

При рН 1—4 наблюдается образование осадка. Последний в более кислых растворах не образуется. Одновременно с увеличением кислотности снижаются как значение начального потенциала, так и его скачок. При титровании в сернокислых растворах выделяется элементарное золото, а скачок потенциала отмечается при соотношении реагирующих компонентов Au (III): тиопирролидон=1:1. Изучено влияние посторонних ионов на потенциометрическое титрование Au (III) тиопирролидоном. Титрованию не мешают 400-кратный избыток Cu (II), 40-кратный Te (IV) и 30-кратный Se (IV).

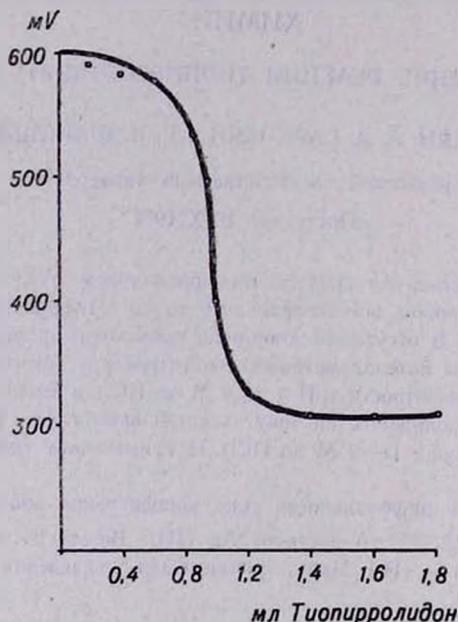


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования Au (III) тиопирролидоном: $M_{Au(III)} = 1,43 \cdot 10^{-2}$, $M_{\text{тиопирр.}} = 1,43 \cdot 10^{-2}$.

Исследование реакции Au (III) с тиопирролидоном методом амперометрического титрования. Амперометрические титрования проводили в интервале рН 1—4 и 2 М HCl как по току восстановления золота при потенциале 0,2 в, так и по току окисления реагента при 1,3 в. Индикаторным электродом служил вращающийся графитовый, электродом сравнения—меркур-йодидный, а фоном—насыщенный раствор KCl (рис. 2).

Стехиометрические коэффициенты оказались равными 1:1. Пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией золота по току восстановления при рН 1—4 наблюдается в интервале $2,2 \cdot 10^{-4}$ — $2,2 \cdot 10^{-5}$ м/л. В 2 н по HCl растворах интервал концентраций несколько шире $1,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-5}$ м/л. В указанных условиях не мешают 30-кратные количества селена и 40-кратные теллура. При титро-

вании по току окисления реагента оптимальный интервал концентрации заметно сужается и поэтому этот вариант практически не применим.

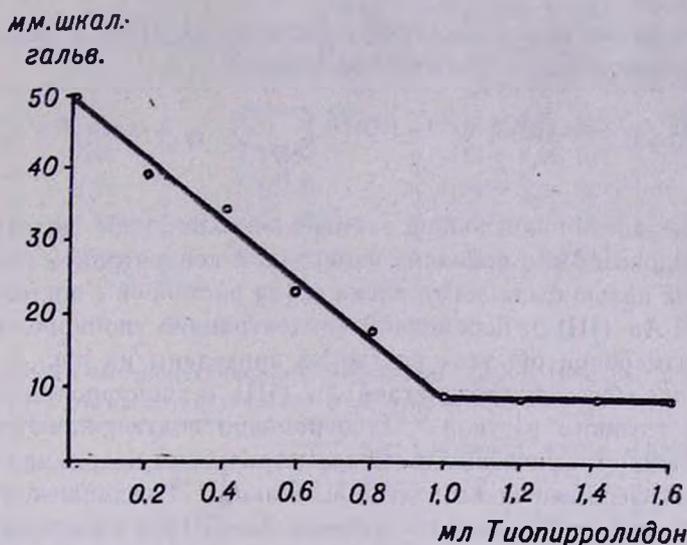


Рис. 2. График амперометрического титрования Au (III) тиопирролидоном по току восстановления золота: $M_{Au(III)} = 4,5 \cdot 10^{-3}$, $M_{тиопирр.} = 4,5 \cdot 10^{-3}$.

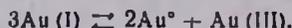
Были сняты ИК спектры осадка, полученного взаимодействием Au (III) с тиопирролидоном, и самого тиопирролидона. Анализ полученных спектров показал, что характерные для спектра тиопирролидона поглощения $=C=S$ группы в областях 1108 , 1530 и 1289 см^{-1} в спектре осадка почти отсутствуют, что говорит об отсутствии в образующемся осадке соответствующего углеродсодержащего радикала.

Обсуждение результатов

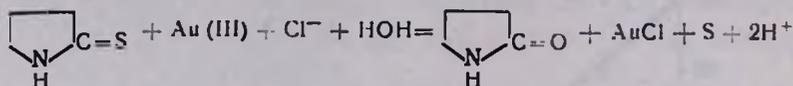
Взаимодействие между золотом и тиопирролидоном протекает при соотношении реагирующих компонентов Au (III): тиопирролидон, 1:1 и может быть отнесено к числу окислительно-восстановительных реакций, поскольку скачок потенциала регистрируется на платиновом электроде. Оно протекает с предварительным восстановлением Au (III) тиопирролидоном до Au (I).

Последнее склонно к диспропорционированию и может существовать лишь в виде растворимого комплексного или труднорастворимого соединения. Так, при потенциометрическом титровании (рН 1—4) наблюдается выделение осадка AuCl, который в сильноокислой среде растворяется с образованием комплексного соединения $[AuCl_2]^-$. В обоих случаях конечная точка регистрируется при соотношении Au (III): тиопирролидон = 1:1. В отличие от титрования в солянокислой среде в серноокислой наблюдается выделение металлического золота, ибо в отсут-

стве аннионного лиганда—хлор-иона, происходит дисмутация одновалентного золота.



На основании вышеизложенного реакцию Au (III) с тиопирролидоном можно выразить следующим уравнением:



Достоверность приведенной схемы взаимодействия золота (III) с тиопирролидоном была показана измерением концентрации водородного иона. С этой целью была приготовлена серия растворов с постоянной концентрацией Au (III) и переменной концентрацией тиопирролидона. Результаты измерения pH этих растворов приведены на рис. 3. Следовательно, в процессе взаимодействия Au (III) с тиопирролидоном повышается кислотность раствора. Одновременно подтверждаются определенные потенциометрическим и амперометрическим методами стехиометрические коэффициенты исследуемой реакции. Предложено потенциометрическое титрование макроколичеств Au (III) и амперометрическое титрование микроколичеств Au (III) тиопирролидоном. Данные табл. 1 и 2 указывают, что титрование Au (III) тиопирролидоном протекает с достаточной точностью.

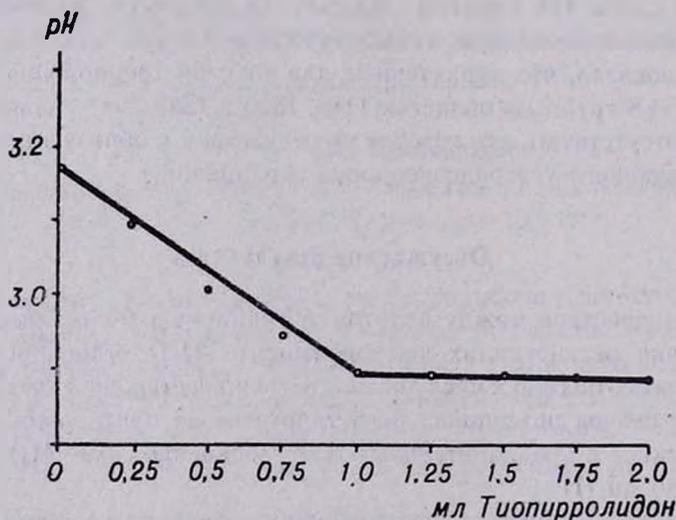


Рис. 3. График изменения pH раствора в зависимости от соотношения золота и тиопирролидона: $M_{\text{Au(III)}} = 7,16 \cdot 10^{-3}$, $M_{\text{тиопирр.}} = 7,16 \cdot 10^{-3}$.

Разработанная методика амперометрического титрования золота тиопирролидоном была применена в определении золота в рудах. Проба содержала 703 г Au/т. Найдено среднее из $n=8$ значений 701,5 г Au/т.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования Au(III) тиопирролидоном и их математическая обработка $n = 3, \alpha = 0,95$

Взято Au, мг	Найдено Au, мг	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интер. $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
10,70	10,71	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$10,71 \pm 5,7 \cdot 10^{-2}$	0,3
9,70	9,73	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$9,73 \pm 1,05 \cdot 10^{-1}$	0,5
5,40	5,76	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \pm 3,8 \cdot 10^{-1}$	3,0
2,20	2,15	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \pm 8,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
1,07	1,05	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \pm 8,0 \cdot 10^{-2}$	4,0

Таблица 2

Результаты амперометрического титрования Au(III) тиопирролидоном и их математическая обработка $n = 3, \alpha = 0,95$

Взято Au, мг	Найдено Au, мг	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверит. интер. $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$
0,20	0,201	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$0,20 \pm 6,0 \cdot 10^{-3}$	1,09
0,30	0,291	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$	1,90
0,40	0,386	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$	0,45
0,80	0,797	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$0,79 \pm 7,9 \cdot 10^{-3}$	0,55

Ход анализа. Навеску руды в 5—10 г разлагают царской водкой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и фильтрат выпаривают до 5—8 мл. Затем выделяют золото добавлением небольшого избытка раствора $Hg_2(NO_3)_2$. Выделившееся элементарное золото отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают осадок 4—5 раз водой, растворяют в царской водке и упаривают до небольшого объема. Полученный раствор денитрируют добавлением 4 мл 6 н HCl, 4 мл пергидроля и кипятят 5 мин. Объем раствора доводят до 50 мл и далее аликвоты титруют $1,75 \cdot 10^{-3}$ М раствором тиопирролидона.

ԹԻՍՊԻՐՈԼԻՒՆԻ ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ. IV

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԵՆԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ոսկու և թիոպիրոլիզոնի փոխազդման ռեակցիան՝ Մշակված են ոսկու և թիոպիրոլիզոնի տիարման պոտենցիոչափական և ամպերաչափական եղանակներ թթվային լուծույթներում:

Դիֆուզիոն հոսանքի և ոսկու կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապ նկատվում է $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $2,2 \cdot 10^{-3}$ մոլ ոսկու լուծույթներում:

A STUDY OF THE REACTION BETWEEN
THIOPYRIDON AND GOLD. IV

V. M. TARAYAN, A. A. SARKISSIAN and G. N. SHAPOSHNIKOVA

By potentiometric and amperometric methods the reaction between gold (III) and thiopyridon has been studied and the limiting diffusion current determined for analytical purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, Изд. ЕГУ, Ереван, 1958.
2. I. Tafel, P. Zivaczek. Ber., 32, 1592 (1905); 40, 2842 (1907).
3. I. Renault. Compt. rend., 74, 232 (1951).