

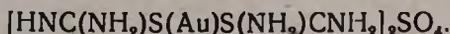
Исследование реакций восстановления и комплексообразования золота (III), селена (IV) и теллура (IV)

Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян и Г. Н. Шапошникова

II. Взаимодействие золота (III) с тиомочевинной

Установлено, что при взаимодействии раствора Au (III) с раствором тиомочевинной реакции комплексообразования предшествует реакция восстановления Au (III) до Au (I). Показано, что образовавшееся в первом этапе взаимодействия золота (III) и тиомочевинной соединение Au (I) далее реагирует с тиомочевинной с образованием комплексного катиона состава $[Au(SCN_2H_2)_2]^+$.

Литературные данные о взаимодействии золота (III) с тиомочевинной довольно ограничены и несколько противоречивы. Так, еще Рейнольдс [1] наблюдал, что при смешении насыщенного водного раствора тиомочевинной с нейтральным раствором хлорида золота (III) возникает желтое окрашивание. В месте падения капли раствора золота образовывался красноватый осадок, которому автор приписывает формулу $SCN_2H_4AuCl_2$. По другим данным [2], одновалентное золото образует с тиомочевинной двухкоординированный комплексный ион. Соответственно этому предложена формула этого соединения:



Шумская и Усатенко [3] применили указанную реакцию для амперометрического определения золота (III) по току окисления тиомочевинной. При этом было найдено, что ион золота реагирует с тремя молекулами тиомочевинной, что соблюдается в широком интервале кислотности титруемых растворов.

В некотором противоречии с последней работой находятся результаты, полученные последующими авторами, также разработавшими амперометрический метод определения золота (III) тиомочевинной [4]. При этом отмечается, что взаимодействие золота (III) с тиомочевинной протекает с образованием соединения, где молярное отношение Au (III) : Thio = 2 : 3. Таким образом, в первых двух из цитируемых работ предложена формула для образующегося соединения Au (III) с тиомочевинной и не обсуждается механизм реакции, а последние две работы отмечают молярное отношение реагентов к концу титрования.

Было бы желательно рассмотреть валентность золота в образующемся комплексном соединении, поскольку общеизвестны как

восстановительные свойства тиомочевины, так и сравнительно высокое значение окислительно-восстановительного потенциала $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^{\circ}$ — системы. Это позволило бы с большей определенностью говорить о составе образующегося комплексного соединения золота с тиомочевинной.

Исходя из всего изложенного, указанная реакция была исследована методами потенциометрического и гетерометрического титрования. Применялись следующие реактивы: золото х. ч., перекристаллизованная тиомочевина. Соответствующие растворы готовились из вышеуказанных реактивов растворением определенной навески и последующим определением молярности раствора: золота (III) — меркуроредуктометрическим методом [5], а тиомочевины — йодометрическим методом [6].

1. Исследование системы Au (III) — тиомочевина методом потенциометрического титрования

Измерения проводились на потенциометре ППТВ-1. Индикаторным электродом служили платиновый и золотой электроды, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Кислотность раствора в интервале pH 1—10 предварительно регулировалась с помощью pH-метра ЛП-58. Титрования проводились и в 1—4 н растворах HCl.

Результаты титрования раствора Au (III) тиомочевинной в интервале pH 2—10 приведены на рисунке 1.

Кривая титрования, полученная с использованием золотого электрода (кривая 1), несколько отличается от кривой, полученной в тех же условиях, но с платиновым индикаторным электродом (кривая 2). На первой из приведенных кривых наблюдается повышение значения потенциала вплоть до молярного отношения $\text{Au (III)}:\text{Thio} = 1:1$. Одновременно с повышением потенциала в титруемом растворе появляется желто-оранжевый нерастворимый осадок. Дальнейшее добавление тиомочевины вызывает снижение значения потенциала как золотого, так и платинового электрода и постепенное растворение осадка.

Скачок потенциала наступает при молярном отношении реагирующих компонентов, равном $\text{Au (III)}:\text{Thio} = 1:3$. Раствор в указанной точке титрования совершенно прозрачен и бесцветен. Последующее добавление раствора тиомочевины новых скачков потенциала не вызывает. Возрастание значений потенциала золотого индикаторного

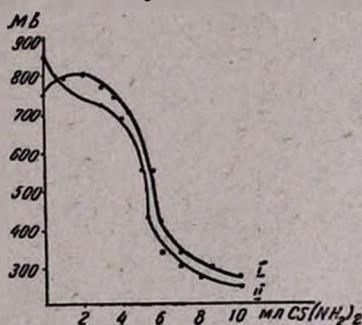
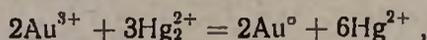


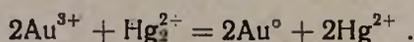
Рис. 1. Потенциометрическое титрование 0,0056 М раствора Au (III) 0,0052 М раствором тиомочевинной (pH 2—10). Кривая 1 — Au — индикаторный электрод. Кривая 2 — Pt — индикаторный электрод.

электрода в начальном этапе титрования следует объяснить восстановлением Au (III) до Au (I), поскольку известно, что нормальный потенциал системы Au (I)/Au⁰ ($E^{\circ} = 1,51$ вольта) положительнее потенциала Au (III)/Au⁰ — системы (1,29 вольта). Аналогичное явление отмечено и при титровании Au (III) меркуронитратом [5]. Образующийся на этом этапе титрования Au (III) тиомочевинной осадок представляет собою труднорастворимый хлорид одновалентного золота. Последнее обстоятельство препятствует дальнейшему более глубокому восстановлению золота. При качественном исследовании указанного осадка в его составе азот не был обнаружен, но подтвердилось наличие хлор-иона.

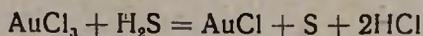
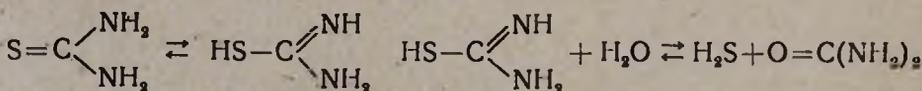
Следовательно, трехвалентное золото сначала восстанавливается тиомочевинной до одновалентного. Это было установлено непосредственным исследованием раствора Au (III), к которому предварительно была добавлена тиомочевина в эквимолекулярном соотношении, т. е. раствора, где молярное отношение Au (III) : Thio = 1 : 1. Подготовленный таким образом раствор, содержащий образовавшийся при смешении указанных реагентов осадок, потенциметрически титровался раствором меркуронитрата. Расход последнего соответствовал лишь одной трети количества, требуемого согласно уравнению:



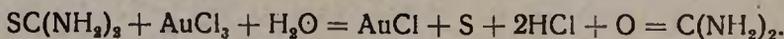
т. е. фактически имела место реакция:



Тем самым подтвердилось предположение о восстановлении трехвалентного золота тиомочевинной до его одновалентного соединения. Этот процесс, по-видимому, можно представить с помощью следующих последовательных реакций:



или



При этом затрата тиомочевинной будет соответствовать 1 молю ее на 1 моль соединения трехвалентного золота. Другой механизм реакции, с экспериментально подтвержденной стехиометрией (1 : 1), нам пока что не представляется возможным. Исследования в этом направлении продолжаются.

Вторая часть кривой, т. е. от отношения реагирующих компонентов 1 : 1 и до 1 : 3, представляет собою ход реакции комплексообразования между хлоридом Au (I) и тиомочевинной. Таким образом, из затрачиваемых до наступления конца реакции трех молей тиомо-

чевины 1 моль идет на восстановление золота (III) до золота (I), а два моля принимают непосредственное участие в реакции комплексообразования.

Следует отметить, что при титровании растворов золота с высокой кислотностью (1–4 н HCl) ход титрования не отличается от такового при pH = 2–10 (рисунок 2), с той только разницей, что выделение осадка не наблюдается, что следует объяснить образованием соответствующего комплексного соединения золота (I) при высокой концентрации HCl (HAuCl_2).

2. Исследование системы Au (III) — тиомочевина методом гетерометрического титрования

Система золото (III) — тиомочевина была исследована гетерометрическим методом. Измерения проводились при длине волны 465 м.м.к. Результаты приведены на рисунке 3.

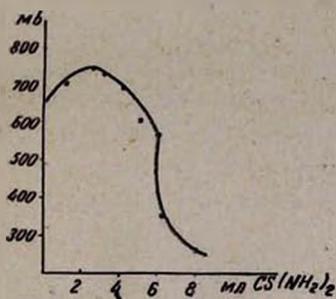


Рис. 2. Потенциометрическое титрование 0,0056 М раствора Au (III) 0,0052 М раствором Thio (1–4 н HCl). Индикаторный электрод — Au.

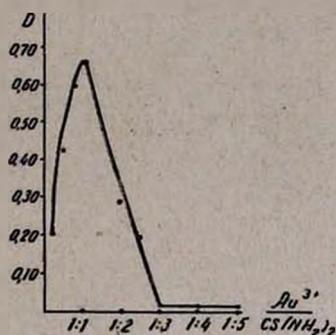


Рис. 3. Оптическая плотность системы Au (III) — Thio.

Максимум оптической плотности, обусловленный выделением осадка AuCl на первом этапе титрования наблюдается при отношении реагентов, равном 1:1. Далее реакция комплексообразования между осадком AuCl и тиомочевинной приводит к постепенному уменьшению оптической плотности, минимум которой наблюдается при отношении реагирующих компонентов = 1:3. Таким образом, методом гетерометрического титрования также подтверждается, что реакция между хлоридом золота (III) и тиомочевинной протекает последовательно: сначала имеет место процесс восстановления Au (III) до Au (I), который в растворах с низкой кислотностью осаждается в виде труднорастворимого AuCl. Процесс восстановления завершается в момент затраты 1 моля тиомочевины на 1 моль соли Au (III). Далее следует реакция комплексообразования между образовавшимся соединением Au (I) и тиомочевинной, требующая для своего завершения затраты еще 2 молей тиомочевины на моль соли Au (I).

Вышеприведенное позволяет с уверенностью говорить о составе образующегося комплексного катиона; последний можно выразить формулой: $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^+$.

Катионный характер комплекса был установлен методом миграции при электролизе на бумаге.

Ереванский государственный
университет

Поступило 9 III 1965

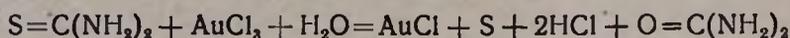
ՈՍԿՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ՈՒ ԹԵԼՈՒՐԻ (IV) ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. Ոսկու (III) փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի հետ

Ս. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Թառայան և Գ. Ն. Շապոնիկովա

Ա մ փ ո փ ու մ

Անալիզի պոտենցիոմետրիկ և հետերոմետրիկ տիտրման եղանակներով հետազոտված է ոսկու (III) և թիոմիզանյութի միջև ընթացող ռեակցիայի մեխանիզմը: Երկու եղանակներով էլ հաստատված է, որ ոսկու (III) և թիոմիզանյութի միջև տեղի ունի և՛ վերականգնման, և՛ կոմպլեքսագոյացման ռեակցիա: Վերականգնման ռեակցիան, հավանական է, պետք է պատկերացնել հետևյալ հավասարմամբ՝



Հաստատված է, որ ոսկու թիոմիզանյութային կոմպլեքսն ունի $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^+$ բաղադրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Reynolds, Ann. Chem. Pharm., 150, 232 (1869).
2. Bellst., 4B, III, 1871, 1921.
3. А. И. Шумская, Ю. И. Усатенко, Научные труды Днепропетровского химико-технологического ин-та им. Ф. Э. Дзержинского. Вып. XII, ч. II, 173 (1961).
4. G. S. Deshmukh, S. V. Tatwawadi, M. Surendranath, Current Sci., 32, № 2, 69 (1963), РЖХ 13Г, 65 (1964).
5. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, изд. Ереван. Гос. ун-та, 1958.
6. И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. III, стр. 467, Госхимиздат, Москва, 1961.