

УДК 66.081:547.898

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА(III) СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ 4,4'(5')-ДИНИТРО-ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8

Выдыш А. А.<sup>1</sup>, Довгий И. И.<sup>1</sup>, Ляпунов А. Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Севастопольский государственный университет, Севастополь,  
Российская Федерация,

<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Изучена сорбция золота(III) из солянокислых растворов сорбентом, полученным импрегнированием полимерного носителя «Поролас-Т» краун-эфиром 4,4'(5')-динитро-добензо-24-краун-8. Определены параметры сорбционного извлечения золота(III): коэффициент распределения, степень извлечения, емкость сорбента.

**Ключевые слова:** 4,4'(5')-динитро-добензо-24-краун-8, «Поролас-Т», золото, сорбция.

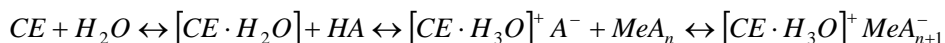
### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных проблем аналитической химии, радиохимии, гидрометаллургии является селективное извлечение металлов из сложных по составу растворов. Для ее решения еще в 70-х годах XX века было предложено использовать краун-эфир [1]. Возможность селективного экстракционного и сорбционного извлечения краун-эфирами была показана для многих металлов [2, 3]. В настоящее время доступны коммерческие образцы сорбентов на основе краун-эфиров для извлечения стронция, свинца, выпускаемые компанией Triskem Int. [4].

Ранее была показана возможность селективного извлечения золота(III) кристаллическими цис-(4,4'-) и транс-(4,5'-) изомерами динитродибензо-18-краун-6 (ДНДБ18К6) [5]. В частности, авторами были определены высокие значения коэффициентов распределения золота(III) из хлоридных растворов с концентрацией LiCl 1 моль/л при значении pH равном 7. Для транс-изомера значение коэффициента распределения составило 2500 мл/г, а для цис-изомера – 5800 мл/г.

В тоже время при изучении сорбции золота(III) бромпроизводными дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) было установлено, что кристаллические дибромпроизводные ДБ24К8 эффективно извлекают золото(III) из солянокислых растворов [6]. Извлечение из азотнокислых растворов не происходит. Также в качестве краун-эфиров использовались 4-бромбензо-12-краун-4, бензо-15-краун-5, 4-бромбензо-15-краун-5, 4,5-дибромбензо-15-краун-5. Для бензо-15-краун-5 и 4-бромбензо-15-краун-5 установлены коэффициенты распределения больше 1000.

Было предположено, что извлечение золота(III) краун-эфирами из солянокислых растворов протекает по анионообменному механизму:



где  $CE$  – молекула краун-эфира.

Сорбция металлов кристаллическими краун-эфирами нецелесообразна ввиду их большого расхода как достаточно дорогих реактивов, хотя при использовании многоэлементного анализа, как в работах [5, 6] (атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой), дает возможность быстро определить селективно извлекающиеся металлы. Чаще краун-эфиры иммобилизируют с ковалентным связыванием или без ковалентного связывания (импрегнирование), наносят на полимерные макропористые носители. Это дает возможность улучшить кинетические и равновесные характеристики сорбентов за счет большой удельной поверхности.

Ранее нами изучалась сорбция стронция [7] и цезия [8] краун-эфирами, импрегнирующими стиролдивинилбензолный сополимер «Поролас-Т». В данной работе рассмотрена возможность извлечения золота(III) из солянокислых растворов сорбентом, полученным импрегнированием полимерного носителя «Поролас-Т» краун-эфиром 4,4'(5')-динитро-добензо-24-краун-8 (ДНДБ24К8):

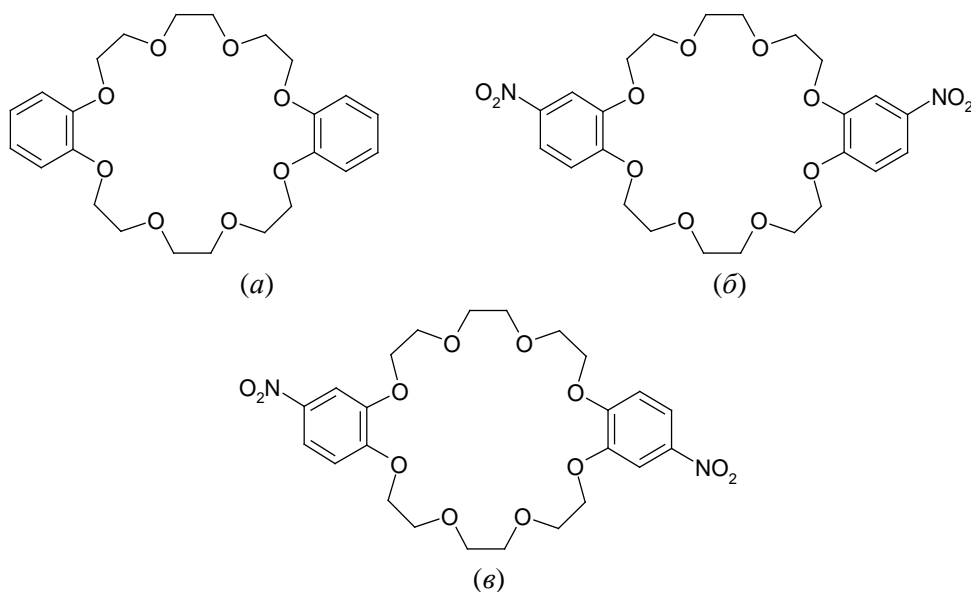


Рис. 1. Структура ДБ24К8 (а), цис- (б) и транс- (е) изомеров ДНДБ24К8.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

золота(III) фотометрии на приборе – электронные Axis BTU 210СНОЛ 67/350ИР-3М; измерения рН – иономер И-160.М.

олота(III) 0623:2004 (100 мг/л)еионогенный сорбент «Поролас-Т» был предоставлен ГП «Смолы», ТУ У 24.1-30168850-48-2005.

*Нитрование ДБ24К8.*

К 360 мг ДБ24К8 добавляли 15 мл кипящего ацетонитрила и сразу же вводили 7,8 мл 23% азотной кислоты. Образовавшийся раствор упаривали до минимального объема, из которого образовались бледно-желтые кристаллы. Полученный продукт промывали холодной водой и высушивали до постоянного веса. Выход целевого продукта составил 386,5 мг (89,4 %).

*Получение сорбента.*

Согласно сертификату качества, в товарном сорбенте «Поролас-Т» содержится до 8% солей, используемых в технологических процессах при его получении (основной компонент – хлорид натрия), поэтому перед импрегнированием сорбент многократно отмывали от солей. Значения оптической плотности воды после промывки должны быть на уровне нулевого раствора. Далее смолу сушили при температуре 80–85°C до постоянной массы.

Сорбент получали импрегнированием 1 г высушенной смолы 0,1 г ДНДБ24К8, растворенным в 20 мл хлороформа. Смесь в течение двух часов нагревали на роторном испарителе при 60°C, после чего поднимали температуру до 70°C и отгоняли хлороформ. Далее сорбент сушили до постоянной массы при 80°C. Масса конечного продукта – 1,1 г.

*Приготовление градуировочных растворов золота(III).*

Рабочий раствор ( $C_{Au}=25$  мг/л) готовили путем разведения 5 мл 0623:2004 ( $C_{Au}=100$  мг/л) до 20 мл раствором соляной кислоты ( $C_{HCl}=1$  моль/л). Для приготовления градуировочных растворов ( $C_{Au}=1; 3; 5$  мг/л) отбирали 1, 3, 5 мл рабочего раствора соответственно и доводили до объема 25 мл раствором соляной кислоты ( $C_{HCl}=1$  моль/л).

*Сорбционное извлечение золота(III).*

Для сорбционного извлечения использовали два раствора:

- 1) в 1 моль/л HCl, с концентрацией золота(III) 5 мг/л;
- 2) в слабокислой среде значение рН 6,5. Его готовили следующим образом: 2,5 мл рабочего раствора, нейтрализовывали раствором LiOH ( $C_{LiOH}=1$  моль/л) и доводили до 10 мл дистиллированной водой.

5 мл каждого исходного раствора смешивали с 0,1 г сорбента. Сорбция проводилась в течение 48 часов при температуре 25–27°C, после этого растворы отфильтровывали и измеряли концентрацию золота(III) в исходных и конечных растворах.

Коэффициент распределения, емкость сорбента и степень извлечения рассчитывали по формулам (1-3), соответственно:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m}, \text{ мл/г}, \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{M} \cdot \frac{V}{m} \cdot 10^{-3}, \text{ ммоль/г}, \quad (2)$$

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \% \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация золота(III) в исходном растворе, мг/л;  
 $C$  – концентрация золота(III) в растворе после сорбции, мг/л;  
 $V$  – объем исходного раствора, взятого на сорбцию, мл;  
 $m$  – масса сорбента, взятого на сорбцию, г, отношение  $V/m = 50$  мл/г постоянно во всех экспериментах;  
 $M$  – молярная масса золота, 197 г/моль;  
 $10^{-3}$  – коэффициент, учитывающий разницу в единицах измерения массы и объема (г – мг, л – мл).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве методики для нитрования исходного ДБ24К8 использовали [9]. Значения параметров сорбционного извлечения золота(III) представлены в табл. 1.

**Таблица 1**  
**Значения параметров сорбционного извлечения золота(III)**

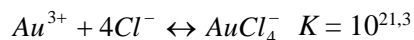
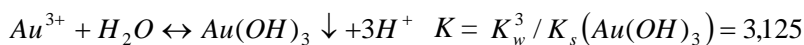
Сорбент	рН 1			рН 6,5		
	$K_p$ , мл/г	$R$ , %	$\Gamma$ , ммоль/г	$K_p$ , мл/г	$R$ , %	$\Gamma$ , ммоль/г
«Поролас-Т»- ДНДБ24К8 (9,09%)	5,02	9,13	$1,15 \cdot 10^{-4}$	65,22	56,60	$6,08 \cdot 10^{-4}$
«Поролас-Т»	4,47	4,28	$9,16 \cdot 10^{-5}$	11,07	18,12	$1,38 \cdot 10^{-4}$

Из полученных данных видно, что сорбция золота(III) в кислой среде протекает слабо. Извлечение золота(III) кристаллическим ДНДБ18К6 в кислой среде также незначительно. Значение  $K_p$  составляет 2,2 мл/г для *цис*-изомера и 6,9 мл/г для *транс*-изомера из растворов с концентрацией HCl 5 моль/л [5].

При извлечении из нейтральных хлоридных растворов, полученных корректировкой рН гидроксидом лития, были получены более высокие значения коэффициентов распределения. Однако параллельный эксперимент с носителем «Поролас-Т» без краун-эфира также показал извлечение золота(III).

Для объяснения полученных данных были рассмотрены равновесия золота(III) в растворах. Во-первых, катион золота(III) гидролизует по трем ступеням, с

образованием нерастворимого гидроксида  $Au(OH)_3$ . Во-вторых, происходит комплексообразование с хлорид-ионом по четырем ступеням, константа комплексообразования по четвертой ступени имеет высокое значение [10]:



Ориентировочные расчеты равновесия [11] при исходной концентрации золота(III) 5 мг/л показывают, что золото(III) начинает осаждаться при pH выше 1,5. А расчет растворимости осадка  $Au(OH)_3$  в присутствии 1 моль/л хлорид-ионов дает значение 0,5 мг/л. Следовательно, большая часть золота(III) в среде, близкой к нейтральной при pH 6,5, находится в виде коллоидного  $Au(OH)_3$ , а часть (около 10%) – в виде хлоридного комплекса  $[AuCl_4]^-$ .

Это объясняет высокие извлечения золота(III) в форме  $Au(OH)_3$  неимпрегнированным «Поролас-Т», который используется в водоподготовке для очистки от коллоидного гидроксида железа. То, что «Поролас-Т» хорошо сорбирует гидроксиды переходных металлов, было ранее показано нами для  $Co(OH)_2$  [12].

Очевидно, в работе [5] этот факт не был учтен, и высокие значения коэффициентов распределения объясняются сорбцией коллоидного  $Au(OH)_3$  на кристаллическом краун-эфире.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены сорбенты импрегнированием 4,4'(5')-динитро-добензо-24-краун-8 (ДНДБ24К8) неионогенного стиролдивинилбензолного полимерного носителя.
2. Показаны низкие значения коэффициентов распределения золота(III) данными сорбентами в кислой среде.
3. Было установлено, что извлечение золота(III) в нейтральных хлоридных растворах связано с сорбцией золота(III) в форме коллоидного гидроксида  $Au(OH)_3$ .
4. Показана актуальность получения и изучения новых сорбентов на основе краун-эфиров, например, бензо-15-краун-5 и дальнейшего изучения селективного извлечения золота(III) из солянокислых растворов, широко распространенных в химической технологии.

Список литературы

1. Золотов Ю. А. Использование макрогетероциклических соединений в аналитической химии / Ю. А. Золотов // Журнал всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. – 1985. – Т. 30, № 5. – С. 584–592.
2. Нестеров С. В. Краун-эфиры в радиохимии. Достижения и перспективы / С. В. Нестеров // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №9. – С. 840–855.
3. Warshawsky A. Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins / A. Warshawsky, J. L. Cortina // Ion exchange and solvent extraction / Marcus, Y., CRC Press. – 1997. – Vol. 13. – P. 195–294.
4. <http://www.triskem-international.com>
5. Якшин В. В. Реакционная способность цис- и транс-изомеров динитро- и диаминозамещенных дибензо-18-краун-6 в процессах сорбции солей металлов / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, Н. А. Царенко, А. Ю. Цивадзе // Доклады Академии Наук. – 2010. – Т. 430, №3. – С. 342–344.
6. Якшин В. В. Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, С. М. Плужник-Гладырь, С. А. Котляр // Макрогетероциклы. – 2010. – Т. 3, №2-3. – С. 114–120.
7. Bezhin N. A. Sorption of strontium by the endoreceptor dibenzo-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix / N. A. Bezhin, I. I. Dovhyi, A. Yu. Lyapunov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – Vol. 303. – No. 3. – P. 1927–1931. DOI: 10.1007/s10967-014-3770-1.
8. Guba L. V. Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8 / Guba L. V., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu., Grishkovets V. I. // Radiochemistry. – 2015. – Vol. 57, No. 5. – P. 518–521.
9. Калишевич В.С., Грень А.И., Тимофеев О.С. Способ получения динитропроизводных дибензо-18-краун-6. АС СССР SU 1198075 А 4 С 07 D 323/00. Заявка № 3617297/23-04; Заявл. 01.06.83; Опубл. 15.12.85. Бюл. № 46.
10. Лурье Ю. Ю. справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье // Справ. издание. – 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. – 1989. – 448 с.
11. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман // Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интермет Инжиниринг. – 2003. – 464 с.
12. Маник В. С. Изучение селективности извлечения металлов сорбентом на основе дибензо-18-краун-6 в щелочной среде / В. С. Маник, И. И. Довгий, О. А. Коптева, А. В. Штефан, А. Ю. Ляпунов // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2014. – № 2 (50). – С. 159–162.

**RECOVERY OF GOLD(III) BY SORBENT ON THE BASE OF 4,4'(5')-DINITRO-DIBENZO-24-CROWN-8**

*Vydysh A.A.<sup>1</sup>, Dovhyi I.I.<sup>1</sup>, Lyapunov A.Yu.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

<sup>2</sup>*A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute, Odessa, Ukraine*

*E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru*

One of the important problems of analytical chemistry, radiochemistry, hydrometallurgy is the selective sorption of metals from complex composition solutions. To solve the problem in the 70-ies of XX century, it was proposed to use crown ethers. The selective sorption extraction and crown ethers has been shown for many metals. Currently available commercial samples of sorbents based on crown ethers to extract the strontium, lead, manufactured by Triskem Int.

The mixture of cis- and trans-dinitrobenzene-24-crown-8 was obtained by nitration of a crown ether with nitric acid in acetonitrile. The sorbent was prepared by impregnating non-ionic styrene-divinylbenzene support "Porolas T" by heating a solution of the crown ether in chloroform and then evaporating of chloroform.

Sorption of gold(III) from hydrochloric acid solutions with sorbent impregnated by 4,4'(5')-dinitro-dibenzo-24-crown-8 in polymeric support «Porolas-T» was studied. Sorption parameters: distribution coefficient, extraction efficiency and capacity of sorbent were calculated.

From these data it is evident that the sorption of gold (III) in a acidic medium flows weakly. When sorption from neutral chloride solutions obtained by adjusting the pH of lithium hydroxide were obtained higher values of the distribution coefficients. However, a parallel experiment with the support "Porolas T" without crown ether also showed the extraction of gold (III). This is explained us that the basic form of gold (III) in the medium near neutral is  $\text{Au}(\text{OH})_3$ .

Topical is getting new sorbents based on crown ethers and derivatives thereof, and further study of the selective extraction of gold (III) from hydrochloric acid solutions, widely used in chemical engineering.

**Keywords:** 4,4'(5')-dinitrodibenzo-24-crown-8, Porolas-T, gold(III), sorption.

#### Reference

1. Zolotov Yu.A. Using the macro heterocyclic compounds in analytical chemistry, *Magazine All-Union Chemical Society named after DI Mendeleev*, **30**, 584 (1985).
2. Nesterov S.V. Crown ethers in radiochemistry. Achievements and prospects, *Russian Chemical Reviews*, **69** (9), 769 (2000).
3. Warshawsky A., Cortina J.L. Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins, *Ion exchange and solvent extraction*, **13**, 195 (1997).
4. <http://www.triskem-international.com>
5. Yakshin V.V., Vilkoval O.M., Tsarenko N.A., Tsvadze A.Yu. Reactivity of cis and trans isomers of dinitro- and diamino-substituted dibenzo-18-crown-6 in metal salt sorption processes, *Doklady Chemistry*, **430** (1), 32 (2010).
6. Yakshin V.V., Vilkoval O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A. Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzocrown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions, *Macroheterocycles*, **3** (2-3), 114 (2010).
7. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. Sorption of strontium by the endoreceptor dibenzo-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **303** (3), 1927 (2015).
8. Guba L.V., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu., Grishkovets V.I. Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8, *Radiochemistry*, **57** (5), 518 (2015).
9. Kalishevich V.S., Gren A.I., Timofeev O.S. The method of preparation of dinitro-derivatives of dibenzo-18-crown-6. CA USSR SU 1198075 A 4 C 07 D 323/00. Applicatin № 3617297/23-04; Stated 01.06.83; Publ. 15.12.85. Bul. № 46.
10. Lurie Yu.Yu. *Handbook on analytical chemistry*, 448 p., (Chemistry, Moscow, 1989).
11. Voldman G.M., Zelikman A.N. *Theory of hydrometallurgical processes*, 464 p. (Internet Engineering, Moscow, 2003)
12. Manik V.S., Dovhyi I.I., Kopteva O.A., Shtephan A.V., Lyapunov A.Yu. Selectivity studing of metals extraction with sorbent on the base of dibenzo-18-crown-6 in an alkaline medium, *Proceedings of SNUNEI*, **50**, 159 (2014).

Поступила в редакцию 23.10.2015 г.