

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. И. Абрамян, Т. Ш. Севоян, Дж. П. Аветисян, Арм. хим. ж., 34, 247 (1981).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Озон и его реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, J. Am. Chem. Soc., 90, 4248 (1968).
4. K. Griesbaum, P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., 98, 2877 (1976).
5. ПДК вредных веществ в воздухе и воде, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 292.

УДК 546.59+543.25+688.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

V. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и Г. Г. ДАРВИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие золота (III) с тетраметилтионином (ТМТ). Титрование можно проводить в 0,1 *n* хлориде натрия или соляной кислоте как по катодному току золота (III) и ТМТ при +0,2 В, так и по току окисления реагента при +1,6 В. Оптимальными условиями определения $1 \cdot 10^{-3}$ — $1,7 \cdot 10^{-5}$ М растворов золота являются 0,1 *n* NaCl и 0,1 *n* H₂SO₄. Найдено стехиометрическое отношение золота (III) к ТМТ, равное 1 : 1. Изучено влияние посторонних ионов. Метод применен к анализу золотосодержащей руды.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Тетраметилтионин (ТМТ), как и другие органические красители, успешно применяется в экстракционно-абсорбциометрическом анализе для определения микрограммовых количеств золота. Литературные данные о применении ТМТ как титрующего раствора в осадительном титровании золота (III) амперометрическим методом отсутствуют. Данное исследование проведено с целью расширения возможности применения ТМТ как титрующего реагента для амперометрического определения золота (III), основанного на реакции осадкообразования.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Запасной раствор ТМТ готовили согласно методике [1], раствор золота (III)—растворением навески $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 *n* хлориде натрия. Амперометрическое титрование золота (III) проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электродом сравнения служил ртутно-кадмевый электрод. Титрование проводили при комнатной температуре.

С целью выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, изучены вольт-амперные характеристики участвующих в реакции компонентов $[\text{AuNaI}_4]^-$ и ТМТ на различных фонах. Данные исследования, приведенные на рис. 1, сняты на фоне 0,1 *n* NaCl и 0,1 *n*

H_2SO_4 . Как видно из вольт-амперных кривых (рис. 1), ТМТ дает электродную реакцию как в катодной области при потенциале $0—+0,4$ В, так и в анодной области при потенциале $+1,4—1,6$ В. Золото (III) восстанавливается при $+0,7—0$ В. В дальнейшем титрование проводили при потенциале $+0,2$ В по току восстановления золота (III) и ТМТ, а также при $+1,6$ В по анодному току окисления ТМТ. Аналогичные данные получают и в солянокислой среде. В сернокислой среде в присутствии бромидных ионов титрование возможно только по катодному току $[AuBr_4]^-$ и ТМТ. По анодному току титрование проводить невозможно, т. к. анодную реакцию обуславливают также бромид-ионы [2].

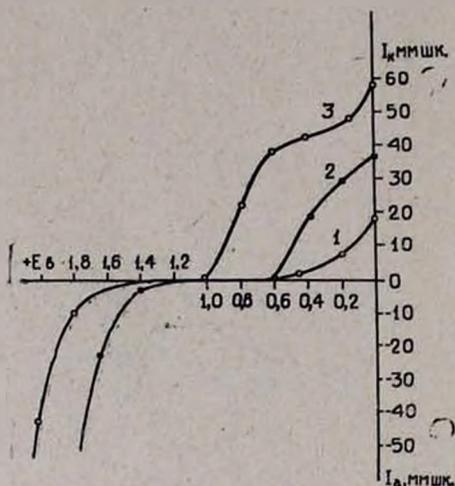


Рис. 1. Вольт-амперные кривые: 1 — фона ($0,1$ н H_2SO_4 и $0,1$ н $NaCl$), 2 — $4 \cdot 10^{-4}$ М ТМТ и 3 — $4 \cdot 10^{-4}$ М $HAuCl_4$ на фоне $0,1$ н H_2SO_4 и $0,1$ н $NaCl$.

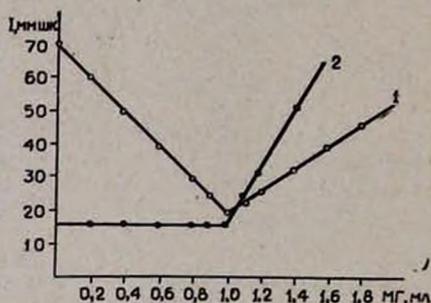
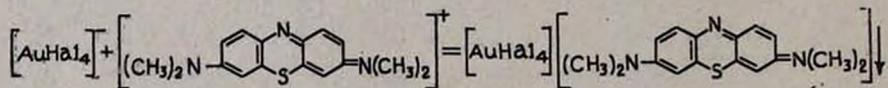


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования $1,0$ мл $9,7 \cdot 10^{-3}$ М золота (III) $1 \cdot 10^{-2}$ М ТМТ на фоне $0,1$ н HCl при: $+0,2$ В (1) и $+1,6$ В (2).

Реакционноспособной формой является анионный галогенидный комплекс золота. Результаты титрования $1,0$ мл $9,7 \cdot 10^{-3}$ М золота (III) при кислотности $0,1$ н HCl и потенциалах $+0,2$ и $+1,6$ В, приведенные на рис. 2, показывают, что эквивалентная точка при титровании как в катодной, так и в анодной областях отмечается четким перегибом кривой, соответствующим мольному соотношению золота (III): ТМТ = 1 : 1. Соответственно этому реакцию между галогенидными комплексами золота (III) и ТМТ можно представить уравнением:



Аналогичные данные получают в интервале кислотности по соляной, серной и азотной кислотам (в присутствии $0,1$ н бромиды или $0,1$ н хлорида) от рН 3,2 до 5 н.

Для обеспечения оптимальной концентрации хлорид- и бромид-ионов, необходимых для образования соответствующих комплексов золота (III), изучено также влияние концентрации анионов Cl^- и Br^- в серно-

и азотнокислой средах (0,1 н) и установлено, что оптимальной концентрацией для Cl^- -ионов являются 0,1—4,0 н, для Br^- -ионов 0,04—1,0 н растворы.

Прямая пропорциональность между концентрацией золота (III) и диффузионным током наблюдается в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ ($Sr=0,0079$)— $1,7 \cdot 10^{-5}$ ($Sr=0,0126$) М растворов на фоне 0,1 н NaCl и 0,1 н H_2SO_4 . Титрование золота (III) ниже $1,7 \cdot 10^{-5}$ М растворов неосуществимо из-за недостаточной скорости реакции.

Для выяснения воспроизводимости метода произведена математическая обработка результатов титрования (табл. 1).

Таблица 1
Воспроизводимость результатов определения золота (III) ТМТ ($\rho=0,95$, $n=5$, $V=25$ мл)

Введено Au, мг/мл	Найдено Au, мг/мл	S
0,00470	0,004766	0,00005774
0,0687	0,0685	0,0002
0,30570	0,30568	0,002453

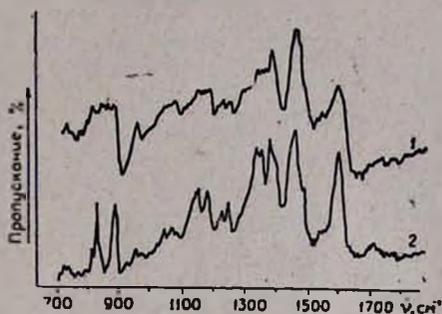


Рис. 3. ИК спектры: 1 — ТМТ, 2 — продукта взаимодействия ацидокомплекса золота с ТМТ.

Для выяснения характера связи в образующемся соединении были изучены ИК спектры соединения, полученного в оптимальных условиях титрования, и ТМТ. Чистота осадка была обеспечена промыванием до получения бесцветных промывных вод и до отрицательной реакции на галогенид-ионы. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелине в виде крепленого слоя. Данные приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, спектры ТМТ и конечного продукта идентичны, что говорит об электростатическом характере связи между анионным комплексом золота (III) и катионом ТМТ.

Для выяснения избирательности амперометрического титрования золота (III) ТМТ изучено также поведение некоторых ионов, обычно сопутствующих золоту (III). Определению золота (III) мешают платина и палладий. Определению $1,9 \cdot 10^{-4}$ М золота (III) не мешают тысячекратные количества селена (IV), теллура (IV), кобальта, никеля и цинка. В присутствии железа (III) и меди (II), способных восстанавливаться на платиновом электроде, амперометрическое титрование необходимо проводить в хлоридной среде при +1,4 В по анодному току ТМТ.

Правильность метода проверена на искусственных смесях, в качестве которых была применена полиметаллическая руда (табл. 2).

Предлагаемый метод апробирован на золотосодержащей руде. С этой целью навеску в 10 г растворяли в соляной кислоте с последующим добавлением азотной кислоты. После отделения нерастворимого остатка раствор денитрировали, несколько раз обрабатывая соляной кислотой

в присутствии 0,1 г хлористого натрия, для предотвращения восстановления золота (III) и выпаривали на водяной бане до влажных солей. Соли растворяли в 0,1 н соляной кислоте, доводили до метки 50 мл в мерной колбе и 1—2 мл аликвоты титровали при +1,4 В ТМТ (титр ТМТ рекомендуется устанавливать по стандартному раствору золота (III)). Найдено золота 91,3 г/т при содержании его 88,6 г/т (ошибка—3,0 %).

Таблица 2

Правильность результатов анализа
(метод добавок, $n=5$, $V=25$, $p=0,95$)

Введено Au, мг/мл	Найдено Au С, мг/мл	S	$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,07642	0,07878	0,001578	0,07678 \pm 0,001956
0,06114	0,06042	0,000771	0,06042 \pm 0,000957
0,04585	0,04428	0,000861	0,04428 \pm 0,001069
0,03057	0,029935	0,001649	0,029935 \pm 0,002623
0,01528	0,01544	0,000331	0,01544 \pm 0,000411

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ
ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ**

V. ՈՍԿՈՒ (III) ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՑԵՏՐԱՄԵԹՐԻԹԻՈՆԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՂՈՎՍԵՓՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Հետադոտված է Au (III)-ի փոխազդեցությունը տետրամեթիլթիոնին հետ, որոշված է փոխազդեցության ստեխիոմետրիան: Տիտրումը կարելի է իրականացնել ինչպես ըստ Au (III)-ի և ռեագենտի կատոդային հոսանքի, այնպես էլ ըստ տետրամեթիլթիոնինի անոդային հոսանքի:

Հաստատված են Au (III)-ի և տետրամեթիլթիոնինի ամպերաչափական որոշման օպտիմալ պայմանները:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը:

BASIC ORGANIC DIES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

**V. AN AMPEROMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH
TETRAMETHYLTHIONE**

E. N. OVSEPIAN, G. N. SHAPOSHNICOVA and G. G. DARBINIAN

The interaction of Au (III) with tetramethylthione has been investigated and its stekhiometry determined. The titration may be carried out according to Au (III) and reagent cathode current, as well as tetramethylthione anode current. The optimal amperometric determination conditions of Au (III) and tetramethylthione have been established. The influence of foreign ions has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Е. Овсебян, Л. Л. Мехакян, Арм. хими. ж., 20, 18 (1976).
2. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 367.