

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

12-86-561

Ю.С.Короткин, Ли Рак Сер

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА
НЕКОТОРЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ
И ИХ СМЕСЯМИ**

1986

ВВЕДЕНИЕ

Для решения ряда радиоаналитических и ядерно-химических задач применяются сложные радиохимические схемы анализа, в которых комбинируются ионный обмен, экстракция, экстракционная хроматография, соосаждение и т.п. При этом важное значение может иметь последовательность стадий экстракции, так как наличие даже следов некоторых экстрагентов от предыдущих операций может в дальнейшем повлиять на поведение радионуклидов, находящихся в безносительных количествах. В слабых растворах это проявляется в синергетических или антисинергетических эффектах. В сильно кислых растворах такое влияние практически не изучено.

В качестве объекта исследования нами выбрано золото - радиоактивный изотоп ^{195}Au , для которого вообще нет работ по экстракции смесями экстрагентов, поэтому результаты имеют самостоятельный практический и научный интерес. Следует отметить, что Au, будучи мягкой кислотой по классификации Пирсона, образует прочные галогенидные комплексы, которые хорошо экстрагируются из кислых растворов органическими растворителями различных классов.

Нами исследовались следующие смеси экстрагентов в циклогексане: НТТА+ТБФ, ДЭГФК+НТТА, ДЭГФК+ТБФ, ТОА+ТБФ. Экстракция проводилась из растворов соляной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

Для сравнения взаимного влияния экстрагентов на экстракцию золота предварительно изучалось его извлечение чистыми экстрагентами.

В литературе^{1-5/} имеются разрозненные сведения по экстракции золота, но нет систематических данных, полученных в одних и тех же условиях и для одной цели.

Введем следующие понятия и обозначения:

$$1/ D = \frac{A_0}{A_B} \quad \text{при} \quad \frac{V_0}{V_B} = 1;$$

2/ увеличение эффекта извлечения /синергизм/ оценивается по соотношению $S = \frac{D_{1;2}}{D_1 + D_2}$, где $D_{1;2}$ - коэффициент распределения в смеси экстрагентов 1 и 2; D_1 - коэффициент распределения в экстрагент 1; D_2 - коэффициент распределения в экстрагент 2.

При $S > 1$ - наблюдается увеличение степени извлечения - синергизм, при $S < 1$ - антисинергизм.

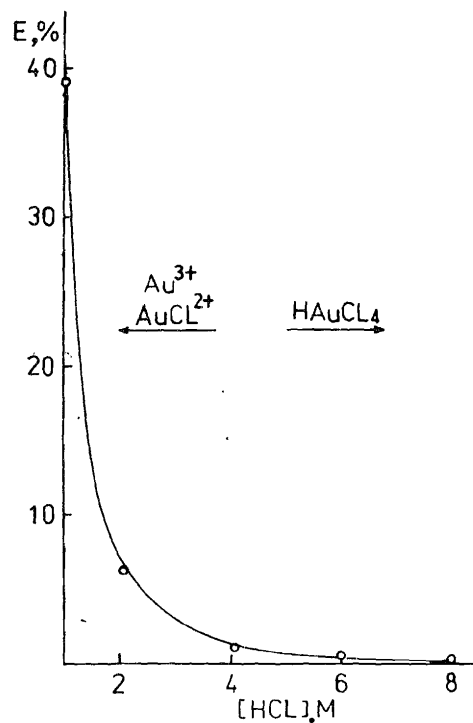


Рис.1. Зависимость извлечения золота от концентрации соляной кислоты при экстракции раствором 0,20 моль/л НТТА в циклогексане.

На рис.1. представлены результаты экстракции золота НТТА из растворов соляной кислоты. В литературе /6/ имеются указания на то, что золото не извлекается НТТА во всем интервале концентраций соляной кислоты. Различие литературных и наших данных связано, очевидно, с влиянием на экстракцию золота природы растворителя или с неполным переводом в этих работах Au^{1+} в Au^{3+} . Для дальнейшего изучения представляет интерес поведение золота в области низких концентраций кислоты /до pH 8-10/.

На рис.2 показано извлечение золота из соляной кислоты в ра-

створы ДЭГФК различной концентрации и зависимости $E\%(Au) = f([ДЭГФК])$ при двух концентрациях соляной кислоты. Имеющиеся данные /7,8/ по экстракции золота растворами ДЭГФК в зависимости от концентрации соляной кислоты вызывают некоторое удивление, особенно если их сравнить с аналогичными данными по экстракции Ga^{3+} /9/. Кривая $D = f([HCl])$ для Au, по литературным данным, имеет восходящий характер - от низких концентраций соляной кислоты к высоким. В случае Ga^{3+} вид зависимости $D = f([HCl])$ представляет собой кривую с минимумом при 3-5 моль/л соляной кислоты и с увеличением степени извлечения Ga^{3+} при повышении и понижении концентрации соляной кислоты /9/. Такое различие, на наш взгляд, связано с тем, что в указанных работах в растворах имела смесь Au^{1+} и Au^{3+} . Мы провели опыты по экстракции золота из соляной кислоты в ДЭГФК с обязательным переводом Au^{1+} в Au^{3+} /многократное упаривание в смеси $HCl+HNO_3$, но не досуха/. Экстрагент предварительно промывался $HCl+HNO_3$ с последующей отмывкой водой и HCl . Характер полученной нами кривой извлечения золота /рис.3/ аналогичен литературным данным /9/ по извлечению Ga^{3+} . Можно предположить, что по аналогии с Ga^{3+} при экстракции из слабодокислых растворов имеет место обменная реакция:

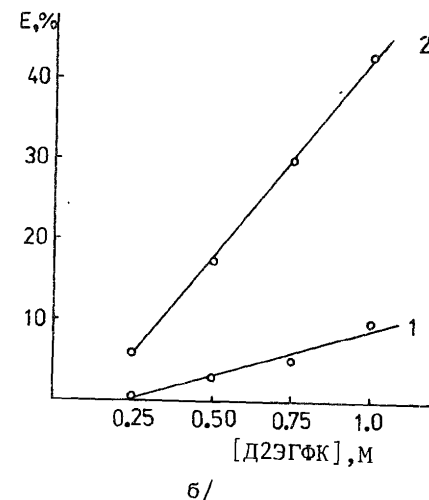
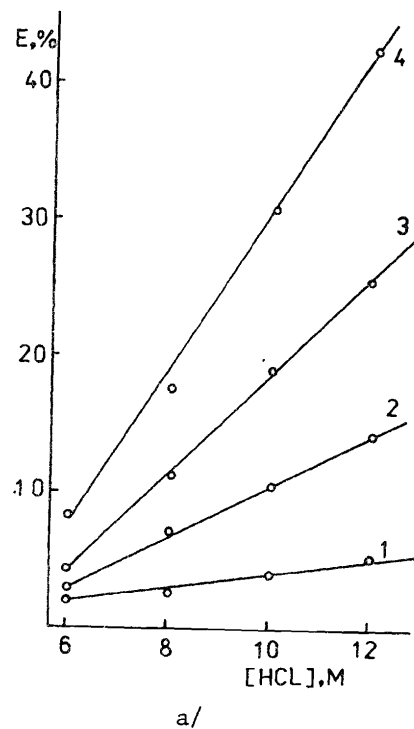
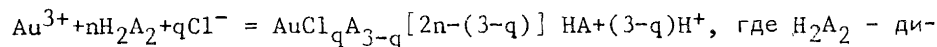
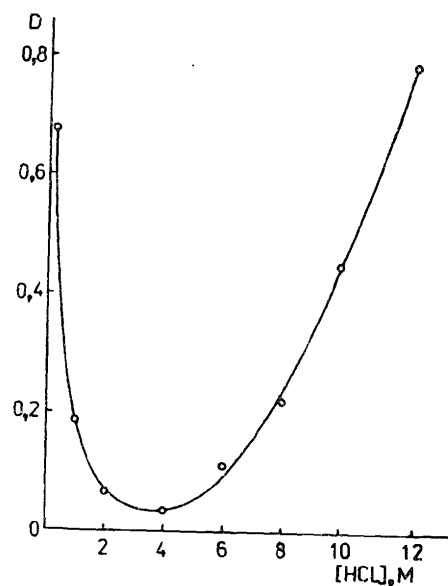


Рис.2. Зависимость извлечения золота от концентрации соляной кислоты при экстракции раствором ДЭГФК в циклогексане /а/. [ДЭГФК]: 1-0,25; 2-0,50; 3-0,75; 4-1,0 моль/л. Зависимость извлечения золота от концентрации ДЭГФК в циклогексане /б/. [HCl]: 1-6; 2-12 моль/л.



мерная молекула ДЭГФК. При экстракции из сильноокислых растворов в органическую среду переходит, очевидно, соединение $HAuCl_4 \cdot 2ДЭГФК$. Участие в реакции двух молекул ДЭГФК определено нами биогарифмическим методом /рис.4/. Экстракция золота в ТБФ из соляной кислоты /рис.5 и 6/ изучалась в интервале концентраций ТБФ от 0,05 до 0,25 моль/л и HCl от 1 до 12 моль/л. Здесь проявляются две особенности, которые уже описаны в литературе /4,7,8/. Первая: при низких концентрациях

Рис.3. Зависимость коэффициента распределения золота от концентрации соляной кислоты. [ДЭГФК] = 1,0 моль/л в циклогексане.

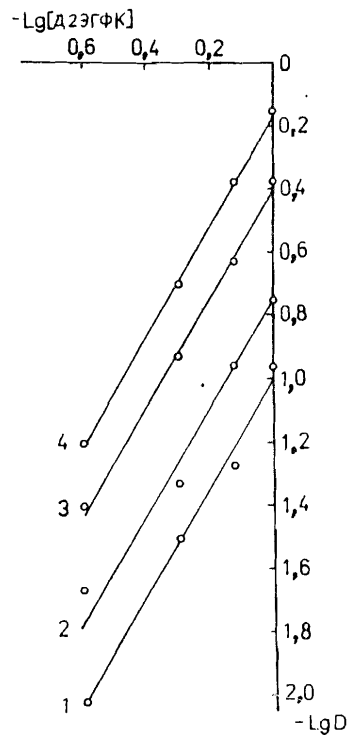


Рис.4. Зависимость коэффициента распределения золота от концентрации Д2ЭГФК в циклогексане. [HCl]: 1-6; 2-8; 3-10; 4-12 моль/л.

ТБФ /например, кривая 1 на рис.5/ извлечение проходит через максимум на 10 моль/л HCl вследствие того, что на восходящей ветви /до 10 моль/л HCl/ экстрагируется комплекс HAuCl_4 . Нисходящая ветвь обусловлена конкурентной экстракцией HCl. Вторая особенность состоит в том, что максимум на 10 моль/л HCl становится менее выраженным /вплоть до исчезновения/ с ростом концентрации ТБФ. Сказанному соответствуют и данные рис.6. Существуют две точки зрения на механизм экстракции Au в ТБФ, по которым золото экстрагируется в виде следующих соединений: 1/ $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$ или 2/ $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{ТБФ} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \dots [\text{AuCl}_4]^-$. Во втором случае катионная часть имеет переменный состав, то есть n изменяется от 0 до 3 с ростом концентрации ТБФ до 100%. Наши результаты соответствуют первому механизму.

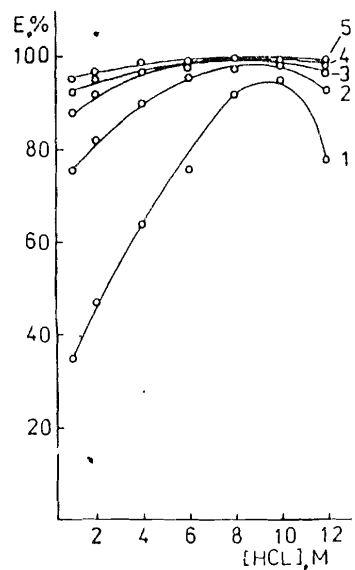


Рис.5. Зависимость извлечения золота от концентрации соляной кислоты при экстракции раствором ТБФ в циклогексане. [ТБФ]: 1-0,05; 2-0,10; 3-0,15; 4-0,20; 5-0,25 моль/л.

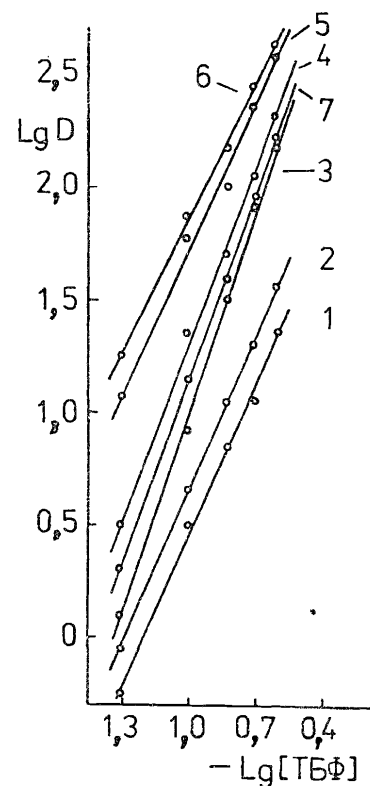


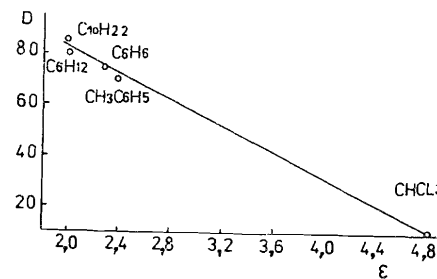
Рис.6. Зависимость коэффициента распределения золота от концентрации ТБФ в циклогексане. [HCl]: 1-1; 2-2; 3-4; 4-6; 5-8; 6-10; 7-12 моль/л.

растворителя /10/, характеризующего природу разбавителя. При этом чем выше ВР, тем больше константы экстракции:

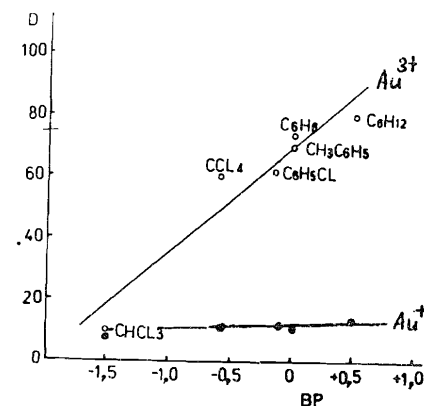
$\lg K = \lg K_0 + a \text{ ВР}$; $\lg D = \lg D_0 + a \text{ ВР}$, где K и D - соответственно константа экстракции и коэффициент распределения в данном разбавителе; K_0 и D_0 - соответственно константа экстракции и коэффициент распределения в разбавителе, принятом за эталон; a - коэффициент, постоянный для серии одинаковых экстракционных систем с переменным разбавителем. Указанные зависимости позволяют варьировать степень извлечения золота в необходимых пределах, применяя различные растворители.

При экстракции в ТОА /триоктиламин/ степень извлечения золота близка к 100% во всем интервале концентраций соляной кислоты. Надо отметить, что степень извлечения золота аминами должна зависеть от природы растворителя и от величины его диэлектрической постоянной ϵ . Так как в литературе отсутствуют систематические данные по этому вопросу, нами были поставлены опыты по изучению таких зависимостей. На рис.7а показана зависимость $D \text{ Au}^{3+}$ от диэлектрической постоянной малополярных растворителей.

На рис.7б показана зависимость $D \text{ Au}^{3+}$ и Au^{1+} от параметра ВР /влияние



а/



б/

Рис.7. Влияние диэлектрической постоянной разбавителя ϵ на экстракцию золота раствором ТОА /а/. [ТОА]=0,005 моль/л; [HCl]=1 моль/л. Влияние ВР на экстракцию золота Au^{3+} и Au^{1+} раствором ТОА /б/. [ТОА]=0,005 моль/л; [HCl]=1 моль/л.

СМЕСИ ЭКСТРАГЕНТОВ

После изучения экстракции золота индивидуальными экстрагентами нами были поставлены опыты по извлечению золота смесями изученных экстрагентов. В основном применялись изомолярные смеси экстрагентов. На рис. 8 приведены результаты по экстракции золота смесью НТТА+ДЭГФК. Имеет место сильный антисинергетический эффект, растущий с увеличением концентрации НТТА, что может быть использовано для реэкстракции золота из растворов ДЭГФК. Другой возможностью применения этого эффекта может быть быстрое извлечение трансурановых и редкоземельных элементов из растворов золотосборника продуктов ядерных реакций, изучаемых на ускорителях тяжелых ионов.

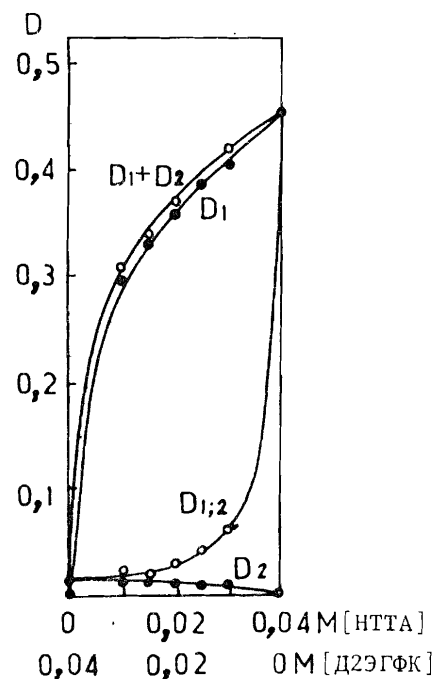


Рис. 8. Экстракция золота изомолярными смесями НТТА+ДЭГФК. D_1 и D_2 - соответственно коэффициенты распределения золота в НТТА и в ДЭГФК. $D_{1;2}$ - коэффициент распределения золота в смеси НТТА+ДЭГФК. Разбавитель: циклогексан. $[HCl] = 1$ моль/л.

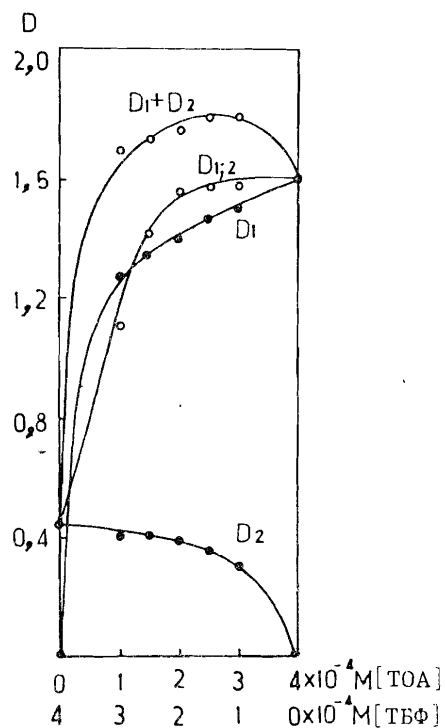


Рис. 9. Экстракция золота изомолярными смесями ТОА+ТБФ. D_1 и D_2 - соответственно коэффициенты распределения золота в ТОА и ТБФ. $D_{1;2}$ - коэффициент распределения золота в смеси ТОА + ТБФ. Разбавитель: циклогексан. $[HCl] = 1$ моль/л.

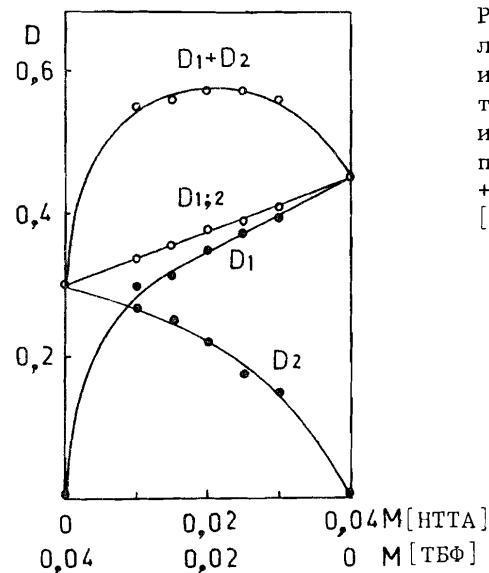


Рис. 10. Экстракция золота изомолярными смесями НТТА + ТБФ. D_1 и D_2 - соответственно коэффициенты распределения золота в НТТА и в ТБФ. $D_{1;2}$ - коэффициент распределения золота в смеси НТТА + ТБФ. Разбавитель: циклогексан. $[HCl] = 1$ моль/л.

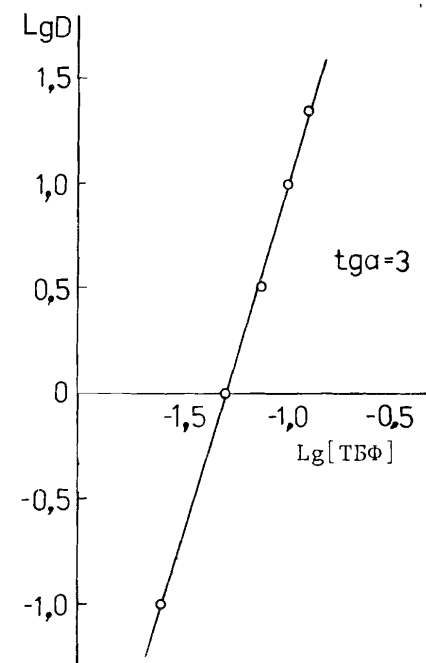


Рис. 11. Зависимость коэффициента распределения золота от концентрации ТБФ в циклогексане при экстракции смесью НТТА+ТБФ. $[HNTA] = 0,12$ моль/л. $[HCl] = 1$ моль/л.

Если судить об экстракции золота смесью ТОА+ТБФ по величине $S = \frac{D_{1;2}}{D_1+D_2}$, то в этой системе имеет место антисинергизм /рис. 9/.

Начиная с соотношения $\frac{[TOA]}{[TBF]} = \frac{1,5}{2,5}$, извлечение золота выше, чем D в ТОА и D в ТБФ, т.е. наблюдается синергизм, хотя и более низкий, чем следует из суммы D_1+D_2 . Антисинергизм в этой системе наблюдается с уменьшением доли ТОА, что не совсем очевидно.

Следующая система - НТТА+ТБФ /рис. 10/. Для определения состава образующихся соединений были поставлены отдельные опыты, из которых следует, что наклон кривой $lgD = f(lg[TBF])$ при постоянной концентрации НТТА равен 3 /рис. 11/. Эти и дополнительные опыты позволяют предположить, что при экстракции Au^{3+} смесью НТТА+ТБФ образуется одновременно несколько смешанных соединений, состав которых можно представить в общем виде как $AuCl_{x/3-x} TTA_{3-x} TBF \cdot H_2O$.

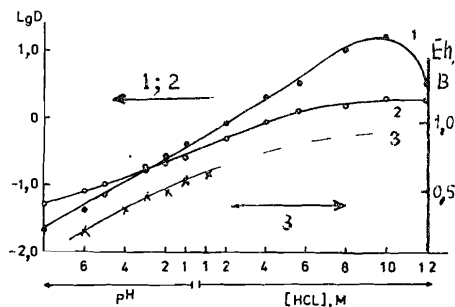
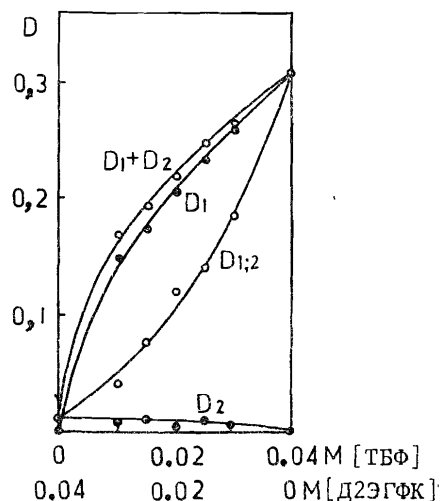


Рис.12. Зависимость извлечения золота от кислотности при экстракции чистым ТБФ и смесью НТТА+ТБФ. 1-0,05 моль/л ТБФ, 2-0,05 моль/л ТБФ+0,03 моль/л НТТА.

По литературным данным /11/, антисинергизм при извлечении элементов смесями β-дикетонатов и других экстрагентов в присутствии водных растворов кислот

обусловлен образованием кетогидратов β-дикетонатов, и образующиеся сложные молекулы, имеющие в своем составе молекулы H_2O , слишком гидрофильны, поэтому не извлекаются из водной фазы.

На рис.12 показана экстракция Au^{3+} в широком интервале кислотности чистым раствором ТБФ /кривая 1/ и смесью НТТА+ТБФ /кривая 2/. В случае применения чистого ТБФ проявляется классический ход извлечения Au^{3+} с максимумом на ~ 10 моль/л HCl. В случае применения смеси наблюдается несколько эффектов: при низких кислотностях наблюдается синергизм /PH=7/, т.е. увеличение извлечения Au^{3+} в 3-4 раза; при высокой концентрации соляной кислоты имеет место снижение D, исчезновение максимума и, вероятно, исчезновение конкурентного влияния соляной кислоты. Эффект снижения D Au^{3+} в сильноокислых растворах при добавках к ТБФ раствора НТТА представляет интерес для реэкстракции Au^{3+} из ТБФ без изменения кислотности. Механизм этого явления неясен и требует дальнейшего изучения, но не исключено, что он связан с изменением окислительно-восстановительного потенциала Eh раствора, который может двояко влиять на экстракцию: во-первых, влияние



Eh без изменения окислительного состояния элемента, что ранее отмечалось в литературе /12/; во-вторых, изменение окислительного состояния золота, что приводит к уменьшению извлечения золота при добавлении НТТА /рис.12/.

На рис.13 представлена экстракция смесью Д2ЭГФК+ТБФ, механизмом которой является образование комплексов. Рис.13. Экстракция золота изомольными смесями ТБФ+2ЭГФК. D_1 и D_2 - соответственно коэффициенты распределения золота в ТБФ и 2ДЭГФК. $D_{1;2}$ - коэффициент распределения золота в смеси ТБФ+2ДЭГФК. Разбавитель: циклогексан. $[HCl] = 1$ моль/л.

низ которой, вероятно, во многом подобен механизму экстракции смесью НТТА+ТБФ.

Авторы выражают благодарность И.Зваре и Ю.Т.Чубуркову за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tocher M.J., Whitney D.C., Diamond R.M. J.Phys.Chem., 1964, No.2, v.68, p.368.
2. Звягинцев О.Е., Захаров-Нарциссов О.И., Очкин А.В., Ж.неорган.химии, т.6, 1978 /1961/.
3. Худайберганов У., Ганиев А.Г., Каримкулов Д. В сб.: Анализ и технология благородных металлов. "Металлургия", М., 1971, с.302.
4. Tomitaro Ishimori, Kenju Watanabe and Eiko Nakamura, Bull.Chem. Soc. Japan, 1960, No.5, v.33, p.636.
5. Цимбалит В.Г., Васильева А.А., Пещевский Б.И., Изв. СО АН СССР, № 4, вып.2, 58 /1972/.
6. Стары И. Экстракция хелатов. "Мир", М., 1966, с.105.
7. Marcus Y., Kertes A.S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
8. Браун Т., Герсини Г. Экстракционная хроматография. "Мир", М., 1978, с.79.
9. Левин И.С., Буртовая-Балакирева Н.А., Ворсина И.А. Ж.неорган.химии, т.13, 857 /1968/.
10. Шмидт В.С. Экстракция аминами. Атомиздат, М., 1980, с.46.
11. Уанг С., Пак Д., Ли Н. Химия экстракции. Доклады Международной конференции, Гетеборг, Швеция. Атомиздат, М., 1971, с.87.
12. Розен А.М. Радиохимия, т.10, в.3, 273 /1968/.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 августа 1986 года.

Короткин Ю.С., Ли Рак Сер

12-86-561

Извлечение золота некоторыми экстрагентами
и их смесями

Изучена экстракция золота /+3/ рядом экстрагентов и их смесями из растворов соляной кислоты. Показано, что при этом проявляются как синергетические, так и антисинергетические эффекты, которые могут найти практическое применение. Отмечена ошибочность некоторых литературных данных по извлечению золота чистыми экстрагентами.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Korotkin Yu.S., Li Rac Ser

12-86-561

Gold Extraction by Some Extragents and Their
Mixtures

By using a number of extragents and their mixtures the extraction of gold(+3) from solutions of hydrochloric acid is studied. It is shown that under these conditions both synergistic and antisynnergistic effects take place. Inaccuracy of some published results on the extraction of gold by pure extragents is noticed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986