

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и Г. Н. Шапошникова

Взаимодействие золота, селена и теллура с тионалидом

(Представлено 10/VI 1967)

Подавляющее большинство методов разделения и определения соединений селена и теллура основано на восстановлении их до элементарного состояния. Из сопутствующих элементов мешают наиболее электроположительные, также с легкостью принимающие участие в реакциях восстановления или же образующие различные селениды и теллуриды. Чаще всего приходится считаться с присутствием золота, причем как при определении микроколичеств селена и теллура в сульфидных рудах и минералах, так и при определении макроколичеств этих элементов в анодных электролитных шламах. В этой связи становится необходимым систематическое исследование реакций соединения золота, селена и теллура с различными восстановителями и комплексообразователями. С этой точки зрения наше внимание привлек тионалид.

Тионалид (β -аминонафталид тиогликолевой кислоты) известен как реагент, образующий труднорастворимые внутрикомплексные соли (тионаляты) с рядом элементов (¹⁻⁸). Соединение тионалида с золотом было применено для весового и нефелометрического определения золота, однако состав образующегося осадка не определен (⁹). Что касается реакций между селеном, теллуром и тионалидом, то соответствующие литературные данные нами не найдены.

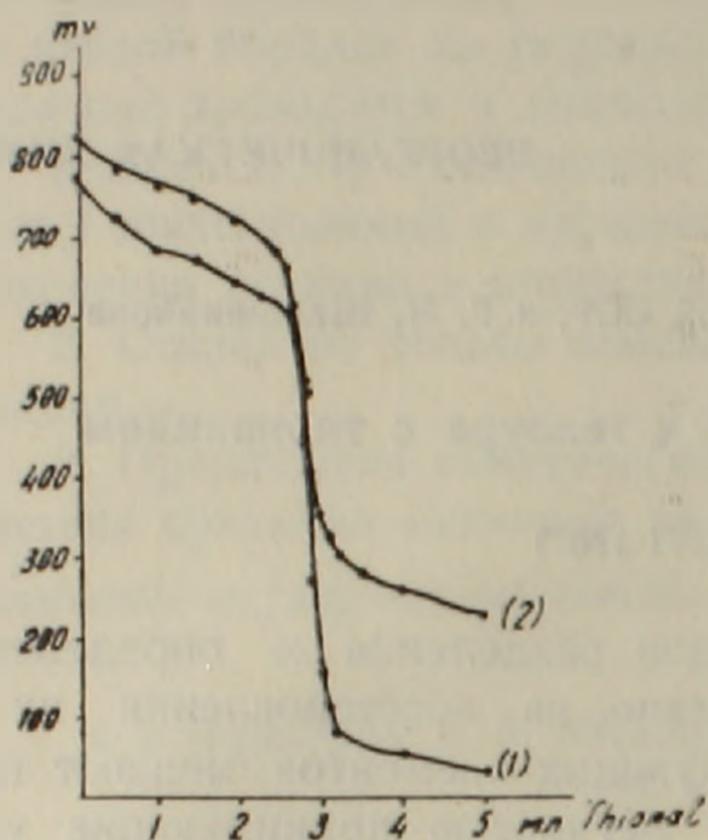
Раствор золота (III) готовился растворением х. ч. металлического золота в царской водке. Нормальность этого раствора устанавливалась потенциометрическим методом (¹⁰).

Растворы H_2SeO_3 и H_2TeO_3 получены растворением элементарных селена и теллура в смеси азотной и соляной кислот.

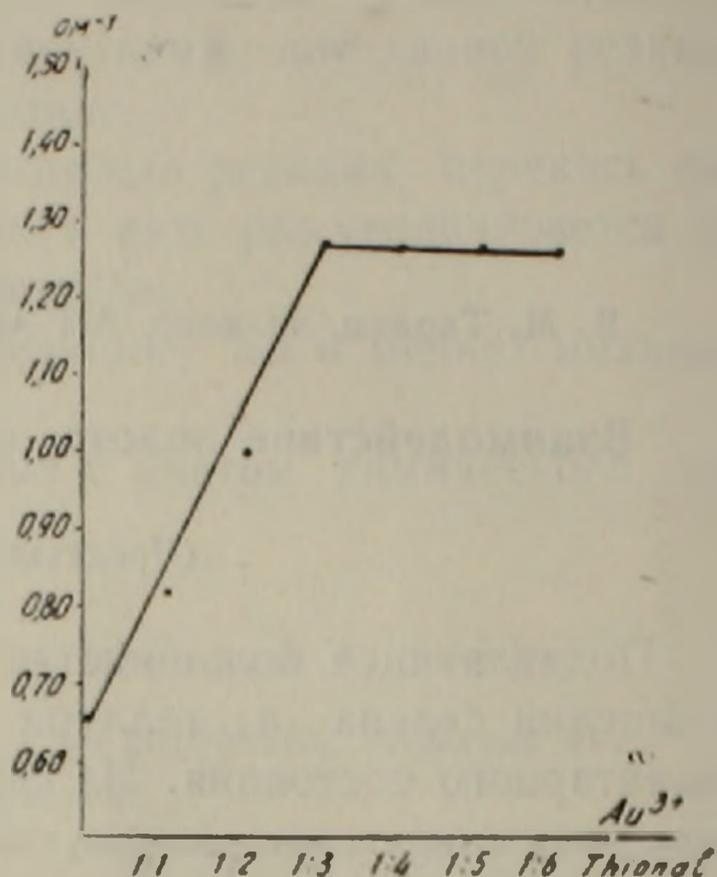
Применялись $1,046 \cdot 10^{-3} - 1,046 \cdot 10^{-2}$ М спиртовые растворы тионалида.

1. *Взаимодействие золота с тионалидом.* Исследование реакции взаимодействия Au (III) с тионалидом методом потенциометрического титрования проводилось на потенциометре ППТВ-1, при значениях pH 1,0–5,0 с использованием в качестве индикаторных платинового и золотого электродов.

Реакция протекает с образованием труднорастворимого осадка. Независимо от природы индикаторного электрода скачок потенциала наблюдается при молярных отношениях $\text{Au (III)} : \text{Thional}^* = 1:3$ (фиг. 1).

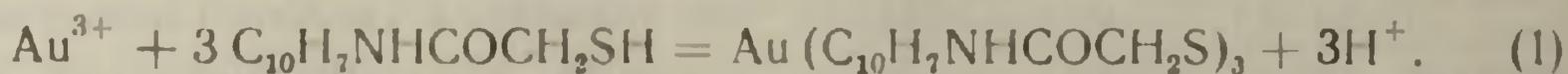


Фиг. 1. Потенциометрическое титрование 2 мл $5,23 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ золота $1,046 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ тионалидом. Кривая 1 — Pt электрод; кривая 2 — Au электрод.



Фиг. 2. Зависимость электропроводности системы Au (III) — Thional от отношения Au (III): Thional $c_{\text{Thional}} = 1,046 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 3,0$.

По-видимому, в рассматриваемом случае имеет место замещение иона водорода сульфгидрильной группы ионом Au (III)**, следовательно, реакцию между золотом и тионалидом можно представить уравнением:



Изучение вышеуказанной системы методом электропроводности хорошо подтверждает приведенное уравнение (1). Измерения проводились при помощи реохордного моста Р-38 в электролитической ячейке с расстоянием между электродами 10 см. Электропроводность раствора Au (III) при добавлении тионалида постепенно увеличивается, что связано с выделением иона водорода (реакция 1), имеющего, как известно, большую подвижность. Перегиб кривой наблюдается при стехиометрическом отношении $\text{Au (III)} : \text{Thional} = 1:3$ (фиг. 2).

pH раствора золота при добавлении тионалида в заметной степени сдвигается в сторону низких значений, что также подтверждает правильность предполагаемой схемы реакции (1).

Изучение реакции золота с тионалидом проводилось также методом амперометрического титрования по току восстановления золота, без наложения внешнего напряжения. В качестве электрода срав-

* Здесь и далее Thional — тионалид.

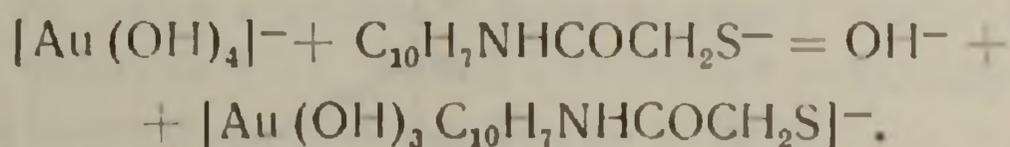
** Согласно литературным данным, в структуре тионалятов существует координационная связь между металлом и кислородом (6).

нения был использован ртутнодидный электрод, индикаторными являлись платиновый вращающийся и графитовый вращающийся электроды. При использовании платинового электрода результаты получались невоспроизводимыми, что согласуется с ранее имеющимися в литературе данными (11). По этой причине в дальнейшем применялся графитовый электрод. Полученные данные аналогичны результатам потенциметрического и кондуктометрического измерений и еще раз подтверждают, что в исследуемом осадке золото и тионалид находятся в отношении 1:3 (фиг. 3).

Пропорциональность между концентрацией золота и диффузионным током соблюдается в пределах концентраций $4,10^{-5}$ — $1,10^{-3}$ М.

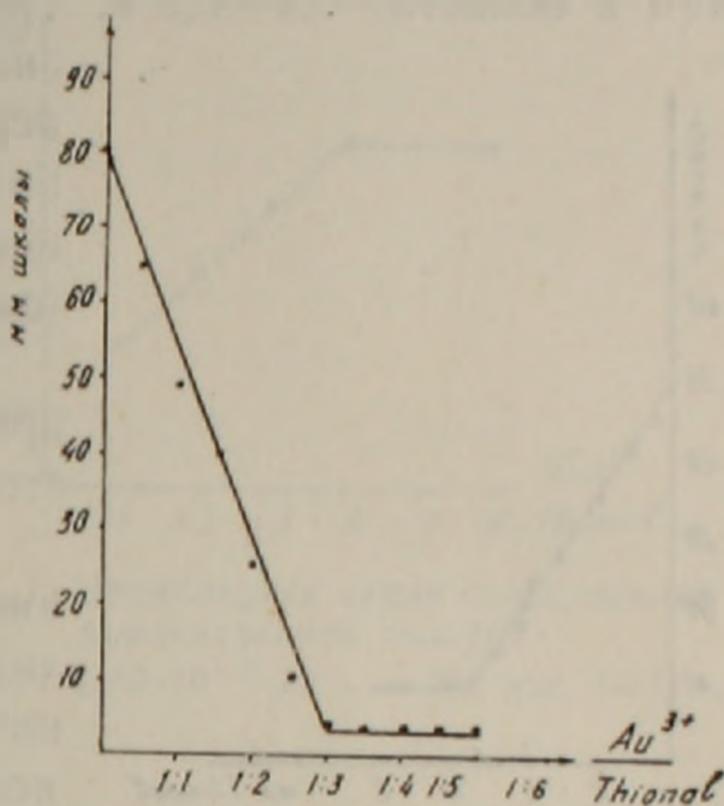
В щелочной среде взаимодействие золота с тионалидом протекает по другой схеме. На графитовом электроде (фон 0,2 н КОН) Au (III) не дает волны восстановления, в то время как на ртутном капающем — появляется отчетливая волна с диффузионным током от $-0,4$ до $-0,6$ в. При титровании в области вышеуказанных значений потенциала конец реакции отмечается при отношении Au (III): Thional = 1 : 1. Этот стехиометрический коэффициент может быть объяснен, если учесть, что в щелочной среде Au (III) находится в виде комплексного аурата состава $[Au(OH)_4]^-$, существование которого подтверждено рядом методов (12).

В этом случае реакцию можно представить уравнением:



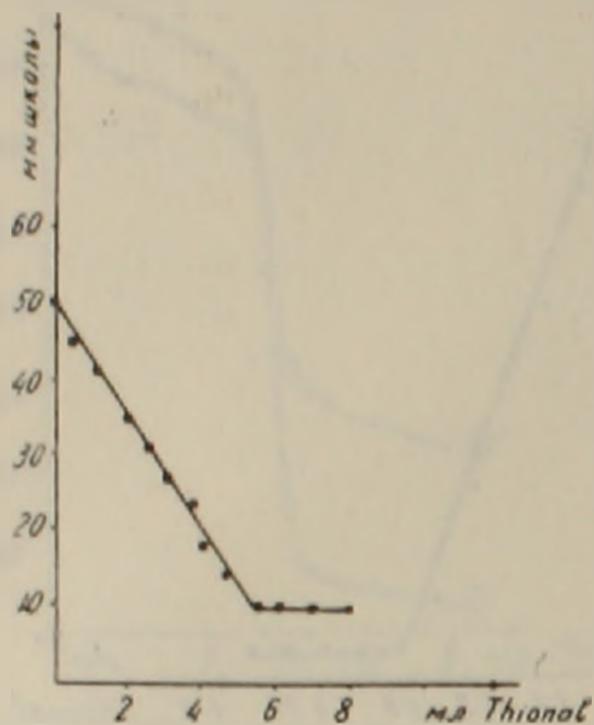
Образовавшееся соединение труднорастворимо. Состав последнего подтверждают результаты химического анализа. Теоретически вычисленное количество углерода равно 32,20%, в то время как анализом установлено 31,02% С. Методом инфракрасной спектроскопии показано наличие гидроксильных групп в соединении. Пропорциональность между концентрацией золота и диффузионным током сохраняется в пределах $2,10^{-4}$ — $9,10^{-4}$ М, что ограничивает практическое применение этого варианта.

2. *Взаимодействие селена и теллура с тионалидом.* Реакция между селеном и тионалидом изучалась в широком интервале кислотности. В кислой и нейтральной средах образуется труднорастворимое соединение, в сильно щелочной среде (0,2 н КОН) реакция не



Фиг. 3. Амперометрическое титрование Au (III) тионалидом. Взято 2 мл $5,23 \cdot 10^{-3}$ М, AuCl₃. $C_{Thional} = 1,046 \cdot 10^{-2}$ М.

протекает. Взаимодействие селена с тионалидом изучалось методом амперометрического титрования. Поскольку платиновый и графитовый электроды в сильно кислой среде оказались непригодными, титрование осуществлялось с применением ртутного капающего электрода. На фоне 1 н НСl селен образует волну восстановления с диффузионным током в области $-0,4-0,8$ в. Титрование селена тионалидом при этих значениях потенциала указывает на завершение реакции при отношении Se (IV): Thional = 1 : 4* (в интервале концентрации селена $1,4 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-3}$ М) (фиг. 4).

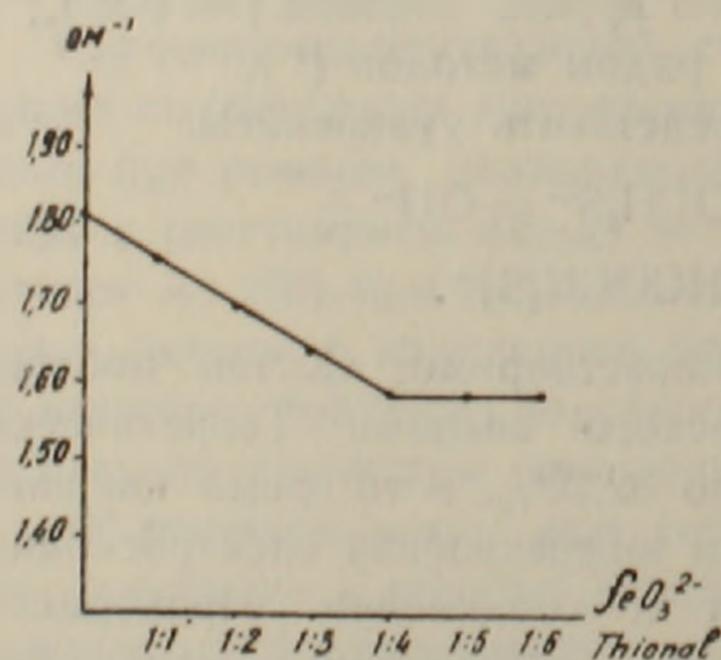


Фиг. 4. Амперометрическое титрование 4 мл $3,509 \cdot 10^{-3}$ М SeO_3^{2-} $C_{\text{Thional}} = 1,046 \cdot 10^{-2}$ М.

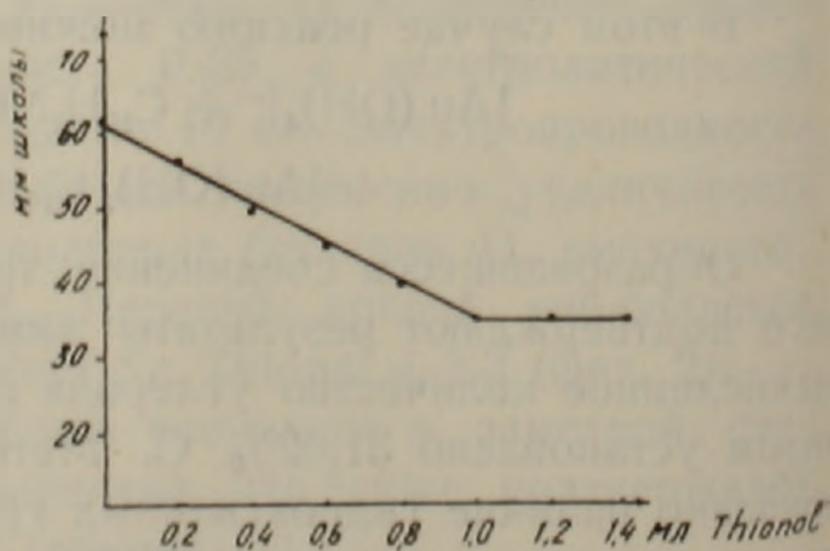
Аналогичные результаты получены при измерении электропроводности системы Se (IV) — Thional.

Электропроводность раствора селенистой кислоты при добавлении тионалида уменьшается, что можно объяснить снижением концентрации селени-ионов. После достижения точки эквивалентности электропроводность остается постоянной (фиг. 5).

Амперометрическое титрование Te (IV)* тионалидом осуществлялось с применением ртутного капающего электрода, на фоне 5 н НСl при потенциале $-0,2$ в. Конец реакции отмечается при стехиометрическом отношении Te (IV): Thional = 1 : 4. Пропорциональность между $C_{\text{TeO}_3^{2-}}$ и i_d соблюдается в сравнительно узком интервале концентраций ($2,6 \cdot 10^{-4} - 8,10^{-4}$ М) (фиг. 6).



Фиг. 5. Электропроводность системы SeO_3^{2-} — Thional. pH = 3,0.



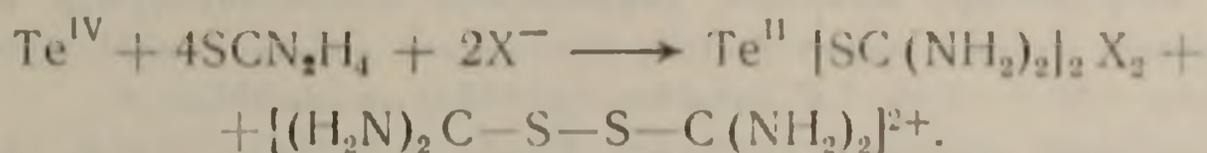
Фиг. 6. Амперометрическое титрование Te (IV) тионалидом. Взято 2 мл $2,105 \cdot 10^{-3}$ М TeO_3^{2-} . $C_{\text{Thional}} = 1,684 \cdot 10^{-2}$ М.

* Амперометрическое титрование Se (IV) и Te (IV) тионалидом проводилось по току восстановления селена и теллура.

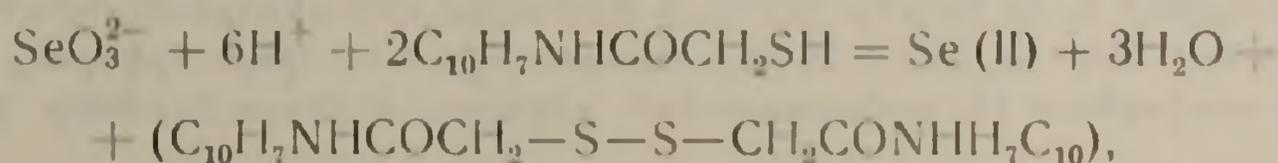
Фотометрическое исследование системы $\text{Te (IV)} - \text{Thional}$ стало возможным в результате растворения образующегося осадка в спирте. Была поставлена изомолярная серия с постоянной концентрацией теллура и переменной концентрацией тионалида. После достижения отношения $\text{Te (IV)} : \text{Thional} = 1 : 4$ оптическая плотность системы не меняется (фиг. 7).

Низкий молярный коэффициент погашения не обеспечивает высокой чувствительности. Соединения, образующиеся в результате реакции Se (IV) , Te (IV) с тионалидом, представляют собой труднорастворимые осадки светло-желтого цвета, хорошо растворяющиеся в органических растворителях — этиловом спирте, бутилацетате, ацетоне.

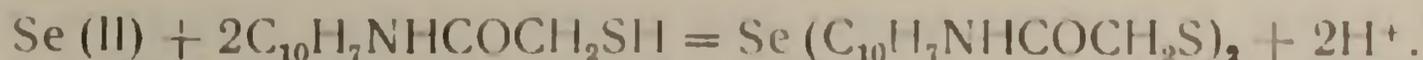
По-видимому, характер взаимодействия селенит- и теллурит-ионов с тионалидом отличается от процесса взаимодействия Au (III) с тем же реагентом. Известно, что тионалид восстанавливает некоторые ионы, окисляясь при этом до дитионалида⁽¹³⁾. С другой стороны, теллур (IV) реагирует с тиомочевинной, окисляя последнюю до формидиндисульфида. Затем образовавшийся двухвалентный теллур переходит в двукоординированный тиомочевинный комплекс⁽¹⁴⁾:



Исходя из вышеупомянутого, схему реакции взаимодействия селена (IV) и теллура (IV) с тионалидом следует представить также протекающей по двум стадиям. Сначала имеет место восстановление селена (IV) и теллура (IV), что способствует переходу анионов селенистой и теллуристой кислот до Se (II) и Te (II) :

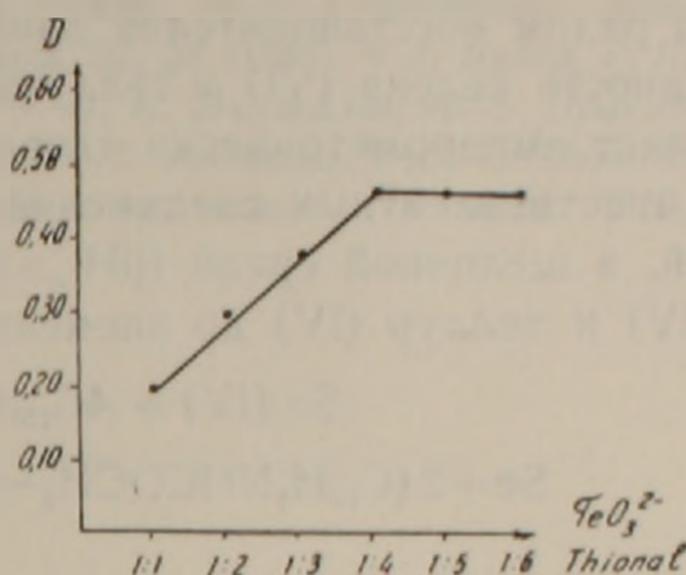


а затем следует реакция комплексообразования последних с тионалидом:



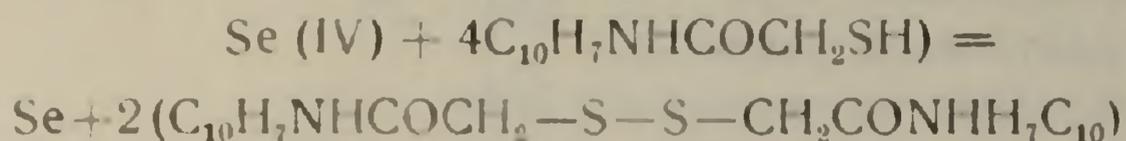
Аналогично протекает реакция и с теллурит-ионом. В пользу такого предположения говорит как внешний вид получаемых осадков, так и их легкая растворимость в некоторых органических растворителях.

Если бы реакция восстановления проходила до конца, то легко можно было бы наблюдать образование элементарных селена и тел-



Фиг. 7. Изомолярная серия с постоянной концентрацией теллура
 $C_{\text{TeO}_3^{2-}} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda = 364 \text{ н.м.}$, $l = 1 \text{ см.}$

лура*. Следует отметить, что шестивалентные селен и теллур не реагируют с тионалидом, что несомненно является косвенным подтверждением окислительно-восстановительного характера описываемых реакций, поскольку известно, что Se (VI) и Te (VI) не восстанавливаются целым рядом восстановителей даже до четырехвалентного состояния. Пассивность селена (VI) и теллура (VI) по отношению к тионалиду позволяет амперометрически титровать Au (III) тионалидом в присутствии шестивалентных соединений селена и теллура. В отличие от кислоты, в щелочной среде ($\text{pH} > 10$) тионалид восстанавливает селен (IV) и теллур (IV) до элементарных селена и теллура:



Ереванский государственный университет

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ քրիստալոգրաֆիայի և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Ոսկու, սելենի և թելուրի փոխազդեցությունը թիոնալիդի հետ

Au (III) թիոնալիդով պոտենցիոմետրիկ և ամպերոմետրիկ տիտրումները, ինչպես նաև Au (III)—Thional սիստեմի էլեկտրոհաղորդականության չափման միջոցով ուսումնասիրված է նրանց միջև ընթացող փոխազդեցությունները: Ցույց է տրված, որ թթվային միջավայրում ոսկու և թիոնալիդի միջև ընթացող ռեակցիայի հետևանքով առաջանում է Au (Thional)₃ դժվարալուծ միացություն: Հիմնային միջավայրում (0,2N KOH) ռեակցիան վերջանում է, երբ Au (III):Thional = 1:1: Ստացված միացությունը բաղադրությունը հաստատված է ամպերոմետրիկ տիտրման, ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի և էլեմենտար անալիզի միջոցով: Ցույց է տրված Au (III) թիոնալիդով ամպերոմետրիկ տիտրման հնարավորությունը $4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ M կոնցենտրացիաների սահմաններում:

Ամպերոմետրիկ տիտրման եղանակով, ինչպես և Se (IV)—Thional սիստեմը էլեկտրոհաղորդականության չափման միջոցով պարզված է, որ Se (IV) և թիոնալիդի միջև ընթացող ռեակցիան զնում է Se (IV):Thional = 1:4 հարաբերությամբ: Te (IV)—Thional սիստեմի օպտիկ խտությունը չափումը, ինչպես նաև ամպերոմետրիկ հետազոտման արդյունքները հաստատում են, որ Te (IV) և թիոնալիդի միջև ընթացող ռեակցիան ավարտվում է, երբ Te (IV):Thional = 1:4: Se (VI) և Te (VI) թթվության լայն սահմաններում թիոնալիդի հետ չեն ռեակցիում:

Ինթադրվում է, որ Se (IV), Te (IV) և թիոնալիդի միջև ռեակցիան ընթանում է երկու աստիճանով: Նախ Se (IV) և Te (IV) վերականգնվում են մինչև երկարժեք վիճակները, որոնք առաջացնում են համապատասխան դժվարալուծ միացություններ թիոնալիդի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ P. Берг, В. Роеблинг, Angew. chem. 47, 1934. ² P. Берг, В. Роеблинг, Angew. chem. 48, 430, 1935. ³ P. Берг, В. Роеблинг, Angew. chem. 48, 597, 1935. ⁴ P. Берг, В. Роеблинг, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 430, 1935. ⁵ P. Берг,

* Осадки, получаемые при взаимодействии селена (IV) и теллура (IV), содержат в себе как тионаляты селена и теллура, так и дитионалид, и поэтому подтвердить предполагаемый механизм реакции анализом осадка невозможно.

Е. С. Фаренкамп, *Z. für analytische chemie* B109, 306, 1937. * Р. Берг, Е. С. Фаренкамп, *Z. für analytische chemie* B 112, 116, 1938. ⁷ Труды ин-та по изучению платины и других благородных металлов. Изв. ин-та платины АН СССР, 4, 339, 1926. ⁸ А. Ф. Вильсон, Л. И. Бауэ, *Talanta* 1, 351, 1958. ⁹ Руководство по химическому анализу металлов и золота. Изд. „Наука“, М., 66, 1965. ¹⁰ В. М. Тараян, Е. Н. Овсян, „Заводская лаборатория“, т. XVIII, 1066 (1952). ¹¹ Н. А. Езерская, Известия сектора платины и других благородных металлов, 32, 38 (1955). ¹² Г. Яндер, Г. Криен, *Z. anorg. chem.* 291, 89, 1957, 304, 154, 1960. ¹³ Н. К. Пшеницын, Н. В. Прокофьева, „Журнал неорганической химии“, 7, 258 (1962). ¹⁴ И. Врештал, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 25, 443, 1960. О. Фосс, С. Гауге, *Acta chem. scand.*, 13, 1252, 1959, 15, 1615, 1961.