960, вып. 3, с. 289-295.

26. Блюм И.А., Ульянова И.А. Фотометрическое определение золота с кристаллическим фиолетовым. Методы химическкого синтеза минерального сырья. 1963, вып. 7, с. 39-42.

27. Золото. Фотометрическое определение золота с бриллиантовым зеленым. В кн.: „Методы химического анализа минерального сырья". М., 1968, с.9-10.

28. Kothny E.L., Trace determination of mercury, thallium and gold with crystal violet. Analyst, 1969, vol.94, №1116, p.198-203.

29. Романаускас Э.Н. и др. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для спектрофотометрического определения микроколичеств некоторых ионов. Журнал аналитической химии, 1969, т.24, вып. 2, с. 244-246.

30. Горбунова Н.Н., Бусев А.И., Иванов В.М. Экстракционно-фотометрическое определение Au в черновой меди. Журнал аналитической химии, 1970, т.25, вып. 8, с. 1471-1476.

31. Маркова Н.В. К вопросу определения золота в рудах. Труды центр. науч. иcлед. горноразвед. ин-та, 1967, вып. 77, с. 199-205.
32. Озерова Н.Л., Волкова З.Г. Колориметрическое определение золота при помощи бриллиантового зеленого в подземных водах. В кн.: Новые методы анализа химич. состава подземных вод. М., 1967, с. 38-43.
33. Хоменко Г.А. Определение платиновых металлов и золота в платиновых рудах. В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М., 1971, с. 62-66.
34. Fogg A.G. et al. A critical study of brilliant green as a spectrophotometric reagent: the determination of perrhenate and gold. Analyst, 1970, v.95, №1137, p. 1012-1017.
35. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М., Мир, 1985, 359 с.
36. Данчева Р., Белова С. Фотометрическое определение золота с помощью родамина Б. Химия и индустрия. 1964, т.36, №3, с. 109-111.
37. Кристалев П.В., Кристалева Л.Б., Оборин В.В. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств золота в материалах высокой чистоты. Сб. научн. трудов Перм. политехн. ин-та, 1969, №52, с. 27-30.
38. Столяров К.П., Григорьев Н.Н., Новиков Р.Н. Флуориметрическое определение золота с родамином С. В кн.: Анализ благородных металлов. М., 1965, с. 21-27.
39. Таскарин Б.Т., Шербов Д.П. Флуоресцентная реакция золота с родамином С. В кн.: Химия и химич. технология. Сб. ст. аспирантов и соискателей, т. 3-4, Алма-Ата, 1965, с. 208-210.
40. Onishi H. Spectrophotometric determination of gold with rhodamine B. Mikrochim. Acta, 1959, №1, s. 9-17.
41. Подберезская Н.К., Сушкова В.А. К методике экстракционно-фотометрического определения золота с бутилродамином С. Заводская лаборатория, 1970, т. 36, №10, с. 1197.

42. Подберезская Н.К., Сушкова В.А. Флуоресцентное определение субмикрограммовых количеств золота в металлической меди. Заводская лаборатория, 1970, т. 36, №9, с. 1048.
43. Подберезская Н.К., Сушкова В.А., Шиленко Е.А. экстракционно-флуоресцентное определение субмикрограммовых количеств золота с бутилродамином С. Заводская лаборатория, 1967, т. 33, №2, с. 152-154.
44. Богачева Л.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Сорбционно-атомно-флуоресцентное определение золота в рудах. Журнал аналитической химии, 1998, т.53, №7, с. 764-771.
45. Ганчев Н., Атанасова Б. Фотометрическое определение золота в концентратах и промежуточных продуктах свинцево-цинкового производста. Журнал аналитической химии, 1966, т.22, вып.2, с. 274-276.
46. Акимов В.К., Бусев А.И., Шубашвили Л.В., Шведова Н.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение золота с диантипирилпропилметаном. Заводская лаборатория, 1972, т. 38, №2, с. 146-148.
47. Акимов В.К., Бусев А.И., Шубашвили Л.В., Шведова Н.В. Экстракция галогенидных кломплексов золота(III) с некоторыми производными пиразолона. Журнал аналитической химии, 1973, т.28, вып. 2, с. 389-390.
48. Телия Н.М., Акимов В.К., Иванов В.К., Долидзе Л.Ш. Экстракционное атомно-абсорбционное определение золота в цианидных растворах. Изв. АН Груз. ССР, сер. хим., 1983, т.9, №1, с. 69-71.
49. Акимов В.К., Телия Н.М. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в цианидных растворах сульфидных руд. Заводская лаборатория, 1983, т. 49, №8, с. 28-29.
50. Акимов В.К., Телия Н.М. Исследование экстракции цианидных ионно-ассоциативных комплексов металлов с производными пиразолона. Изв. АН Груз. ССР, Сер. хим., 1983, т.9, №4, с. 258-262.

51. Рудзит Г.И., Акимов В.К., Телия Н.М. Экстракция цианидных комплексов благородных металлов с производными пиразолона. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1978, №1, с. 81-84.
52. Филатова Д.Г., Рязанова Л.М., Ширяева О.А., Зоров Н.Б., Карпов Ю.А. Атомно-абсорбционное определение золота в форме комплексных амиакатов. Журнал аналитической химии, 2004, т.59, №3, с. 277-279.
53. Басаргин Н.М., Зуева М.В., Розовский Ю.Г., Пащенко К.П. Концентрирование золота полимерным хелатным и сорбентами и определение его в породах и рудах. Журнал аналитической химии, 2005, т.60, №3, с. 264-270.
54. Басаргин Н.М., Зуева М.В., Розовский Ю.Г. Сорбционно-спектроскопическое определение золота(III) с применением новых полимерных комплексообразующих сорбентов в анализе природных минеральных объектов. Заводская лаборатория, 2004, т. 70, №5, с. 13-19.
55. Зуева М.В., Басаргин Н.М., Розовский Ю.Г. Физико-химические исследования полимерных хелатных сорбентов и их применение в анализе минеральных объектов для определения золота. Фналитика России. Материалы Всероссиской конференции. Москва, 2004, с. 158.
56. Чэн Тянь-чи, Е.Шуай-гуань. Применение мышьково-органических соединений в анализе неорганическиих веществ. I.о-аминобензоларсоновая кислота как аналитический реактив для открытия и определения малых количеств золота. Реф. журнал „Химия". 1958, №23, реф. 77214.
57. Вешева Л.В., Рейшахрит Л.С., Шербакова С.М. Амперметрическое титрование золота и палладия бензидином. В кн.: Применение органич. реагентов в аналит. химии. Л., 1969, с. 218-220.
58. Гиллебранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1957, 1016 с.
59. Пастухова М.М., Лачко О.А., Долгорукова Г.С. Пробирно-химическое определение микропримеси золота в металлической сурьме. Труды Всесо-

юзн. научн-исслед. ин-та стандартных образцов и спектр. этанолов, 1967, вып. 3, с. 62-64.

60. Бабенко Н.Л., Чистяченко И.Н. К вопросу определения золота в углистых сланцах и продуктах их переработки. Труды ин-та металлургии и обогощения А.Н. Кахз. ССР, 1968, т.31, с. 53-58.

61. Бусев А.И., Зайцев Б.Е., Акимов В.К. О строении соединений антипирина и его производных с ацидокомплексами металлов. Журнал общей химии, 1965, т.35, вып. 9, с. 1548-1551.

62. Волошина В.В., Усатенко Ю.И., Аршикевич А.М. Применение димеркаптотиопиронов для амперометрического опредедления теллура, золота, селена. Заводская лаборатория, 1970, т. 36, №5, с. 530-534.

63. Holland W.I., Bozic J. Spectrophotometric determination of gold with 2,2′-dipyridyl. Analyt. chem., 1967, v.39, №1, p. 109-110.

64. Горюшина В.Г., Гайлис Е.Я. Применение дитизона для определения малых количеств золота. Заводская лаборатория, 1953, т. 19, №7, с. 785-788.

65. Синякова С.И., Цветкова Л.А. Определение примесей кадмия, серебра и золота в металлическом висмуте при помощи дитизона. Труды комиссии по аналит. химии. 1960, т.12, с. 191-205.

66. Beardsley D.A. et. al. Dithizonates of gold and palladium. Talanta, 1966, v.13, №2, p. 328-330.

67. Ądam J., Pribil R. Extraction with long-chain amines. – IV Separation and colorimetric determination of gold. Talanta, 1971, v.18, №4, p. 405-409.

68. Гарус З.Ф., Тулюпа Ф.М., Усатенко Ю.И. Диэтанолдитиокарбаминат калия – амперометрический реагент для определения небольших количеств золота(III). В кн.: Определение микропримесей, ч.2., М., 1968, с. 72-77.

69. Тулюпа Ф.М., Усатенко Ю.И. Применение диэтилдитиокарбамата натрия для амперометрического титрования золота. Научные труды Днепропетровского химико-технологического института. 1959, вып. 12, ч.1, с. 189-193.

70. Poonia N.S., Bakre V.P. Determination of silver, gold, palladium and platinium on millidram scale; m-(mercaptoacetamido) phonol as gravimetric reagent. Mikrochim acta, 1968, №6, s. 1204-1211.

71. Mikhezji A.K. Gravimetric determination of gold(III) by 2-mercaptoacctic (thioglycollic) acid. Analyt. chem. acta, 1960, v.23, №4, p. 325-327.

72. Руденко Н.П., Кордюкевич В.О. О взаимодействии золота с 8-меркапто-хинолином и его гравиметрическом определении. Журнал аналитической химии, 1966, т.21, вып.1, с. 18-22.

73. Hashmi M.H. et al. Colorimetric deermination of gold(III) using 3-methyl-4-vanillidine isoxazolone-5. Mikrochim acta, 1970, №6, s. 1214-1219.

74. Иванов В.М., Бусев А.И., Горбунова Н.Н. Экстракционно-фотометрическое определение золота. Журнал аналитической химии, 1970, т.25, вып. 3, с. 461-465.

75. Soriano J.C., Iungreis E. A new spot test for auric gold with N-N'di-2-naphthyl-p-phenylenediamine. Talanta, 1960, v.5, №2, p. 127-128.

76. Ганчев Н., Димитрова А., Футеков Л. Гравиметрическое определение золота(III) при помощи нитрона. Украин. химич. журнал. 1970, т.36, №11, с. 1184-1186.

77. Popa G., Paralescu I., Mircea D. Spektrophotometrische Bestimmungen von Gold(III), Eisen(III), Cer(IV) und Vanadium(V) mit Pikraminsäure/ Z. analyst. çhem., 1961, Bd. 184, №5, s. 353-355.

78. Gagliardi E., Presinger P. Photometrische Bestimmungen von Gold und Kobalt mit Pyridin-2-aldoxim. Microchim acta, 1965, №4, s. 791-797.

79. Минасян К.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение золота с помощью полиэтиленгликоля – 4000. В кн.: Применение экстракции и ионного обмена в анализе благородных металлов. М., 1967, с. 67-75.

80. Полберезская Н.К., шиленко Е.А. Определение золота в рудах посредством полиэтиленгликоля. В кн.: Исследование цвет. и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов. Алма-Ата, 1969, с. 112-117.

81. Bravo O., Iwamoto R.T. Extraction of tetrabutylammonium tetrachloroaurate(III) into chloroform solution of tetrabutylammonium perchlorate and spectrophotometric determination of gold. Analyt. chem. acta, 1969, v.47, №2, p. 209-214.

82. Murphy J.W., Affsprung H.E. Extraction and determination of gold with tetraphenylarsonium chloride. Analyt. chem., 1961, v.33, №12, p. 1658-1660.

83. Шумская А.И., Усатенко Ю.И. Амперометрическое титрование золота тиомочевиной и ее производными. Научные труды Днепропетровского химико-технологического института. 1961, вып. 12, ч.2, с. 173-175.

84. Champann A.H., Price J.W. The photometric determination of small amounts of gold in tin-lead solders – Metalyrgia, 1968, v.78 , №469, p. 217-218.

85. Бабко А.К., Целинский . Титриметрическое определение золота(III) 8-меркаптохинолином с цветными индикаторами. Украинский химический журнал. 1969, Т.35, №9, с. 984-985.

86. Тараянц В.М., Погосян А.Н. Амперметрическое определение серебра и золота тиосалициловой кислотой. Изв. ВУЗ-ов. Химия и химич. технология, 1969, т.12, №6, с. 728-732.

87. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Изд-во „Мир". М., 1975, 531 с.

88. Sen B. Spectrophotometric determination of gold with phenol-α-pyridylketoxime. Analyt. chem. acta, 1959, v.21, №1, p.35.

89. Шкробот Э.П., Шебармина Н.И., Бакиновская Л.М. Фотометрическое определение золота с реагентом о-фенилендиамином. Заводская лаборатория, 1971, т.37, №11, с.1296-1298.

90. Шнайдерман С.Я.Колориметрическое определение золота с помощью фенолов. Изв. Киеа. политехн. ин-та, 1956, т.17, с. 204-213.

91. Тараян В.М., Микаелян Д.А. Экстракционно-фотометрическое определение золота(III) фуксином. Армянский химич. журнал, 1969, т.22, №4, с. 369-370.

92. Бусев А.И., Горбунова Н.Н., Иванов В.М. Изучение селективности определения золота(III) с реагентом хромпиразол I в присутствии платиновых металлов. Заводская лаборатория, 1971, т.37, №1, с. 26-27.

93. Иванов В.М., Бусев А.И., Горбунова Н.Н. Способ экстракционно-фотометрического определения золота в меди. Авт. свид. СССР, кл. 42 1, 3/08 (a. 01п 21/24, C 01_9 7/00, №285320, заявл. 20.06.69, опубл. 28.12.70.

94. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. М. „Металлургия“, 1980, 232 с.

95. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. Изд-во „Мир“, 1971, 501 с.

96. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов, ч. 2, М., Мир, 1969, 399 с.

97. Гусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. М., изд-во МГУ, 1971, 139 с.

98. Сб. „Синтезы органических препаратов“ (пер. с англ.). М., 1953, 436 с.

99. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе (пер. с англ.). М., 1975, 170 с.

100. Гурьева Р.Ф., Трутнева Л.М., Саввин С.Б. Новые реагенты на основе 3-замещенных роданина и тиопропиороданина. //Журнал органической химии, т.33, №4, 1978, с. 632-634.

101. Саввин С.Б., Пропиещова Р.Ф. Синтез и свойства азосоединений на основе роданина и тиороданина. // Журнал аналитической химии, т. 28, №12, 1973. С. 2277-2280.

102. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б., Щеглова Н.В. Об особенностях взаимодействия серебра с азозамещенными роданина. // Журнал аналитической химии, т. 31, №6, 1976. С. 660-666.

103. Гурьева Р.Ф., Саввин С.Б. Азороданины и их применение в химическом анализе. // Журнал аналитической химии, т.47, №7, 1992. С. 1157-1171.

104. Пятницкий И.В., Сусхан В.В. Серия „Аналитическая химия элементов". Серебро. М., „Наука", 1975, 259 с.

105. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филипова Л.М. Серия „Аналитическая химия элементов". Аналитическая химия ртути. Изд-во , „Наука", М., 1974, 227 с.

106. Фаигль Ф. Капельный анализ органического вещества. М., Гос. научн. техн. изд-во хим. литературы, 1962, 313 с.

107. Органические реагенты в аналитической химии. Межвузовский сборник научных трудов, Пермь, 1983, 143 с.

108. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., „Химия", 1971, 390 с.

109. Цоллингер Г., Химия азокрасителей. М., Госхимиздат, 1960, 363 с.

110. Степанов Б.И. Введение в химию и технологии органических красителей. „Химия", 1971, 39 с.

111. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. М., „Химия", 1976, 375 с.

112. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, изд. АН УССР, 1955, 430 с.

113. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. М-Л. „Химия", 1964, 207 с.

114. Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений (под ред. В.М. Вдовенко). М-Л., „Химия", 1964, 84 с.

115. Бабко А.К., Штоколо М.И. Применение метода изомолярных серий и метода сдвига равновесия с использованием металл-индикаторов для определения состава комплексов. //Укр. хим. Журнал, т.28, №3, 1962. С. 293-301.

116. Li Zaijun, Pan Jiaomai, Tang Jain. Highly Sensitive and selective spectrophotometric method for determination of trance gold in geological

samples with 5-(2-hudroxy-5-nitrophenylazo)rhodanine. Anal. Bioanal. Chem. 2003, v.375, №3, p. 408-413.

117. Столярова И.Л., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. Ленинград, „Недра", 1981.

118. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Максирование и демаксирование в аналитической химии. М., „Наука", 19906 22 с.

119. Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе минеральныхобъектов. Изд. „Наука", М. 1977. С. 132-137.

120. Мацаберидзе Т.Г., Буркадзе З.К., Аревадзе Н.Г., Супаташвили Г.Д. Экспресс-метод экстракционно-фотометрического определения микроколичеств золота(III) с применением родамина С. Georgian Engineering News, 2001, №2, с. 95-98.

121. Z. Burkadze, T. Matsaberidze, K. Grigalashvili, G. Supatashvili. Study of Associates of Halogenide complexes of Gold with Rhodamine C. Bulletin of the Goergian Academy of Sciences, 2003, v.167, №2, p. 261-263.

122. თელია ნ., ბურკაძე ზ. 4-სულფობენზოლაზოროდანინი – ახალი ფოტომეტრული რეაგენტი ოქრო(III)-ის განსაზღვრისათვის. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2005, გვ.

123. Буркадзе З.К., Мацаберидзе Т.Г. Определение микроколичеств золота(III) в природных объектах экстракционно-фотометрическим методом с применением родамина С. Georgian Engineering News, 2005, №2, с. 149-150.