

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Lubomír Čáp

Über die Ausnutzung von Capri- Blau für extraktionsphotometrische Bestimmungen  
von Reinen Au(III) - Lösungen

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
12 (1972), No. 1, 355--363

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119996>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to  
digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain  
these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped  
with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics  
Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra analytické chemie přírodovědecké fakulty University Palackého v Olomouci  
 Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Ružička, CSc.*

## ÜBER DIE AUSNUTZUNG VON CAPRI-BLAU FÜR EXTRAKTIONSPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNGEN VON REINEN Au(III) — LÖSUNGEN

LUBOMÍR ČÁP

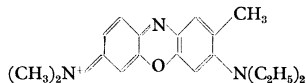
(Eingelangt am 3. Juni 1971)

Viele anorganische komplexe Metallanionen, wie z. B. Halogeno-oder Rhodanokomplexe können basische organische Farbstoffe assoziieren und unter dieser Form sich in nichtpolare Lösungsmittel extrahieren lassen. Falls es zur Extraktion des Farbstoffs allein kommt, sein Assoziat im stöchiometrischen Verhältnis gebildet wird und sein Verteilungskoeffizient für Extraktionszwecke vorteilhaft ist, kann man diesen Umstand für zahlreiche extraktionsphotometrische Bestimmungen dieser Komplexanionen ausnutzen. Einige basische Farbstoffe sind auch für Bestimmungen halogenkomplexer Au(III) anionen in Verwendung getreten. Eine Übersicht von bisher angewandten Farbstoffen für extraktionsphotometrische Bestimmungen der Au(III) Lösungen ist an der Tabelle 1 gegeben.

*Tabelle 1: Übersicht der für Au(III) - Bestimmungen benutzten Farbstoffe*

Farbstoff	Lösungsmittel	Medium	Literatur
Rhodamin S(B)	Benzen	0,5 – 6,0 ON HCl	1, 2, 3
	Isopropyläther		4, 5, 6
	Benzen-Aceton	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KCl	7
Butylrhodamin S	Benzen-Diethyläther	4N HBr	8
	Benzen	6N HCl	9
Methylviolett	Benzen	0,75 N HCl	10
	Trichlorethylen	1N HCl	11
Ethylviolett	Benzen	0,75N HCl	12
Kristallviolett	Benzen, Toluol	0,1 – 1N HCl	10, 13, 14, 15
Brillantgrün	Toluol	0,5 – 1N HCl	16
Methylgrün	Benzen	pH ~ 1,0 – 1,2	17
Methylgrün	Dichlorethan-		
	Trichlorethan		18
Methylenblau			18
Toluidinblau			18
Fuchsin	Butylazetat	0,6 – 4N HCl	19
Dimethylthionin	Dichlorethan-		
	Trichlorethan		20
Trimethylthionin	Dichlorethan-		
	Trichlorethan		20
Meldolas Blau	Dichlorethan-		
	Trichlorethan		20
Basisches Blau K	Benzen	3N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21

In der nachstehenden Mitteilung ist für Au(III) Mikroquantenbestimmungen der von der Gruppe von Oxazinfarbstoffen stammende Farbstoff — Capri Blau — angewandt.



### Experimenteller Teil

Die wässrige Grundlösung des Farbstoffs wurde mit  $5,00 \cdot 10^{-4}$  M Konzentration zubereitet. Der Reinheitsgrad eines kommerziellen Präparats wurde an einer dünnen Silikagelschicht im Azeton-Ammoniak System (9 : 1) chromatographisch kontrolliert. Die Konzentration der Farbstoff-Grundlösung hat man potentiometrisch unter Benutzung von  $TiCl_3$  begläubigt.

Die  $AuCl_3$  - Vorratslösung wurde unter Auflösung des gelben  $Au^{3+}$  - Chlorids in 0,01N HCl hergestellt. Präzise  $4,96 \cdot 10^{-3}$  M Konzentration von Au wurde im Wege der  $TiCl_3^{2+}$  - Titration auf „prune“-Indikator <sup>22</sup>bestimmt.

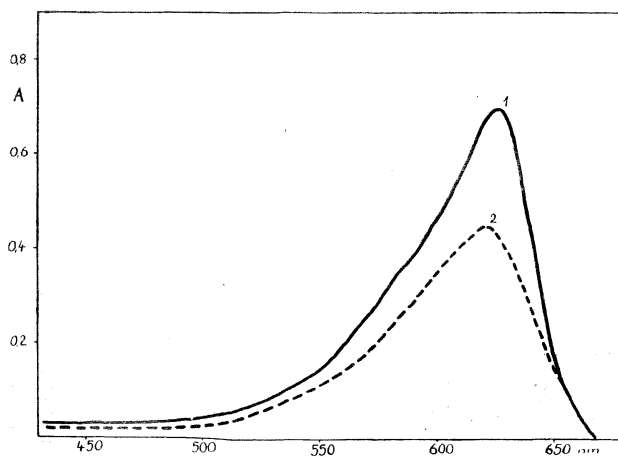


Abb.1 Absorptionskurven der Au(III)-Assoziate mit Capri-Blau für Äthylazetatextraktion  
 $1,00 \cdot 10^{-2}$  M  $H_2SO_4$ ;  $1,00 \cdot 10^{-2}$  M Au(III);  $1,00 \cdot 10^{-4}$  M Farbst. d = 1,00 cm; Phasenverhältnis 1 : 1  
 Kurve 1 —  $5,00 \cdot 10^{-2}$  M KBr  
 Kurve 2 —  $5,00 \cdot 10^{-2}$  M KCl

Die übrigen Chemikalien (KBr, KCl, Säuren) wurden im p. a. Reinheitszustand benutzt, ebenso auch das Äthylacetat nach seiner Redestillation.

PH-Werte wurden auf dem PH-Meter „Beckman G“, Absorptionskurven am Spektralphotometer „Spektromom 201“ gemessen. Die übrigen Abhängigkeiten hat man auf dem Spektralphotometer „VSU-1“ gemessen.

Die eigene Äthylacetatextraktion wurde in 50 ml Scheidetrichtern beim Phasenverhältnis 20:20 ml durchgeführt. Nach der Vermengung sämtlicher Komponenten, ihrer Ergänzung auf das gewünschte Volumen, sowie nach der Zugabe von genauem Lösungsvolumen hat man gleich die Extraktion unter intensivem Schütteln durchgeführt. Nach der Phasenabtrennung wurde die organische Schicht zentrifugiert und der Extinktionswert gemessen.

Es wurden Absorptionskurven eines Au(III) enthaltenden Farbstoffassoziates im Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> Medium nach Äthylacetatkonzentration gemessen. Absorptionsmaximen der beiden Kurven liegen bei  $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$  (Abb. 1). Bei der aus Bromidmedium durchgeführten Extraktion ist die Extraktabsorption bei gleicher Au(III) Ausgangskonzentration bedeutsam höher.

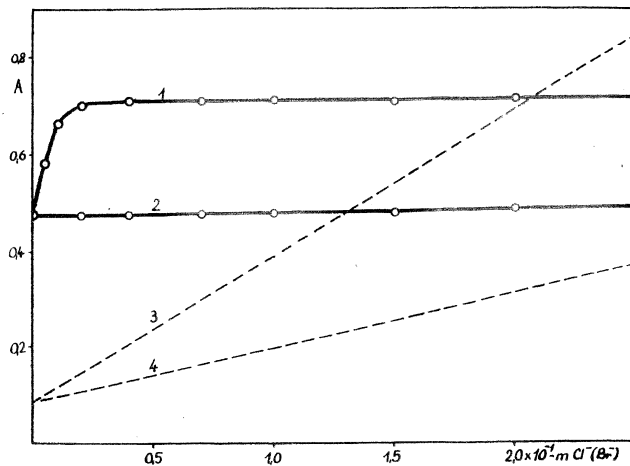


Abb. 2 Extinktionsabhängigkeit der Assoziate an der in wässriger Phase stattfindenden Halogenidkonzentration

Kurven Nr. 3 u. 4 - Blindwerte  
 Nr. 3. Bromid; Nr. 4 - Chlorid  
 Kurven Nr. 1 u. 2 - nach Ableseung des Blindversuchs erzielte Werte  
 Nr. 1 - Bromid; Nr. 2 - Chlorid  
 $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M Au(III)}$ ;  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Farbst.  
 Phasenverhältnis 1:1;  $d = 1,00 \text{ cm}$   $\lambda = 625 \text{ nm}$

Ferner hat man die Abhängigkeit an Chlorid-, bzw. Bromidionenkonzentration (Abb. 2) beobachtet. Es wurde festgestellt, dass der unter Form von KCl durchgeführte Chloridionenzusatz auf den einem extrahierten Assoziat (Kurve No 4, Abb. 2) entsprechenden Extinktionswert keinen Einfluss ausübt und dass es bloss zur Erhöhung des experimentellen Blindwertes kommt (Kurve 4, Abb. 2). Der KBr-Zusatz hat einen ungefähr 1/3 betragenden Extinktionsanstieg zu Folge und durch weitere KBr-Zugabe wird die Extraktionsfähigkeit des Assoziats selbst keinerlei beeinflusst (Kurve No 1, Abb. 2) Der Blindwertanstieg ist aber im Vergleich mit den Chloridionen (Kurve No 3, Abb. 2) bedeutsam höher. Kurven Nr 1 und 2 wurden nach Blindwertablesung aufgetragen. Im weiteren Verlauf der Arbeit hat man das 0,05M KCl bzw. KBr-Medium gewählt.

In der Abb. 3 sind Extraktionsabhängigkeiten der Au(III) chloro- und Bromokomplexe vom pH-Wert einer festen Phase aufgetragen. Entsprechende pH-Werte wurden entweder unter verschiedener HCl (HBr) Konzentration — Kurven Nr 3 und 4, Abb. 3, oder unter Benutzung von  $H_2SO_4$  bei konstanter

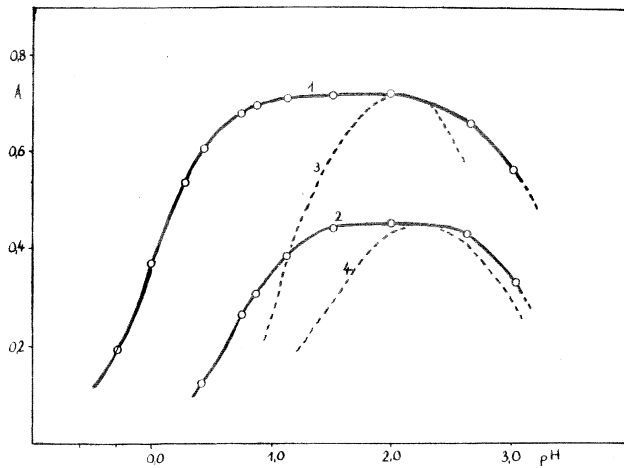


Abb. 3 Extraktionsabhängigkeit der Assoziatv vom pH der wässrigen Phase  
 $1,00 \cdot 10^{-5} M$  Au(III);  $1,00 \cdot 10^{-4} M$  Farbst. d. 1,00 cm  
 Phasenverhältnis 1: 1; 2: 625 nm;  
 pH-Wert-Einstellung:  
 Kurve Nr 1 —  $H_2SO_4 + 5,00 \cdot 10^{-2} M$  KBr  
 Kurve Nr 2 —  $H_2SO_4 + 5,00 \cdot 10^{-2} M$  KCl  
 Kurve Nr 3 — HBr;  
 Kurve Nr 4 — HCl.

KCl(KBr)-Konzentration — Kurven Nr 1 und 2, Abb. 3 — eingestellt. Es hat sich als günstiger gezeigt die zweite Einstellungsmethode des pH-Wertes zu benutzen, denn die Assoziatextraktion weniger vom pH-Wert abhängig ist. Dieses ist auch für die Bestimmung weit günstiger.

Die Extraktionsabhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes ist in der Abb. 4 angeführt. Im Falle der Au(III) Chloro- und Bromokomplexe ist mit Bezug auf die Au-Konzentration mindestens siebenfacher Farbstoffüberschuss nötig. Höhere Farbstoffüberschüsse üben auf die Extraktion keinen Einfluss aus und in beiden Fällen führen sie Blindwertzunahme herbei. Aus diesem Grund sind sie daher unerwünscht. (Kurven Nr 3 und 4, Abb. 4).

Das im Assoziat stattfindende Komponentenverhältnis wurde an Hand der Jobschen Variationsmethode (Abb. 5) festgestellt. In den beiden Fällen wurde das Verhältnis Komplexmetallanion : Farbstoff 1 : 1 gefunden.

Es wurden auch Zeitabhängigkeiten der Extraktion beobachtet. Man hat festgestellt, dass es beim intensiven Schütteln der frischzubereiteten Lösung zu sehr rascher Gleichgewichtseinstellung kommt. Es genügt ein intensives, eine Minute dauerndes Schütteln. Die eigene Assoziat-extraktion soll immer möglichst bald nach der Farbstoffzugabe an die wässrige Phase durchgeführt

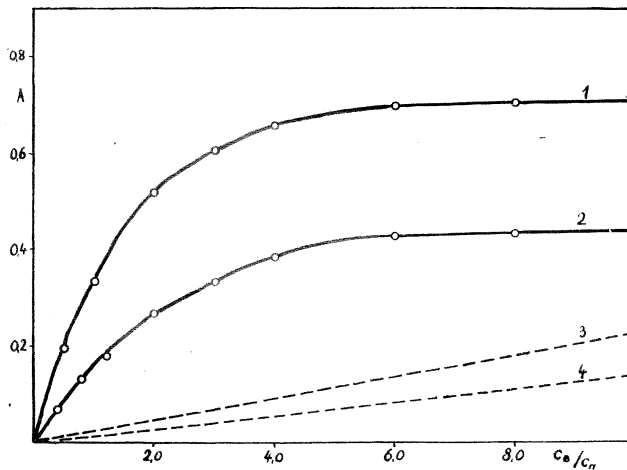


Abb. Nr. 4 Extraktionsabhängigkeit der Assoziat vom der Farbstoffkonzentration  
 $1,00 \cdot 10^{-2} \text{M H}_2\text{SO}_4$ ;  $1,00 \cdot 10^{-6} \text{M Au(III)}$ ; Phasenverhältnis 1 : 1;  $d = 1,00 \text{ cm}$ ;  $\lambda = 625 \text{ nm}$ ;  
 Kurven Nr. 1 und 2: Werte nach Ablesung der Blindversuche  
 Kurven Nr. 3 und 4: experimentale Blindwerte  
 Kurven Nr. 1 und 3:  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{M KBr}$ ; Kurven Nr. 2 und 4:  $5,00 \cdot 10^{-3} \text{M KCl}$

werden, sonst kommt es zur Reduktion der Extraktionsfähigkeit. Auch die Ausfärbungsstabilität der organischen Schicht ist nicht zu gross und dies hat eine nur schrittweise zeitabhängige Reduktion der Ausfärbung zu Folge. Im Falle des Au-Bromokomplexes tritt ein bisschen mehr stabile Färbung der organischen Schicht in Erscheinung. In beiden Fällen ist es aber am günstigsten die Messungen im Verlauf einer Stunde nach der Durchführung der Extraktion zu realisieren.

Zum Schluss hat man zur Bestimmung in der Lösung sich befindlichen Au(III) Mikromengen dienende Kalibrierungsdiagramme konstruiert. Im Falle des Au-Chloro und Bromokomplexes sind Kalibrierungsdiagramme in ihrem unteren Teil verbogen (Abb. 6) und bei sehr niedrigen Konzentrationen ist das Lambert-Beersche Gesetz nicht erfüllt. Erst bei der  $5\mu\text{g}/10\text{ mm}$

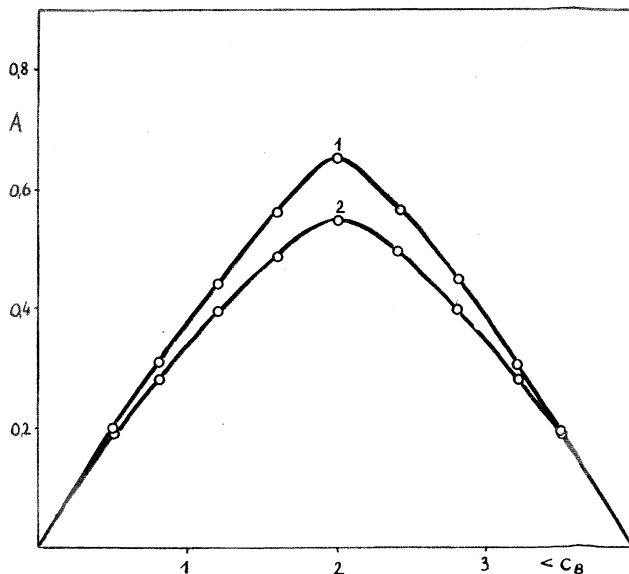


Abb. Nr. 5 Extraktionsabhängigkeit der Assoziate vom Farbstoffverhältnis und Au(III) (Jobsche Analyse)  
 $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,00 - 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ M Au(III)}$ ; Phasenverhältnis 1:1,  $d = 1,00 \text{ cm}$ ;  $\lambda = 625 \text{ nm}$   
 Kurve Nr. 1:  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M KBr}$   
 Kurve Nr. 2:  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M KCl}$

übersteigender Au-Konzentration ist die Extinktionsabhängigkeit von Au(III) Konzentration linear und das Gesetz erfüllt. Die in Bromidgegenwart vollgebrachte Au-Bestimmung hat sich als vorteilhafter erwiesen. Es ist aber nötig den experimentellen Blindwert in Betracht zu nehmen. Aus dem Diagramm wurden scheinbare Extinktionskoeffizientenwerte der Assoziat bestimmt. Für das Au-Chlorokomplex enthaltende Assoziat beträgt dieser Wert 47 000, für das Bromkomplex enthaltende Assoziat ist dieser Wert als 71 000 angeführt. Im Falle der unter Chlorokomplexform durchführenden Extraktion ist es möglich beim Phasenverhältnis 1 : 1 und bei der Küvettenstärke  $d = 1,00$  das  $0,60-3,00 \mu\text{g Au/ml}$  Verhältnis der wässrigen Phase zu bestimmen. Im Falle der unter Bromkomplexform angegebenen Extraktion werden  $0,60-2,50 \mu\text{g Au/ml}$  angegeben.

In Gegenwart höherer Fremdelektrolytenkonzentration kommt es zur Reduktion der Extraktionsfähigkeit und die Bestimmung wird mit einem Negativfehler belastet. Nitrate und Schwefelsäureester üben bis zur  $0,02 \text{ M}$  Konzentration keinen störenden Einfluss ein. Die Anwesenheit von Jodid, Rhodanid und Perchlorat hat positive Fehler zu Folge. Diese Methode ist zur Bestimmung analysenreiner Au(III) Lösungen einer sehr niedrigen Konzentration geeignet. Der relative Bestimmungfehler dieser Lösungen übersteigt nicht  $2\%$ . Unter Benutzung von Capri-Blau sich gebildeten Bedingungen für Au(III) Bestimmung sind in der Tabelle 2 angeführt.

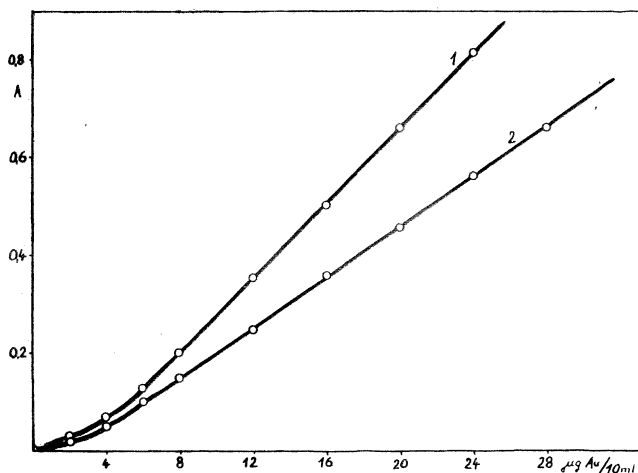


Abb. Nr. 6 Kalibrationsdiagramm der Au(III) Mikromengenbestimmungen  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ;  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Farbst.; Phasenverhältnis 1 : 1;  $d = 1,00$ ;  $\text{cm } \lambda = 625 \text{ nm}$ ;  
Kurve Nr. 1:  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M KBr}$ ; Kurve Nr. 2:  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M KCl}$



Tabelle 2: Bedingungen für Au(III) Bestimmung unter Benutzung von Capri-Blau

Die zu bestimmende Form	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Azidität	0,01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,01M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Halogenidkonzentration	0,05M KCl	0,05M KBr
Capri-Blaukonzentration	1,00 · 10 <sup>-1</sup>	1,00 · 10 <sup>-1</sup>
λ <sub>max</sub>	625 nm	625 nm
ε'	47 000	71 000
Phasenverhältnis	1 : 1	1 : 1
Lösungsmittel	Äthylazetat	Äthylazetat
bestimmungsfähige Menge	0,0 – 3,0 μg Au/ml	0,6 – 2,5 μg Au/ml

#### LITERATUR

- [1] Cathro K. J.: *Analyst* 86, 657 (1961).
- [2] Danobera K., Boleva S.: *Khim. Ind. Sofia* 36, 109 (1969); *C. A.* 63, 5667 (1965).
- [3] Hiromu Imai, Katsumi Nakayama: *Nippon Kagaku Zasshi* 87, 1187 (1966); *C. A.* 66, 24521 (1967).
- [4] Mc Nulty B. J., Wollard L. D.: *Anal. Chim. Acta* 13, 154 (1955).
- [5] Pompowski T., Trokowiez: *Chem. Anal.* 10, 1211 (1965).
- [6] Lewin I. S., Azarenko T. G.: *Zav. lab.* 28, 1313 (1962).
- [7] Taskarin B. T., Sherbakov D. P.: *Sb. Stat. Aspirantov Soiskatel. Min. vyssh. sred. spets. Obrazov. Kaz. SSR Chim. Technol.* 208, (1965); *C. A.* 66, 4559 (1967).
- [8] Stolyanov S. K. P., Geïrov N. N.: *Analiz. Blagorod. Met. Moskva* 21 (1965).
- [9] Podberezskaja N. K., Sushkova V. A., Shilenko E. A.: *Zav. lab.* 33, 152 (1967).
- [10] Hui-Kai Lin, Jui-Chin Lu: *Chem. Bull. Peking* 224 (1965); *C. A.* 65, 4055 (1967).
- [11] Ducret, Maurer H.: *Anal. Chim. Acta* 21, 74 (1959).
- [12] Hui-Kai Lin, Jui-Chin Lu: *Hua Hsueh Tung Pao* 244 (1965); *C. A.* 63, 17132 (1965)
- [13] Bisev P.: *Izv. Geol. Inst. Bulg. AN* 14, 213 (1965).
- [14] Bljuzn I. A., Uljanova I. A.: *Metody chim. analiza mineral. syrja* 39 (1963).
- [15] Kothny E. L.: *Analyst* 94, 198 (1969).
- [16] Stenton R. E., Mc Donald A. J.: *Analyst* 89, 767 (1964).
- [17] Taraian V. M., Astamian Z. M., Mikelian D. A.: *Arm. chim. zh.* 46, 15 (1968); *Ref. zhur. chim.* 23G49 (1968).
- [18] Taraian V. M., Michelian D. A.: *Ref. zhur. chim.* 10G11 (1969).
- [19] Taraian V. M., Michelian D. A.: *Ref. zhur. chim.* 21G91 (1969).
- [20] Taraian V. M., Michelian D. A.: *Ref. zhur. chim.* 19G77 (1969).
- [21] Podberezskaja N. K.: *Sb. Isledovanie i razrabotka fotometrič. metodov dlja opr. mikrokolič. elementov v mineral. syre, Alma Ata* 101 (1967).
- [22] Čáp L., Kotouček M.: *Mikrochim. Acta* 1154, (1968).

SHRNUTÍ

**VYUŽITÍ CAPRI MODŘI PRO EXTRAČNĚ —  
FOTOMETRICKÉ STANOVENÍ ČISTÝCH ROZTOKŮ  
ZLATA (III)**

LUBOMÍR ČÁP

Byla vypracována metoda extrakčně — fotometrického stanovení malých množství zlata jako asociátu s Capri modří.

Extrakce se provádí do octanu ethylnatého z kyselého prostředí za přítomnosti chloridových resp. bromidových iontů. Stanovení je značně citlivé. Je možno stanovit 6—30  $\mu\text{g}$  Au/10 ml.

ZUSAMMENFASSUNG

**ÜBER DIE AUSNUTZUNG VON CAPRI-BLAU FÜR  
EXTRAKTIONSPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNGEN VON  
REINEN Au(III) — LÖSUNGEN**

LUBOMÍR ČÁP

Es wurde eine Methode von extraktions- photometrischer Bestimmung der Au-Mikromengen als eines Assoziats mit Capri-Blau ausgearbeitet.

Diese Extraktion wird aus dem Sauermedium nach Äthylacetat in der Gegenwart von Chlorid- bzw. Bromidionen durchgeführt. Die Bestimmung ist bedeutsam empfindlich. Es ist möglich 6—30  $\mu\text{g}$  Au/10 ml zu bestimmen.

SUMMARY

**USING OF CAPRI-BLUE FOR EXTRACTION-  
PHOTOMETRIC DETERMINATIONS OF THE PURE  
Au (III) — SOLUTIONS**

LUBOMÍR ČÁP

The method of extraction- photometric determination of Au-microquantities under form of associate with Capri- blue has been worked out.

This extraction will be carried out into ethyl acetate from the acid medium under presence of chloride and/or bromide ions. This determination appears to be extremely sensitive. In this way 6 through 30  $\mu\text{g}$ /10 ml may be determined.