

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+541.13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТА (III) С
 РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. Н. ШАПОШНИКОВА, Н. Г. ГАЛФАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1974

Взаимодействие золота с рубеановодородной кислотой изучено методами потенциометрического и амперометрического титрования, кондуктометрии, рН-метрии. Вышеуказанные методы отмечают завершение реакции при мольном отношении $\text{Au(III)}:\text{R}=1:1$. Реакция относится к типу окислительно-восстановительных с последующим комплексобразованием, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии.

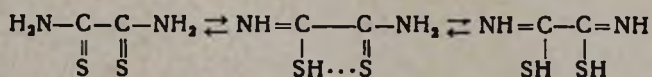
Предложен метод амперометрического определения золота (III) рубеановодородной кислотой как по току восстановления золота (III), так и по току окисления реактива. Возможно титрование $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-5}$ М растворов золота.

Метод применен для определения золота в золотосодержащих рудах.

Рис. 5, табл. 2, библи. ссылок 1.

В последнее время в аналитической химии все большее применение находят серусодержащие органические реагенты, в том числе и рубеановодородная кислота, не нашедшая достаточного применения в качестве титранта в амперометрии.

Рубеановодородная кислота весьма устойчивое соединение и существует в двух таутомерных формах: тионной и тиольной. Однако последние являются лишь крайними состояниями некоторой промежуточной, более стабильной тионтиольной формы.



Известно, что рубеановодородная кислота проявляет восстанавливающие свойства, а ион трехвалентного золота является энергичным окислителем. Одновременно как одно, так и другое соединение обладают комплексобразующими свойствами. В этой связи исследование взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой представляет определенный интерес.

Согласно литературным данным, золото (III) реагирует с рубеановодородной кислотой в соотношении 1:4 [1] с замещением ионов хло-

ра в $[\text{AuCl}]_4^-$ рубеановодородной кислотой. Приведенная стехиометрия установлена элементарным анализом соединения, образующегося при сливании растворов золота и реактива. Для амперометрического же метода его определения необходимо знать состав находящегося в растворе соединения, а не предварительно выделенного осадка.

Данное исследование посвящено выяснению стехиометрии реакции, протекающей между золотом и рубеановодородной кислотой, и разработке амперометрического метода определения золота.

Раствор золота (III) готовили из золотохлористоводородной кислоты, титр устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией к т. т. Раствор рубеановодородной кислоты готовили растворением точно взятой навески в спирте. В работе были использованы потенциометр ЛПМ-60М, реохордный мост Р-38, рН-метр ЛПУ-01 и собранная амперометрическая схема.

Изучение взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой проводили потенциометрическим, кондуктометрическим и амперометрическим методами.

При потенциометрическом титровании Au (III) на платиновом индикаторном электроде в области рН 2,0—4,5 наблюдается четкий скачок потенциала при соотношении реагирующих веществ 1:1 (рис. 1).

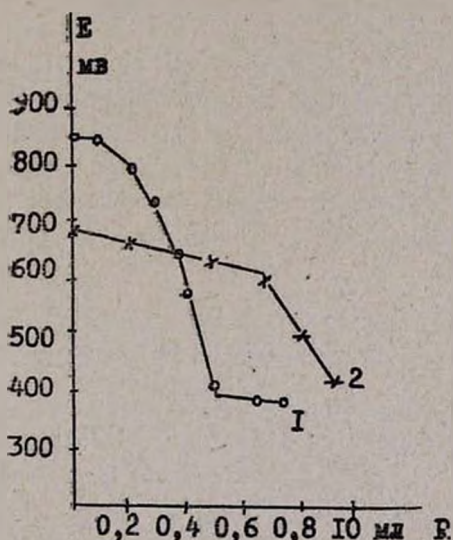


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) раствором рубеановодородной кислоты.
 $[\text{Au (III)}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[\text{R}] = 10^{-2} \text{ М}$.

С увеличением кислотности среды стехиометрия взаимодействия изменяется, а результаты становятся завышенными и невоспроизводимыми. Факт появления скачка потенциала (фиксируемого платиновым индикаторным электродом) говорит о том, что взаимодействие между золотом

(III) и рубеановодородной кислотой относится к типу окислительно-восстановительных.

Для изучения взаимодействия золота (III) с рубеановодородной кислотой кондуктометрическим методом была приготовлена серия растворов с различным соотношением реагирующих компонентов.

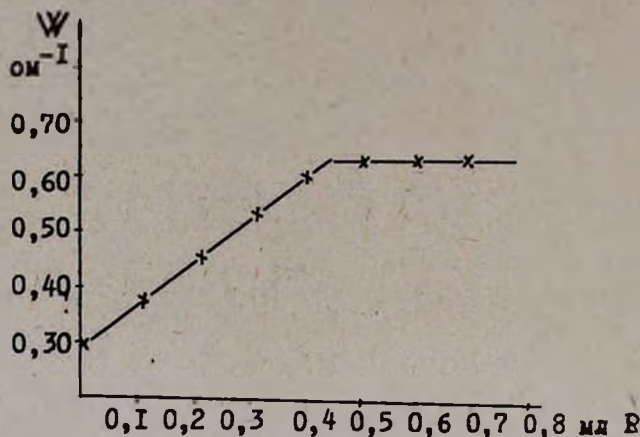


Рис. 2. Электропроводность системы Au(III)—рубеановодородная кислота.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации рубеановодородной кислоты электропроводность увеличивается, а перегиб на соответствующем графике наблюдается при соотношении Au (III):R=1:1, что подтверждает данные потенциометрического титрования. Аналогичные данные получены при измерении pH системы ион трехвалентного золота—рубеановодородная кислота (рис. 3).

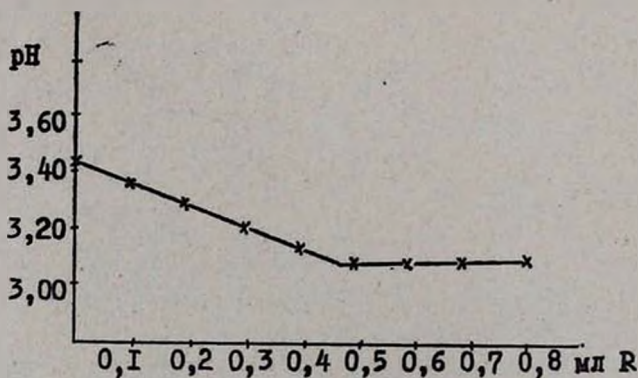


Рис. 3. Изменение pH системы Au(III)—рубеановодородная кислота.

Увеличение электропроводности говорит о том, что при взаимодействии золота (III) с рубеановодородной кислотой имеет место выделение подвижных ионов водорода и, вследствие этого, наблюдается после-

довательное снижение значений pH (рис. 3). Затем были сняты вольт-амперные кривые золота (III) и рубeanоводородной кислоты на платиновом индикаторном вращающемся микроэлектродe.

Как видно из рис. 4, золото (III) восстанавливается при потенциале 0,4—0,0 в, а рубeanоводородная кислота окисляется, начиная с 0,6 в. Следовательно, возможно титрование золота (III) как по току его восстановления, так и по току окисления реагента. Кривые титрования имеют соответственно вид «а» и «б», а перегиб на кривой титрования отмечается при молярных отношениях $\text{Au(III)} : \text{R} = 1:1$.

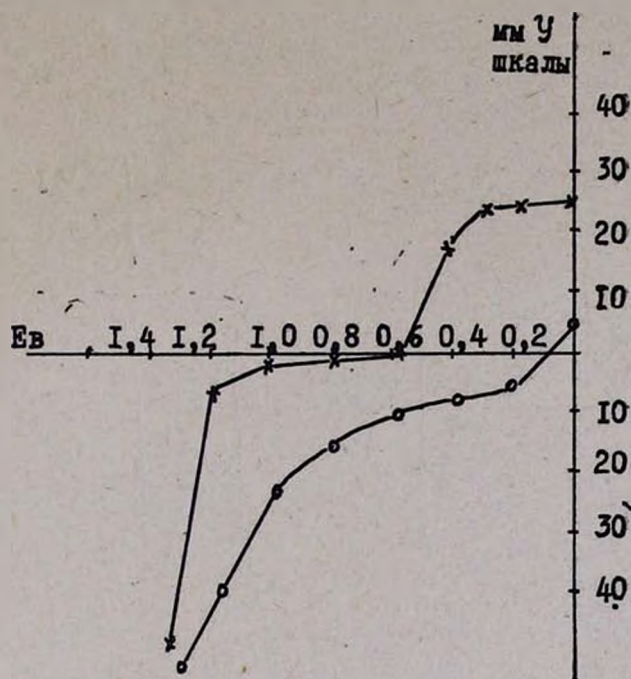
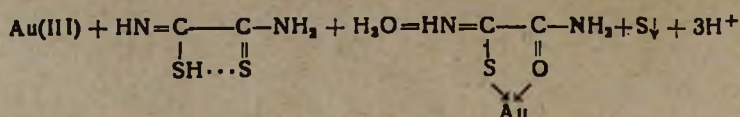


Рис. 4. Вольтамперные кривые $1,8 \cdot 10^{-4}$ М Au(III) (кр. 1) и $4 \cdot 10^{-4}$ М рубeanоводородной кислоты.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что реакция относится к типу окислительно-восстановительных. Выделения элементарного золота не наблюдается, следовательно, Au(III) восстанавливается рубeanоводородной кислотой до одновалентного. Рубeanоводородная кислота содержит две функциональные группы: $=\text{C}=\text{S}$ и $-\text{SH}$. Группа $=\text{C}=\text{S}$ способна окисляться с выделением серы. Эта реакция является двух-электронной и, следовательно, восстановление золота (III) до золота (I) происходит за счет группы $=\text{C}=\text{S}$.

Сульфгидрильная же группа рубeanоводородной кислоты способна взаимодействовать с ионами металлов, в данном случае с Au(I) , с выделением иона водорода, что подтверждается методами кондуктометрии и pH-метрии. Следовательно, реакцию между золотом (III) и рубeanоводородной кислотой можно представить следующим уравнением:



Координативная связь золота (I) с кислородом приводит к образованию довольно прочного пятичленного внутрикомплексного соединения. Для подтверждения такого механизма реакции были сняты ИК спектры реагента и продукта реакции, полученного в отношении Au (III): R=1:1. Частота в области 1200 см^{-1} , приписываемая группе $\text{C}=\text{S}$ и интенсивно выраженная в спектре реагента, почти не заметна в продукте реакции. В отличие от спектра реагента в спектре продукта реакции обнаружены частоты в области $1650-1700\text{ см}^{-1}$, приписываемые колебанию связанной с металлом карбонильной группы* (рис. 5).

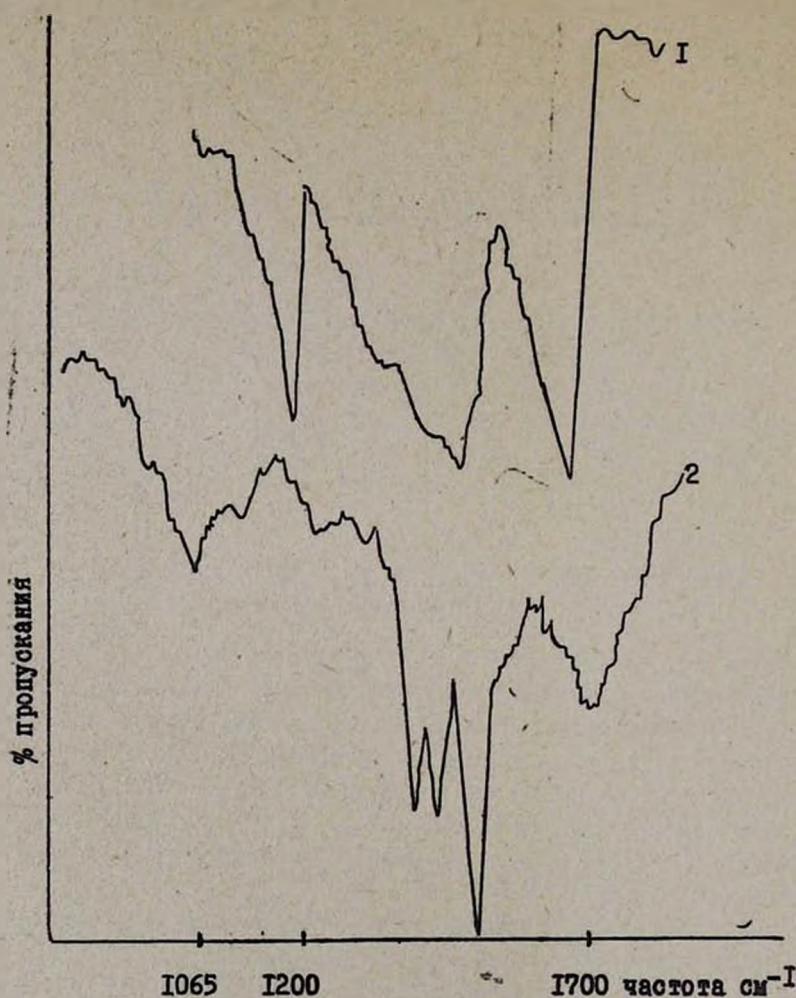


Рис. 5. ИК спектры: 1 — реагента; 2 — продукта реакции.

* Авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну за снятие инфракрасных спектров и их интерпретацию.

Амперометрическое титрование золота (III) рубеоноводородной кислотой было использовано для определения золота. Пропорциональность диффузионного тока концентрации наблюдается при титровании $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ М растворов золота.

Данные, полученные при амперометрическом определении золота (III) рубеоноводородной кислотой, были подвергнуты математической обработке. Результаты представлены в табл. 1.

Селен (IV) и теллур (IV) определению золота не мешают. Предложенный метод апробирован на золотосодержащих рудах. Ход анализа проведен таким образом, что исключается влияние многих мешающих ионов.

Таблица 1

Результаты амперометрического определения золота ($n=3$, $\alpha=0,95$, коэффициент вариации не превышает 2,2%)

Взято Au(III), мг	Найдено Au(III), мг
0,0140	0,0141
0,0563	0,0549
0,0845	0,0831
0,2817	0,2734
0,5634	0,5320
1,4085	1,4131

Таблица 2

Результаты амперометрического определения золота в золотосодержащих рудах рубеоноводородной кислотой ($n=3$)

Золотосодержащая руда	Получено Au, г/т	
	непосредственным титрованием	методом добавок
№ 1	68,8	68,9
№ 2	134,1	135,8

Ход анализа. Навеску руды растворяли в царской водке при нагревании, после растворения проводили денитрацию перекисью водорода с последующим кипячением для удаления избытка окислов азота. После фильтрования нерастворимого осадка к раствору добавляли меркуронитрат в присутствии 20% KONS*. При этом золото выделяется в металлическом состоянии, все мешающие ионы переходят в раствор. Металлическое золото фильтровали, растворяли в царской водке и упаривали до влажных солей. Полученный раствор переносили в мерную колбу и амперометрически титровали аликвотную часть раствором рубеоноводородной кислоты по току восстановления золота (III) или по току окисления реагента.

Данные, являющиеся средними из трех определений, приведены в табл. 2.

* Для предотвращения образования осадка меркурохлорида.

ՈՍԿՈՒ ԵՎ ՌՈՒԲԵԱՆԱԶՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ն. Գ. ԳԱԼՖԱՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Պոտենցիոմետրիկ, կոնդուկտոմետրիկ, pH-մետրիկ և ամպերաչափական եղանակներով ուսումնասիրված է ոսկու և ռուբեանազրածնական թթվի միջև ընթացող ռեակցիան, որը ավարտվում է $\text{Au(III):R}=1:1$ մոլային հարաբերությամբ: Մշակված է $1 \cdot 10^{-3} - 10^{-6}$ մ կոնցենտրացիոն մարզում ոսկու որոշման ամպերաչափական եղանակ, որը կիրառված է հանքերում ոսկին որոշելու համար:

STUDIES OF THE REACTION BETWEEN GOLD
AND ROUBEANOHYDROGEN ACID

N. G. GALFAYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and V. M. TARAYAN

Potentiometric, conductometric and similar methods have been used to follow the reaction of gold and rubeanohydrogen acid. It has been established that they react in 1:1 ratio and gold may be determined in $10^{-3} - 10^{-6}$ M methanol solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вознесенский, Внутрикмплексные соединения и их значение для аналитической химии, Главная редакция химической литературы, М., 1938, стр. 79.