

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и А. ПАУЛЬСЕН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ ЗОЛОТА С ПРИРОДНЫМИ  
СУЛЬФИДАМИ

## ВВЕДЕНИЕ

В природе имеет место выделение золота из щелочных растворов, в зонах первичного отложения золотых руд; в зоне окисления следует ожидать растворения золота и вторичного осаждения в зоне цементации из кислых растворов. Изучение процессов осаждения и растворения золота из кислых и щелочных растворов представляется крайне интересным. Растворение золота в условиях, подобных природным, было предметом многочисленных исследований различных авторов: Stokes (1), McCanghey (2), McPhiney (3), Lenher (4), Doelter (5) и др.

Сводка этих опытных данных с прибавлением ряда новых дана в работе Огрызло (6). Таким образом, растворение золота под влиянием различных природных реагентов в различных условиях освещено, хотя и далеко не с исчерпывающей полнотой и ясностью. Вопрос же об осаждении золота не подвергался сколько-нибудь основательному экспериментальному исследованию. Можно назвать работы Ленера (7), Пальмера и Эдсона (8) об осаждении золота сульфидами.

В. А. Пазухин (9) исследовал действие сульфидных минералов на цианистые растворы золота. Ориентировочные опыты по восстановлению кислых растворов золота природными сульфидами проделаны О. Е. Звягинцевым и Э. Л. Писаржевской (10). Вопросами кинетики реакций осаждения золота из растворов, насколько нам известно, никто не занимался.

Целью нашей работы являлось выяснение характера реакций между наиболее распространенными сульфидными минералами (пирит, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит) и растворами золота в связи с генезисом самородного золота.

Изучение взаимодействия между растворами золота и сульфидами должно охватывать статику и кинетику этих реакций, т. е. дать ответ на вопросы о качественном ходе реакций, вернее, о химизме ее и течении ее во времени.

В результате работы освещены следующие вопросы:

1. Возможно ли существование в природе кислых и щелочных растворов золота, подобных изучаемым нами в лаборатории.

2. Каковы химические уравнения, по которым протекает реакция между растворами золота и сульфидными минералами.

3. Влияние различных факторов на реакции осаждения золота природными сульфидами: а) pH раствора, б) присутствия углекислоты, в) концентрации золота в растворе, г) площади сульфида, д) температуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Минералы.** Для работы применялись минералы, полученные из Минералогического музея Нигризолото и из Минералогического музея Академии Наук ССР: галенит из Дарасуна, пирит из рудника Пильная,

Анализ пирита

Таблица 1

Состав	Навеска (г)	Пустая порода	Железо	Сера	Сумма
		проценты			
I образец . . . . .	0.4938	7.00	43.44	48.65	99.09
II " . . . . .	0.4021	7.13	43.54	48.78	99.57
Среднее . . . . .	—	7.13	43.49	48.72	99.34
Теоретический, с поправкою на пустую породу . . . . .	—	—	43.25	49.66	—

Анализ галенита

Таблица 2

Состав	Навеска (г)	Пустая порода	Свинец	Сера	Сумма
		проценты			
По анализу . . . . .	0.5210	6.0	80.3	12.6	98.9
Теоретический, с поправкою на пустую породу . . . . .	—	—	81.4	12.6	—

Анализ халькопирита

Таблица 3

Состав	Навеска (г)	Пустая порода	Железо	Медь	Сера	Сумма
		проценты				
По анализу I . . . . .	0.4024	0.04	34.0	34.85	32.2	101.09
" " II . . . . .	0.3998	0.04	32.6	34.85	32.2	99.65
Теоретический . . . . .	—	—	30.5	34.50	35.0	100

Анализ сфалерита<sup>1</sup>

Таблица 4

Состав	Навеска (г)	Пустая порода	Железо	Цинк	Сера	Сумма
		проценты				
По анализу I . . . . .	0.5166	0.06	11.80	56.00	31.7	99.56
" " II . . . . .	1.4682	0.09	11.80	56.50	32.0	100.3
Теоретический . . . . .	—	—	11.58	54.82	33.5	100

Анализ арсенопирита

Таблица 5

Состав		Мышьяк	Железо	Сера	Сумма
		проценты			
Средний . . . . .		46.56	32.35	20.86	98.77
Теоретический . . . . .		46.0	43.3	19.7	100.00

<sup>1</sup> Анализ показывает, что мы имели сфалерит со значительной примесью марматита.

Таблица 6  
Суммарная поверхность зерен 1 г вещества  
в кв. метрах

Минералы	Удельный вес	Для величины зерна, мм		
		0.200	0.112	0.150
Пирит . . . . .	5.0	6.0	10.7	8.5
Халькопирит . . . . .	4.2	7.1	12.7	9.5
Арсенопирит . . . . .	6.0	5.0	8.9	6.7
Галенит . . . . .	7.5	4.0	7.1	5.3
Сфалерит . . . . .	4.0	7.5	13.4	10.0

арсенопирит из Эльдорадо (Североенисейский район), халькопирит из Да-расуна и сфалерит из Садона.

Прежде чем приступить к основной работе, нами были сделаны анализы этих сульфидов (табл. 1—5).

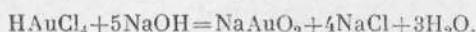
Для получения материала с определенной, поддающейся измерению, площадью граней минералы подвергались измельчению, и из них отбирались фракции 70—150 меш (по американской номенклатуре сит; это соответствует размерам отверстий в 0.200 и 0.112 мм). Для вычисления суммарной поверхности на единицу веса минерала можно с достаточным приближением считать, что все изучаемые нами минералы при дроблении образуют частицы кубической формы. В этом случае удельная площадь (на единицу объема)  $S$  равна, как известно,

$$S = \frac{6}{ad},$$

где  $a$  — длина ребра кубической частицы,  $d$  — удельный вес данного минерала. В соответствии с этим суммарная поверхность одного грамма минерала показана в табл. 6.

**Растворы золота.** В качестве исходного вещества для растворов золота мы пользовались хлорным золотом  $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Так как растворы золота крайне нестойки, то, во избежание восстановления их, мы пользовались стеклянной, хорошо пропаренной, а частично и кварцевой посудой. Обычная дестиллированная вода предварительно подвергалась дважды перегонке в присутствии перманганата калия. Содержание золота в первичном стандартном растворе определялось весовым анализом.

Щелочной раствор аурата натрия  $\text{NaAuO}_2$  готовился путем нейтрализации раствора хлорного золота едким натром. Для нейтрализации брался небольшой избыток едкого натра по сравнению с количеством, вычисленным по уравнению реакции:



Реакция образования аурата протекает, вероятно, очень медленно, так как желтая окраска, характерная для раствора  $\text{HAuCl}_4$ , исчезает не сразу, а лишь через несколько часов после нейтрализации хлорного золота.

Вода для приготовления щелочного раствора была специально очищена дестилляцией, так как щелочные растворы золота еще более чувствительны к примесям, чем кислые, и способны очень быстро восстанавливаться.

Спустя несколько дней аурат натрия частично восстанавливался, и поэтому перед каждым опытом концентрация золота проверялась анализом.

Следует отметить, что при  $t=150^\circ$  аурат натрия сильно восстанавливался; при этом в растворе образовывались пленки металлического золота. В про-

ходящем свете эти пленки казались синего цвета, а в отраженном имели цвет и блеск золота. В табл. 7 указано изменение концентрации золота в растворе до и после нагревания раствора в течение часа в автоклаве при 150°.

Таблица 7

Объем раствор	Концентрация золота до опыта	Концентрация золота после опыта
50 мл	0,397 мг/мл	0,258 мг/мл

При пропускании углекислоты аурат натрия тоже сильно восстанавливается, при этом получался коллоидный раствор золота.

### ХИМИЗМ РЕАКЦИЙ РАСТВОРОВ ЗОЛОТА С СУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Определенный объем раствора золота известной концентрации кипятился с отвшенным количеством (заведомо избыточным) сульфидного минерала до полного восстановления золота. Концом реакции считалось полное отсутствие ионного золота в растворе. Проба на золото делалась капельным методом, разработанным в лаборатории Нигризолото В. Н. Воробьевой (11). Капля раствора наносилась на бумажку, пропитанную азотнокислой засыпкой солью ртути, и появление темного пятна или кольца на бумажке указывало на присутствие золота в растворе (чувствительность метода до  $10^{-7}$  г). По окончании реакции сульфид отфильтровывался от раствора. Раствор подвергался качественному и количественному анализу. Осадок в свою очередь также подвергался анализу.

Результаты этих количественных исследований дали нам возможность найти уравнения, по которым протекают реакции между растворами золота и некоторыми сульфидными минералами.

#### а) Реакция $\text{HAuCl}_4$ с галенитом

Для проведения реакции была взята навеска галенита и 50 мл раствора хлорного золота известной концентрации. По окончании реакции раствор был профильтрован и проанализирован, а осадок был высущен и взвешен. Осадок галенита после реакции был покрыт золотом, а раствор стал прозрачным. Как видно из табл. 8, изменение веса твердой фазы очень близко сходно-

Таблица 8

#### Реакция галенита с хлорным золотом

Изменение веса твердой фазы	С содержанием	
	мг	м-моли
Взято для реакции галенита . . . . .	2.0540 г	Pb 0.3219
» хлорного золота, конц. 0.292 г/л .	50 мл	Au 14.6
Вес осадка после реакции . . . . .	1.9692 г	—
Убыль твердой фазы действительная . .	0.0848 г	—
Теоретически (по молек количеству золота) следовало . . . . .	(0.0854 г)	—

дится с вычитанным теоретически изменением, соответствующим данному количеству осевшего золота. При охлаждении из раствора выпадали белые

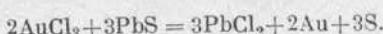
игольчатые кристаллы, которые хорошо растворялись при нагревании раствора или при разбавлении его водой. Это были, как показал анализ, кристаллы хлористого свинца.

Количество свинца в растворе было определено весовым путем, и результаты анализа приведены в табл. 8.

Качественным анализом было установлено, что после реакции на осадке галенита нет свинца в виде  $PbSO_4$ .

Специальную поставленные качественные опыты и анализы показали, что ни  $H_2S$ , ни  $SO_2$  во время реакции не выделяются. Ионов серной кислоты тоже не обнаружено.

Учитывая все происходящие в системе изменения и беря найденные нами соотношения золота и свинца за стехиометрические коэффициенты, уравнение реакции между галенитом и раствором хлорного золота можно написать в таком виде:



### б) Реакция между пиритом и раствором хлорного золота

Реакция хлорного золота с пиритом протекает сложно, так как, кроме пирита, в реакции участвует хлорное железо. Раствор хлорного золота содержит некоторый избыток  $HCl$ , и хлорное железо может получаться либо растворением пирита в  $HCl$ , либо растворением окиси железа, если она присутствует.

Согласно анализам, все железо в растворе находится в виде двухвалентного. Следовательно, трехвалентное железо участвует в реакции хлорного золота с пиритом и при этом переходит в двухвалентное.

Результаты анализов приведены в табл. 9.

Таблица 9

#### Реакция хлорного золота с пиритом

Объем раствора после реакции:  
 I — 300 мл  
 II — 100 \*  
 III — 100 \*

#### Золото

Взято раствора в мл	Концентрация раствора золота в г/мл	Колич. восстановившегося золота	
		в г	в м-молях
200	0.00182	0.364	1.846
150	0.00292	0.435	2.200
250	0.00182	0.455	2.330

#### Железо

Взято для реакции в мл	$Fe_2O_3$ в г	Всего железа		Железа, считая Au = 1
		в г	в м-молях	
100	0.0690	3.3985	0.714	0.386
100	0.0703		0.880	0.400
100	0.0708		0.980	0.399

## Сера

Взято для определения в мл	Вес BaSO <sub>4</sub> в г	Вес всей серы			считая Au = 1
		в г	в м-молях		
100	0.0758	0.3117	0.9741	0.527	
100	0.2872		0.2300	0.55	
100	0.3079		1.3200	0.58	

Специальные опыты показали, что ни H<sub>2</sub>S, ни SO<sub>2</sub>, ни сера во время реакции не выделялись, а сера вся переходила в сульфатную, которая и была определена весовым путем.

Исходя из полученных соотношений, реакцию пирита с хлорным золотом можно выразить следующим уравнением:



Образующаяся HCl, реагируя с пиритом или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дает новые порции FeCl<sub>3</sub>.

в) Реакция халькопирита с раствором хлорного золота

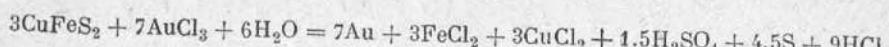
По окончании реакции осадок был отфильтрован и раствор доведен до 300 мл. В растворе было определено железо весовым путем, с двойным переосаждением и предварительным окислением. Медь определялась колориметрически, с дитизоном (12). Серу в растворе определялась весовым путем. Элементарная сера определялась экстрагированием ее из осадка сероуглеродом. Результаты анализа приведены в табл. 10.

Таблица 10\*

Реакция халькопирита с хлорным золотом  
(раствор доведен до 300 мл)

Для определения	Взято раствора в мл	Концентрация раствора	Осевло		По отно- шению к Au
			г	м-моляй	
Золота . . . . .	200	1.82 г/л	0.00364	1.846	1
Железа . . . . .	75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0188 г	0.0526	1.08	0.58
Меди . . . . .	0.25	Высота раствора	0.0681	1.07	0.58
		станд.   испытуе- мого			
(колориметрически) . .	—	40 мм   17.7, 17.3 17.8, 17.5 17.9, 17.8	—	—	—
Серы сульфатной . .	75	BaSO <sub>4</sub> 0.02252	0.1254	0.395	0.21
Серы элементарной . .	—	—	0.0362	1.13	0.64

Принимая соотношения золота, сульфатной и элементарной серы за стехиометрические эквиваленты, можно написать уравнение реакции в следующем виде:



### г) Реакция сфалерита с хлорным золотом

Реакция сфалерита с хлорным золотом проводилась точно так же, как описано в предыдущих опытах. Бывший в нашем распоряжении сфалерит имел значительную примесь марматита.

В растворе весовым путем были определены железо, цинк и сульфатная сера. Экстрагированием из осадка была определена элементарная сера, и качественно был открыт сероводород.

На основании результатов анализа, приведенных в табл. 11, можно подобрать эквиваленты, которые, как видно из табл. 12, очень хорошо сходятся между собой.

Таблица 11  
Реакция сфалерита с хлорным золотом

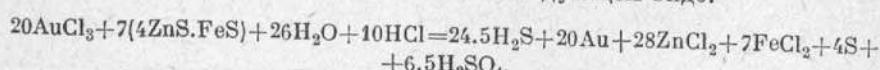
Объем раствора: I — 100 мл  
II — 1000 »

Для определения	Взято раствора в мл	Качество раствора	Оседло		По отношению к Au
			г	м-моляр	
Золота . . . . .	75	$C = 1.82 \text{ г/л}$	0.1365	0.6922	1
Железа . . . . .	50	5.43 »	0.2745	1.3750	1
Цинка . . . . .	25	$\text{Fe}_2\text{O}_3 0.0086 \text{ г}$	—	0.4308	0.5
Серы сульфатной . . . . .	200	0.0179 »	—	0.8648	0.6
Серы элементарной . . . . .	25	$\text{ZnO } 0.0270 \text{ »}$	—	0.8614	1.2
	25	$\text{BaSO}_4 0.0128 \text{ »}$	—	0.2194	0.32
	—	—	0.0040	0.1248	0.18

Таблица 12

Найдено		Должно быть
$30+ \quad 10\text{Au}^{++} + 3e = 10\text{Au}$ $3.2 - 4.8\text{S}'' \quad -2e = 1.8\text{S}$ $25.6 - 3.2\text{S}'' \quad -8e = 3.2\text{S}^{6+}$	$30+ \quad 40\text{Au}^{++} + 3e + 10\text{Au}$ $4 - 2\text{S}'' \quad -2e = 2\text{S}$ $26 - 3.25\text{S}'' \quad -8e = 3.25\text{S}^{6+}$	

Уравнение реакции можно написать в следующем виде:



### д) Реакция арсенопирита с хлорным золотом

Качественным анализом в растворе по окончании реакции были открыты двухвалентное железо, пятивалентный мышьяк и сульфатная сера. Количественное определение железа и сульфатной серы производилось весовым путем. Мышьяк определялся иодометрическим титрованием с гипосульфитом.

Результаты количественных анализов приведены в табл. 13.

Таблица 13

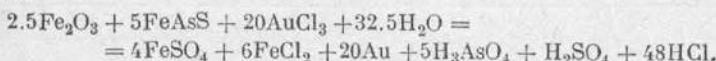
## Реакция арсенопирита с хлорным золотом

Раствор доведен до 250 мл

Для определения	Взято раствора в мл	Качество раствора	Осело		По отношению к Au
			г	м-молей	
Золота . . . . .	50	$C = 6 \text{ г/л}$	0.300	1.521	1
Железа . . . . .	50	$\text{Fe}_2\text{O}_3 0.0137 \text{ г}$	—	0.858	0.554
Мышьяка . . . . .	10	На титрование пошло гипосульфита 2.0 мл <sup>1</sup>	0.237	0.3157	0.207
Серы . . . . .	50	$\text{BaSO}_4 0.0143 \text{ г}$	—	0.3083	0.201

Несколько преувеличенное содержание железа, найденное анализом, может объясняться тем, что арсенопирит покрыт окислами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Исходя из найденных соотношений, уравнение реакции можно написать в таком виде:



## e) Реакция сфалерита с раствором аурата натрия

Реакция аурата натрия с сульфидами проводилась так же, как и с хлорным золотом. В растворе после реакции определялась только сульфатная сера, а цинк и железо осели в виде гидроокисей на осадке сульфида. Осадок был обработан слабой соляной кислотой на холода, при этом в раствор перешли железо и цинк, которые были определены.

Результаты анализов приведены в табл. 14.

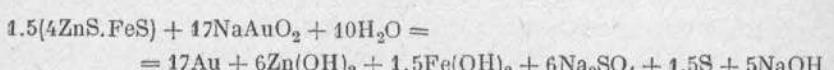
Таблица 14

## Реакция аурата натрия со сфалеритом

Раствор после реакции доведен до . . . . . 250 мл  
а раствор после обработки осадка соляной кислотой до 300 »

Для определения	Взято раствора мл	Качество раствора	Осело		По отношению к Au
			г	м-молей	
Золота . . . . .	100	$C = 3.25 \text{ г/л}$	0.325	1.648	
Железа . . . . .	50 (из 300)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 0.0020 \text{ г}$	0.0084	0.15	
Цинка . . . . .	50 (из 300)	$\text{ZnO} 0.0078 \text{ »}$	0.0373	0.57	
Серы сульфатной . . . . .	50 (из 250)	$\text{BaSO}_4 0.0270 \text{ »}$	0.0185	0.578	
Серы элементарной . . . . .	—	—	0.0044	0.137	

Из соотношений, найденных анализом, уравнение реакции следует написать в таком виде:



<sup>1</sup> Поправка к 0.1N гипосульфиту = 0.95

### ж) Реакция галенита с ауратом натрия

Опыт проводится так, как указано выше. По окончании реакции в растворе были определены свинец и сульфатная сера. Результаты анализов приведены в табл. 15.

Таблица 15

#### Реакция аурата натрия с галенитом

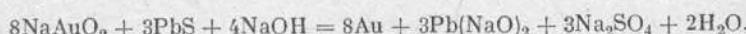
Для определения	Взято раствора в мл	Концентрация	Осело	
			г	м-моляр
Золота . . . . .	50	0.292 г/л	0.0146	0.0735
Свинца . . . . .	—	—	0.0179	0.026
Серы сульфатной . . . . .	—	—	0.0065	0.0027

Как видно из результатов анализа, соотношение серы и свинца в растворе отвечает соотношению их в молекуле  $PbS$ , т. е. 1 : 1.

Отношение восстановившегося золота к выделившемуся, по ходу реакции, свинцу дало нам стехиометрические коэффициенты для уравнения реакции:

$$\frac{Au}{S} = \frac{Au}{Pb} = \frac{0.0735}{0.0260} \approx \frac{8}{3}.$$

Уравнение реакции можно написать следующим образом:



### з) Реакция раствора аурата натрия с пиритом

Опыт производился так же, как предыдущие. По окончании реакции в растворе была определена сульфатная сера, железо осело на сульфиде в виде гидроокиси. Твердая фаза была отфильтрована, высушена и взвешена. Исходя из уравнения реакции, написанного ниже, изменение веса осадка должно происходить, с одной стороны, за счет осевшего из раствора золота и группы ( $OH$ ), связанной с железом, с другой стороны — за счет серы, перешедшей в раствор.

Если рассчитать изменение веса осадка по уравнению реакции в соответствии со взятым количеством золота, то, как видно из табл. 14, изменение веса, найденное анализом, и теоретическое сходятся в пределах ошибок опыта.

Осадок обрабатывался слабой соляной кислотой, и в растворе определялось железо. Из отдельной навески было определено количество окисного железа, находившегося на пирите до реакции. Соответствующими пересчетами было определено по разности железо, осевшее на пирите в виде гидроокиси в результате реакции с золотом. Данные анализов видны из табл. 16.

Таблица 16

#### Реакция аурата натрия с пиритом

##### Золото

Колич. мл, взятое для реакции	Концентрация золота в растворе, мг/мл	Всего осело золота в м-молях
50	0.58	0.446

*Сера*

Вес BaSO <sub>4</sub> в г	Всего серы в м-молях
0.0138	0.0593

*Изменение веса твердой фазы*

Навеска пирита в г	Вес твердой фазы после реакции в г	Прибыль веса в г	Теорет. прибыль веса
1.0636	1.1898	0.0262	0.0251

*Железо*

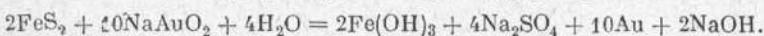
Колич. м-молов железа, перешедшего в раствор с осадка после реакции	Количество м-молов железа в нашей навеске пирита, не связанныго с серой	Количество м-молов железа, осевшего на пирите после реакции с золотом
0.1003 г	0.0713	0.029

Соотношение железа и серы осталось таким же, как и в молекуле пирита:

$$\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{0.0290}{0.0593} = \frac{1}{2},$$

а соотношения для золота, серы и железа дали нам коэффициенты для уравнения:

$$\frac{\text{Au}}{\text{S}} = \frac{0.146}{0.0593} = \frac{2.5}{1.0}; \quad \frac{\text{Au}}{\text{Fe}} = \frac{0.146}{0.029} = \frac{5}{1};$$

**КАЧЕСТВЕННЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ НАД МИНЕРАЛАМИ**

На полированную поверхность галенита, арсенопирита и пирита наносились капли раствора золота, и наблюдались изменения, происходящие на поверхности минерала.

После неоднократного нанесения капли раствора поверхность галенита покрывалась блестящим слоем золота. Микроструктуры выделившегося золота установить не удалось. Слой золота легко стирался, и тогда обнаруживалась разрыхленная, изъеденная поверхность галенита.

Сверху золота, особенно по краям нанесенной капли, были видны прозрачные игольчатые кристаллы хлористого свинца.

На поверхности арсенопирита и пирита высохшая капля давала бурое пятно без блеска; очевидно, золото выделялось в виде коллоидного и при высыхании раствора давало осадок мелкодисперсного золота. Получить более или менее крупные кристаллы золота нам не удалось.

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ**

Техника эксперимента. Мы не имели возможности применить для опытов крупные куски минерала с определенной геометрической формой и поддающейся вычислению площадью. Поэтому мы вынуждены были пользоваться минеральными порошками определенной крупности.

При вычислении поверхности мы исходили из того, что отдельные кристаллики имеют приблизительно кубическую форму.

Для работы применялся термостат, размером  $30 \times 30 \times 40$  см. В воду был погружен терморегулятор обычного толуолового типа, наполненный четыреххлористым углеродом. На дне термостата был расположен электронагреватель, включенный в сеть через электромагнитное реле. Колебания температуры при работе были около  $0,5^\circ$ , что для наших целей вполне достаточно.

Опыты проводились в стеклянных колбочках на 100 мл с притертой пробкой. В колбу помещалось 50 мл раствора золота с известной концентрацией, и туда же засыпалось от 0,5 до 5 г сульфидного порошка. Перемешивание осуществлялось специально сделанным приспособлением; горлышко колбы закрывалось зажимом, прикрепленным к шкивочку, а последний в свою очередь был соединен передаточным шнурком с моторчиком. Благодаря этому приспособлению колба получала вращательное движение, и минерал в ней сильно встряхивался, что создавало условие для постоянства диффузионного слоя. Через определенные промежутки времени из колбы отбиралась проба в 1 мл, разводилась водой, и в ней определялось золото.

В опытах по изучению кинетики реакции между хлорным золотом и сульфидами концентрация золота в растворе определялась колориметрически с  $\alpha$ -нафтиламином (13).

Определение концентрации золота в щелочных растворах мы проводили титрованием гидрохиноном с индикатором ортодианизидином (14). Для этого 1—2 мл раствора золота разбавлялись до 50 мл водой, прибавлялись 2 капли концентрированной  $HCl$ , 1 мл раствора (буфера)  $NaHF_2$  и 1 мл индикатора; при этом получалось яркокрасное окрашивание. Затем из микробюретки титровали раствором гидрохинона до исчезновения окраски.

Благодаря резкому переходу от красного цвета к светлоголубому, точность метода  $\pm 0,5\%$ . Чувствительность метода — до  $10^{-7}$  г. Этим методом можно определять золото как в кислой, так и в щелочной среде, а также в присутствии коллоидного золота. Мешают только свободные  $Cl_2$  и  $Br_2$ . Раствор гидрохинона приготовлен так, что 1 мл раствора соответствует одному миллиграммму золота.

Опыты по кинетике проводились при атмосферном давлении и при температуре от 25 до  $98^\circ$ . Результаты опытов по кинетике приведены в таблицах и соответствующих графиках. Получающиеся кривые показывали изменение концентрации золота со временем в зависимости от изменения температуры, площади сульфида, концентрации водородных ионов и присутствия углекислоты в растворе.

В каждой таблице указаны условия опыта, причем площадь сульфида обозначена буквой  $S_0$ , начальная концентрация раствора буквой  $C_0$  и температура буквой  $t$ .

Во всех графиках на оси абсцисс отложено время ( $\tau$ ) в минутах, а на оси ординат — концентрация золота в каждый данный момент ( $C_\tau$ ) в миллиграммах на миллилитр.

Результаты опытов по кинетике см. в табл. 17—32 и на фиг. 1—18.

### Обсуждение результатов

#### Арсенопирит

##### 1) Влияние площади.

Как видно из опытов № 1, 2, 3, изменение площади сульфида при взаимодействии с ауратом натрия не оказывает влияния при  $t = +35^\circ$ .

Реакция восстановления золота не идет до конца, а доходит до определенного предела, а затем концентрация золота в растворе остается постоянной, и реакция останавливается.<sup>1</sup>

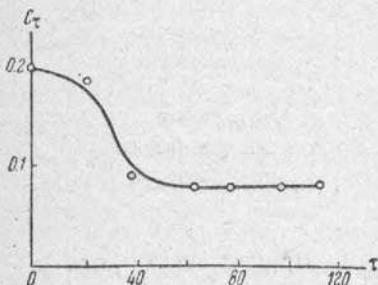
<sup>1</sup> Концом реакции следует считать полное восстановление золота из раствора.

Арсенопирит с ауратом натрия  
Влияние площади сульфида

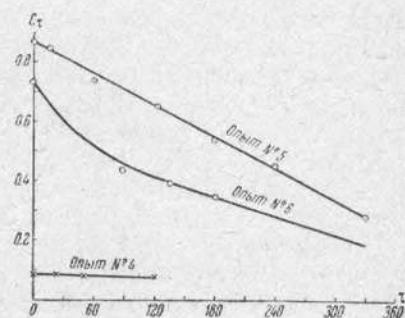
Таблица 17

Опыт № 1			Опыт № 2			Опыт № 3		
Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл
0	0.595	0.198	0	0.595	0.198	0	0.595	0.198
20	0.550	0.183	23	0.563	0.187	24	0.530	0.173
40	0.280	0.093	41	0.280	0.093	43	0.280	0.093
65	0.230	0.07	66	0.235	0.078	67	0.250	0.077
80	0.220	0.073	81	0.230	0.077	81	0.325	0.075
100	0.225	0.075	102	0.230	0.077	100	0.225	0.065
115	0.225	0.075	115	0.230	0.077	—	—	—

Примечание. Гидрохинон приготовлен так, что 1 мл его соответствует 1/3 мг золота.



Фиг. 1. Арсенопирит с ауратом натрия. Опыты № 1, 2, 3. Влияние площади сульфида.



Фиг. 2. Арсенопирит с ауратом натрия. Опыты № 4, 5, 6. Влияние концентрации золота в растворе.

Арсенопирит с ауратом натрия  
Влияние концентрации золота в растворе

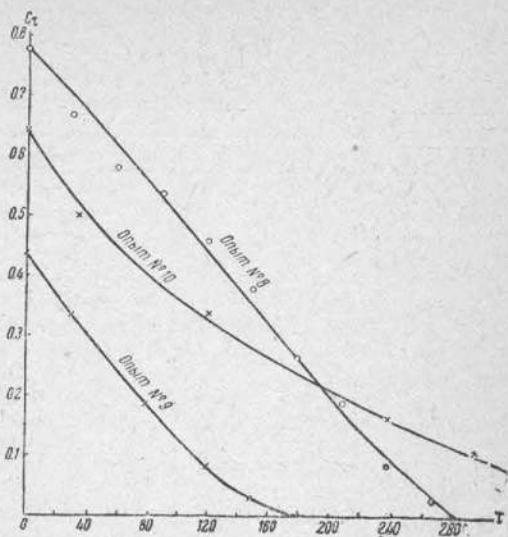
Таблица 18

Опыт № 4			Опыт № 5			Опыт № 6		
Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	Au в мг/мл
0	0.240	0.080	0	0.876	0.292	0	1.150	0.388
16	0.235	0.078	15	0.840	0.280	60	0.680	0.228
45	0.237	0.078	60	0.741	0.247	90	0.615	0.205
115	0.240	0.080	133	0.651	0.217	120	0.542	0.181
—	—	—	180	0.540	0.180	220	0.300	0.100
—	—	—	240	0.450	0.150	—	—	—
—	—	—	220	0.285	0.095	—	—	—

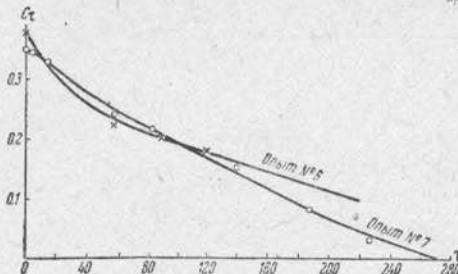
Таблица 19

Арсенопирит с ауратом натрия  
Влияние температуры

Опыт № 6			Опыт № 7		
Время в мин.	Гидрохиона мЛ	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохиона мЛ	Au в мг/мл
0	1.150	0.383	0	1.04	0.347
60	0.680	0.228	45	0.973	0.328
90	0.615	0.205	60	0.725	0.242
120	0.542	0.981	85	0.642	0.244
220	0.300	0.100	140	0.445	0.148
220	0.300	0.100	190	0.245	0.082
—	—	—	230	0.095	0.032



Фиг. 4. Арсенопирит с ауратом натрия. Опыты № 8, 9, 10. Влияние углекислоты.



Фиг. 3. Арсенопирит с ауратом натрия. Опыты № 6, 7. Влияние температуры.

Таблица 20

Арсенопирит с ауратом натрия  
Влияние  $\text{CO}_2$

Опыт № 8			Опыт № 9			Опыт № 10		
Время в мин.	Гидрохиона мЛ	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохиона мЛ	Au в мг/мл	Время в мин.	Гидрохиона мЛ	Au в мг/мл
0	2.320	0.773	0	1.300	1.44	0	1.960	0.650
30	2.000	0.666	30	1.000	0.33	35	1.506	0.502
90	1.740	0.580	60	0.725	0.241	60	1.346	0.449
120	1.875	0.458	80	0.550	0.183	120	1.018	0.339
150	1.140	0.380	120	0.250	0.080	240	0.505	0.168
180	0.800	0.266	150	0.095	0.031	300	0.325	0.108
210	0.560	0.190		0				
240	0.260	0.087		0				
270	0.092	0.030		0				

Примечание. Осадок арсенопирита не покрыт золотом.

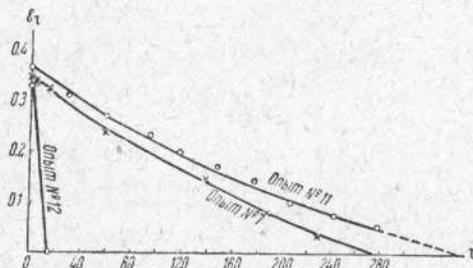
Примечание. Осадок позолочен.

Примечание. Осадок не позолочен.

Таблица 21

Арсенопирит с ауратом натрия  
Влияние концентрации водородных ионов

Опыт № 7			Опыт № 11			Опыт № 12		
$S_0=3.35 \text{ мм}^2$			$S_0=3.35 \text{ мм}^2$			$S_0=3.35 \text{ мм}^2$		
$C_0=0.348 \text{ г/л}$			$C_0=0.36 \text{ г/л}$			$C_0=0.36 \text{ г/л}$		
$t=85^\circ$			$t=85^\circ$			$t=85^\circ$		
pH=11			pH=7.5			pH=4.0		
Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл
5	1.040	0.348	0	1.090	0.363	0	0.99	0.33
15	0.973	0.328	30	0.930	0.310	15	нет	золота
60	0.725	0.242	60	0.810	0.270			
85	0.642	0.214	95	0.700	0.230			
140	0.445	0.148	120	0.594	0.198			
190	0.245	0.082	150	0.505	0.168			
230	0.095	0.032	180	0.425	0.141			
			210	0.305	0.101			
			245	0.225	0.075			
			280	0.160	0.053			



Фиг. 5. Арсенопирит с ауратом натрия.  
Опыты № 7, 11, 12. Влияние концентрации  
водородных ионов.

Таблица 22

Халькопирит с ауратом натрия и хлорным золотом  
Халькопирит с ауратом

Опыт № 13			Опыт № 14			Опыт № 15		
$S_0=4.74 \text{ мм}^2$			$S_0=4.75 \text{ мм}^2$			$S_0=47.5 \text{ мм}^2$		
$C_0=0.08 \text{ г/л}$			$C_0=0.335 \text{ г/л}$			$C_0=0.38 \text{ г/л}$		
$t=45^\circ$			$t=65^\circ$			$t=65^\circ$		
Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл	Время в мин.	Гидрохинона мл	$C_\tau$ в мг/мл
0	0.24	0.08	0	1.005	0.335	0	1.440	0.380
12	0.24	0.08	40	1.005	0.335	60	0.884	0.224
45	0.24	0.08	125	1.005	0.335	120	0.775	0.248
45	0.24	0.08				180	0.0645	0.215
						240	0.480	0.160

## Продолжение таблицы 22

Халькопирит с ауратом

Халькопирит с хлорным золотом

Опыт № 16

Опыт № 17

$$\begin{aligned} S_0 &= 47.5 \text{ мм}^2 \\ C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\ t &= 65^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_0 &= 0.75 \text{ мм}^2 \\ C_0 &= 0.240 \text{ г/л} \\ t &= 65^\circ \end{aligned}$$

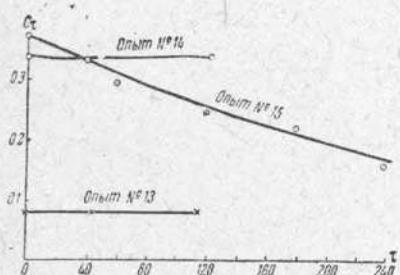
Время в мин.	$C_t$ в мг/мл	Время в мин.	$C_t$ в мг/мл	Время в мин.	$C_t$ в мг/мл
0	0.292	150	0.231	0	0.240
60	0.274	180	0.270	20	нет золота
93	0.263	270	0.183		
120	0.271	300	0.170		
		330	0.152		

Халькопирит с хлорным золотом

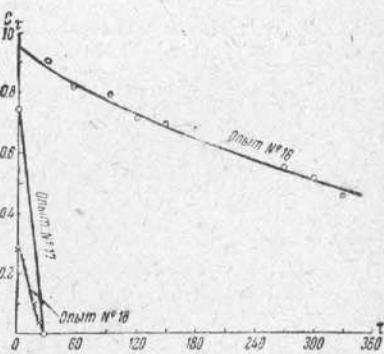
Опыт № 18

$$\begin{aligned} S_0 &= 0.238 \text{ мм}^2 \\ C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\ t &= 70^\circ \end{aligned}$$

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм							$C_t$ г/л
	Испытуем. раствор		Станд. раствор			Среднее		
19	40.0	15.0	45.0	15.3	14.9	14.8	15.0	0.055
27	40.0	5.7	5.0	5.0	5.0	5.4	5.2	0.019



Фиг. 6. Халькопирит с ауратом натрия. Опыты № 13, 14, 15.



Фиг. 7. Халькопирит с ауратом натрия. Опыты № 16, 17, 18.

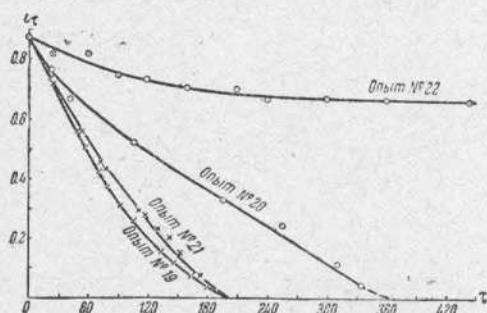
Таблица 23

Галенит с ауратом натрия  
Влияние площади сульфида

Опыт № 19				Опыт № 20	
Время в мин.	$C_{\tau}$ в мг/мл	Время в мин.	$C_{\tau}$ в мг/мл		
0	0.29	0	0.292	0	0.292
18	0.24	45	0.257	20	0.253
33	0.22	50	0.187	40	0.218
68	0.14	60	0.170	105	0.175
78	0.12	75	0.161	155	0.147
93	0.105	105	0.110	195	0.110
108	0.09	135	0.070	255	0.080
133	0.05	150	0.060	310	0.035
148	0.04	170	0.050	335	0.014
163	0.02				
178	0.01				

Опыт № 21				Опыт № 22	
Время в мин.	$C_{\tau}$ в мг/мл	Время в мин.	$C_{\tau}$ в мг/мл		
0	0.292	0	0.292	0.292	0.292
20	0.235	25		0.273	
50	0.183	60		0.271	
70	0.150	90		0.250	
110	0.097	120		0.247	
140	0.067	160		0.235	
		210		0.238	
		240		0.223	
		300		0.223	
		300		0.223	

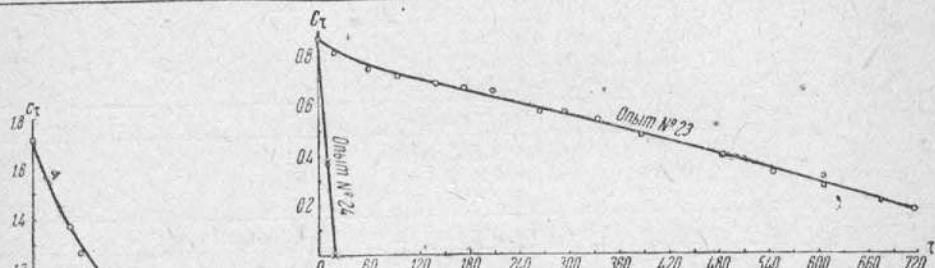


Фиг. 8. Галенит с ауратом натрия. Опыты № 19—22. Влияние площади сульфида.

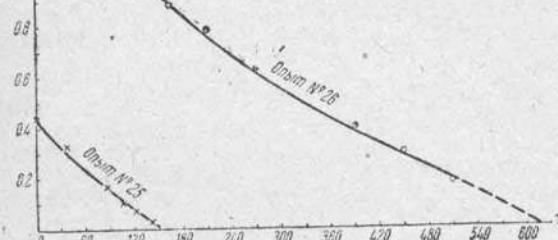
Галенит с ауратом натрия  
Влияние температуры

Таблица 24

Опыт № 23			Опыт № 24		
$S_0 = 2.65 \text{ мм}^2$			$S_0 = 2.65 \text{ мм}^2$		
$C_0 = 0.282 \text{ г/л}$			$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$		
$t = 45^\circ$			$t = 87^\circ$		
Время в мин.	$C_t$ в мг/мл	Время в мин.	$C_t$ в мг/мл	Время в мин.	$C_t$ в мг/мл
0	0.292	295	0.190	0	0.292
20	0.257	335	0.180	10	0.125
60	0.250	385	0.158	18	нет золота
95	0.240	485	0.131		
140	0.230	545	0.110		
175	0.223	606	0.090		
210	0.220	675	0.070		
265	0.200	715	0.058		



Фиг. 9. Галенит с ауратом натрия. Опыты № 23 и 24.  
Влияние температуры.



Фиг. 10. Галенит с ауратом натрия. Опыты № 25 и 26. Влияние концентрации раствора золота.

Галенит с ауратом натрия  
Влияние концентрации раствора золота

Таблица 25

Опыт № 25		Опыт № 26	
$S_0 = 2.65 \text{ мм}^2$		$S_0 = 2.65 \text{ мм}^2$	
$C_0 = 0.145 \text{ г/л}$		$C_0 = 0.584 \text{ г/л}$	
$t = 65^\circ$		$t = 65^\circ$	
Время в мин.	$C_t$ в мг/мл	Время в мин.	$C_t$ в мг/мл
0	0.145	0	0.585
35	0.110	15	0.523
60	0.077	45	0.457
85	0.067	60	0.423
105	0.037	75	0.377
120	0.027	90	0.376
140	0.013	105	0.371
		120	0.347
		150	0.323
		165	0.293
		210	0.263
		270	0.210
		330	0.171
		390	0.133
		450	0.100
		510	0.060

Галенит с хлорным золотом  
Влияние площади сульфида

Таблица 26

Опыт № 27

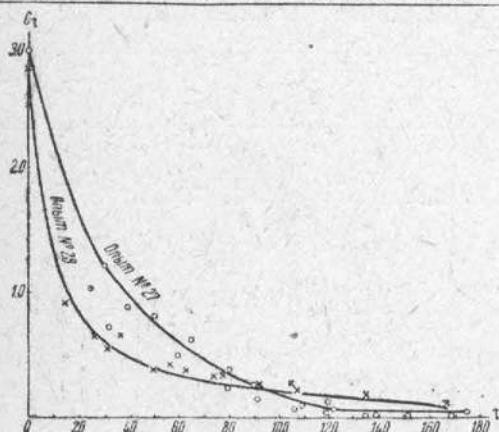
$$\begin{aligned}S_0 &= 0.53 \text{ мм}^2 \\C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\t &= 25^\circ\end{aligned}$$

Время в мин.	Испы- туемый раствор	Высота столба жидкости в колориметре в мм		Среднее	$C_\pi$ в мг/мл
		Стандартные растворы			
25	40.0	23.2; 27.3; 27.5; 28.0; 28.2		27.1	0.403
30	20.0	16.0; 17.0; 16.7; 16.2; 16.4; 16.6		16.6	0.421
40	40.0	24.0; 24.7; 24.2; 24.3; 24.2; 24.2		24.3	0.088
50	40.0	22.2; 22.0; 22.3; 22.0; 22.6; 22.3; 22.4		22.3	0.081
60	20.0	7.0; 7.3; 7.0; 6.8		7.0	0.051
65	20.0	17.0; 17.1; 17.7; 17.2; 17.2; 17.2		17.2	0.062
80	40.0	6.7; 6.9; 6.9; 7.0; 10.0; 10.1		7.5	0.031
90	15.0	26.6; 26.5; 26.6		26.6	0.026
110	40.0	3.1; 3.5; 3.5; 3.5; 3.7; 3.3; 3.4		3.4	0.012
120	40.0	4.7; 4.7; 4.4; 4.6; 4.6		4.6	0.017
135	20.0	11.4; 11.2; 11.4; 11.2		11.3	0.008
175	40.0	8.4; 8.2; 8.2; 8.2; 8.6; 8.3; 8.2		8.3	0.003

Опыт № 28

$$\begin{aligned}S_0 &= 0.265 \text{ мм}^2 \\C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\t &= 25^\circ\end{aligned}$$

Время в мин.	Испы- туемый раствор	Высота столба жидкости в колориметре в мм		Среднее	$C_\pi$ в мг/мл
		Стандартные растворы			
15	35.0	22.3; 23.0; 22.2; 22.7; 22.6; 23.2; 22.4		22.7	0.094
27	35.0	16.0; 16.3; 15.3; 16.2; 16.4; 16.6; 16.8; 12.3; 16.8		16.4	0.068
32	35.0	13.3; 13.7; 14.4; 14.1; 14.2; 14.1		14.1	0.03
37	40.0	15.8; 15.8; 15.7; 16.0; 15.4; 15.5		12.4	0.056
40	35.0	12.5; 13.0; 12.3; 12.3; 12.3; 12.3; 12.3		12.4	0.051
50	35.0	9.8; 9.6; 10.0; 9.6		9.7	0.040
57	40.0	12.2; 12.5; 12.2; 12.3; 12.5; 12.5		12.4	0.044
63	35.0	9.3; 9.3; 9.4; 9.3; 9.3; 9.2; 9.6		9.3	0.038
74	40.0	9.6; 9.8; 9.9; 9.8; 10.1; 10.0		9.9	0.034
105	40.0	8.2; 8.2; 8.5; 8.5; 8.1; 8.1		8.3	0.029
118	35.0	5.0; 5.0; 5.0		5.0	0.025
135	35.0	5.0; 4.9; 4.6; 4.6		4.7	0.019
167	35.0	3.0; 3.3; 3.5; 3.2; 3.3		3.3	0.013



Фиг. 11. Галенит с хлорным золотом.  
Опыты № 27 и 28. Влияние площади сульфида.

Таблица 26а

## Галенит с хлорным золотом

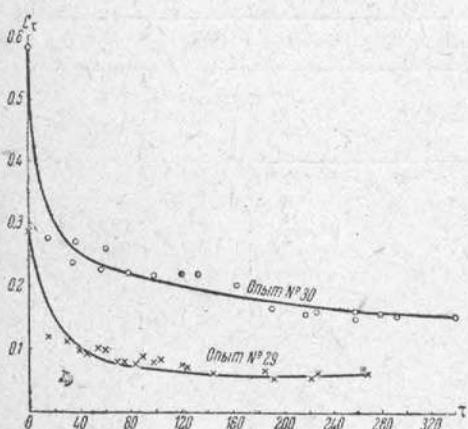
## Опыт № 29

$$S_0 = 0.325 \text{ мм}^2$$

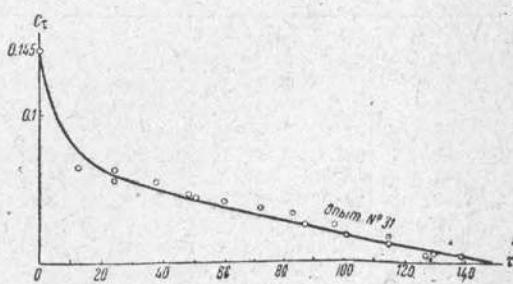
$$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$$

$$t = 25^\circ$$

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм			$C_\tau$ в мг/мл
	Испы- туемый раствор	Стандартный раствор		
15	35.0	29.5; 30.0; 30.2; 29.2; 30.5		0.424
30	35.0	27.2; 27.2; 27.2; 27.2		0.143
40	35.0	23.6; 23.7; 23.7; 24.2; 23.7		0.098
45	35.0	23.0; 23.2; 23.1; 23.1		0.096
55	35.0	24.0; 24.4; 24.4; 24.5		0.102
60	35.0	24.1; 24.3; 24.9; 24.2; 23.7		0.101
70	35.0	19.6; 20.0; 19.7; 19.3; 19.3; 19.2; 19.1; 19.1		0.080
75	35.0	20.2; 20.0; 20.0; 20.0		0.083
85	35.0	19.5; 19.5; 19.4		0.084
90	35.0	21.6; 22.0; 21.6; 21.8		0.090
100	35.0	19.2; 19.2; 19.1; 19.2		0.080
105	35.0	20.6; 20.6; 20.0; 20.4; 20.5		0.084
122	35.0	19.8; 18.6; 18.7; 18.7; 18.8; 19.2		0.078
125	35.0	17.4; 17.3; 17.2; 17.2; 17.2		0.073
145	35.0	15.7; 16.4; 15.7; 16.4; 16.2; 16.7; 15.5; 16.2		0.067
188	35.0	17.0; 16.1; 16.7; 16.6; 16.7		0.089
195	35.0	13.6; 13.7; 13.6; 13.6; 14.2		0.087
225	35.0	14.5; 14.5; 14.2; 14.4; 14.4		0.060
230	35.0	15.6; 16.2; 15.4; 16.0; 15.0; 15.2		0.065
270	35.0	16.2; 16.4; 16.3; 16.4; 16.5; 16.2		0.068



Фиг. 12. Галенит с хлорным золотом.  
Опыты № 29 и 30. Влияние концен-  
трации раствора.



Фиг. 13. Галенит с хлорным золотом.  
Опыт № 31.

Таблица 27

Галенит с хлорным золотом  
Влияние концентрации раствора

## Опыт № 30

$$S_0 = 0.1325 \text{ мм}^2$$

$$C_0 = 0.584 \text{ г/л}$$

$$t = 25^\circ$$

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм			$C_\tau$ в мг/мл
	Испы- туемый раствор	Стандартный раствор		
14	35.0	33.8; 33.2; 33.2; 32.4		33.3 0.279
35	35.0	28.3; 28.2; 28.4; 28.3		28.3 0.240
38	35.0	32.3; 32.7; 32.7		32.6 0.273
58	35.0	27.2; 27.4; 27.4; 27.5		27.4 0.280
60	30.0	26.6; 27.2; 26.3; 27.4		26.8 0.262
79	30.0	22.7; 22.8; 22.4; 22.6; 22.8		22.6 0.221
98	35.0	26.2; 26.4; 26.4; 26.2		26.1 0.219
121	30.0	22.4; 22.6; 22.8; 23.2; 23.4		22.9 0.222
134	30.0	22.4; 22.3; 22.4; 22.3		22.3 0.218
165	30.0	19.6; 20.7; 20.5; 20.7; 20.4		20.5 0.199
190	30.0	17.2; 17.5; 17.7; 17.5		17.5 0.068
221	30.0	16.1; 16.5; 16.8; 16.3; 17.0		16.8 0.163
230	30.0	16.8; 16.9; 17.1; 17.3; 17.4; 16.5		16.9 0.165
260	30.0	16.3; 16.4; 16.5; 16.2; 16.3		16.3 0.161
280	35.0	19.4; 19.7; 20.4; 19.3; 19.6; 19.3		19.6 0.164
294	30.0	16.7; 16.4; 15.2; 16.2; 15.7; 15.4		15.9 0.155
340	30.0	15.7; 16.5; 15.7; 16.3; 16.3		16.0 0.156

## Опыт № 31

$$S_0 = 0.1325 \text{ мм}^2$$

$$C_0 = 0.145 \text{ г/л}$$

$$t = 25^\circ$$

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм			$C_\tau$ в мг/мл
	Испы- туемый раствор	Стандартный раствор		
12	35.0	31.6; 32.0; 31.12; 31.3; 31.8; 32.3		31.7 0.065
24	35.0	28.9; 28.2; 28.2; 28.6; 28.7; 28.5		28.6 0.059
49	35.0	22.5; 23.2; 22.8; 22.7; 22.3		22.7 0.047
61	35.0	20.3; 20.4; 20.7; 20.4; 20.7; 20.6		20.5 0.042
73	40.0	21.4; 20.6; 20.4; 20.4; 21.4; 21.1		20.8 0.038
84	45.0	19.3; 18.6; 19.2; 18.5; 19.3		19.0 0.034
88	35.0	12.7; 12.7; 12.8; 13.0		12.8 0.026
98	40.0	15.4; 15.1; 15.2; 15.1		15.2 0.027
102	35.0	10.4; 10.6; 10.3; 10.5		10.5 0.021
116	40.0	9.0; 9.4; 9.4; 8.7; 8.9; 8.7		9.0 0.016
120	40.0	3.6; 3.2; 3.3; 3.4; 3.6		3.4 0.006
131	35.0	3.3; 3.6; 3.3; 3.6; 3.2		3.5 0.007
140	40.0	2.2; 2.5; 2.4; 2.6; 2.6		3.5 0.005

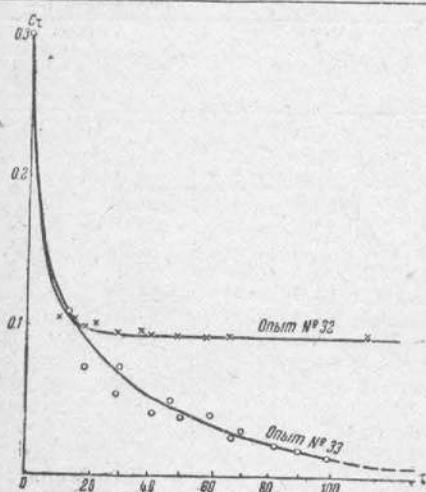
Галенит с хлорным золотом  
Влияние температуры

Таблица 28

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм				$C_7$ в мг/мл	
	Испытуемый раствор	Стандартный раствор				
41	40.0	28.8; 28.4; 29.2; 29.3; 28.3		28.8	0.106	
19	40.0	27.1; 27.1; 27.2; 27.2		27.1	0.099	
30	40.0	25.3; 25.7; 26.2; 26.1		25.8	0.095	
40	40.0	26.3; 26.1; 25.6; 25.6; 25.6		25.6	0.094	
50	40.0	25.8; 26.2; 25.8; 25.9		25.8	0.095	
60	40.0	25.4; 26.2; 25.3; 25.5; 25.3		25.4	0.093	
67	40.0	25.5; 25.7; 25.8; 25.5		25.6	0.094	
113	40.0	26.4; 27.2; 26.5; 26.2; 26.1		26.1	0.096	

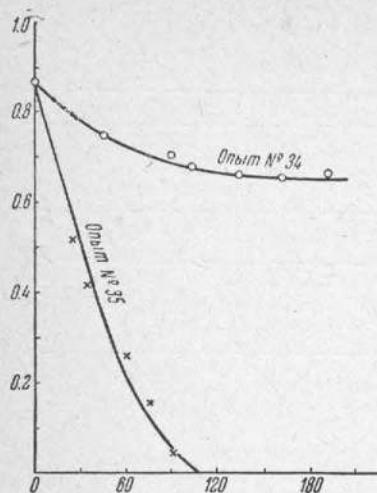
  

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм				$C_7$ в мг/мл	
	Испытуемый раствор	Стандартный раствор				
13	35.0	27.5; 26.6; 26.6; 26.2; 26.6; 26.6		26.5	0.110	
18	35.0	17.2; 17.4; 16.5; 17.7; 17.0; 17.2; 17.0		17.2	0.072	
29	35.0	13.3; 12.8; 13.3; 13.0; 13.2; 13.4; 13.2		13.2	0.052	
41	35.0	9.8; 10.2; 10.3; 10.2; 10.5; 10.1		10.2	0.042	
60	35.0	10.0; 10.5; 10.6; 10.2; 10.4		10.1	0.042	
68	35.0	6.5; 6.6; 6.4; 6.8		6.5	0.027	
71	35.0	7.5; 7.1; 7.6; 7.1; 6.9; 7.2		7.2	0.030	
82	35.0	5.2; 5.6; 5.0; 5.8; 5.2		5.4	0.022	
90	40.0	5.3; 5.5; 5.0; 5.2; 5.1		5.2	0.019	
100	40.0	3.9; 3.7; 4.3; 4.2; 3.9		4.0	0.014	



Фиг. 44. Галенит с хлорным золотом.  
Опыты № 32 и 33. Влияние температуры.

Таблица 29  
Пирит с ауратом натрия  
Влияние площади сульфида



Фиг. 15. Пирит с ауратом натрия.  
Опыты № 34, 35. Влияние площади  
сульфида.

Опыт № 34		Опыт № 35	
$S_0 = 4 \text{ мм}^2$	$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$	$S_0 = 40 \text{ мм}^2$	$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$
$t = 65^\circ$		$t = 65^\circ$	
Время в мин.	$C_t$ мг/мл	Время в мин.	$C_t$ мг/мл
0	0.292	0	0.292
45	0.250	25	0.171
90	0.240	35	0.138
106	0.227	45	0.120
135	0.220	60	0.087
165	0.220	75	0.051
195	0.220	93	0.010

Таблица 30

Пирит с хлорным золотом  
Влияние концентрации раствора и температуры

Опыт № 36

$$\begin{aligned} S_0 &= 0.2 \text{ мм}^2 \\ C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\ t &= 25^\circ \end{aligned}$$

Время в мин.	Высота столба жидкости в колориметре в мм			
	Испытуе- мый раствор	Стандартный раствор	Среднее	
		$C_t$ мг/мл		
43	40.0	35.4; 34.4; 35.0; 34.9; 34.2; 34.3	34.7	0.127
22	30.0	25.0; 25.0; 25.4; 25.3; 25.3; 25.0; 25.0	25.0	0.118
28	40.0	28.2; 29.2; 29.2; 28.8; 28.7; 28.4	28.1	0.103
36	40.0	29.9; 29.8; 30.1; 30.0; 30.2	30.0	0.109
47	40.0	26.4; 26.9; 26.7; 27.0; 26.7	26.7	0.097
56	40.0	22.9; 23.2; 23.3; 22.9; 22.9	23.0	0.084
62	40.0	18.6; 18.5; 18.4; 18.3; 18.8; 18.5	18.5	0.067
73	40.0	18.9; 18.9; 19.2; 19.3; 19.3; 19.2	19.2	0.069
80	40.0	15.8; 15.8; 15.7; 15.7; 15.8	15.8	0.057
87	40.0	17.0; 16.7; 16.8; 16.9; 16.9; 16.9	16.8	0.061
104	40.0	11.5; 11.4; 11.5; 11.3; 11.2	11.3	0.041
113	40.0	9.5; 9.5; 9.3; 9.2; 9.3; 9.2	9.3	0.034
118	40.0	8.7; 8.3; 8.3; 8.3; 8.6; 8.2	8.4	0.031
132	40.0	7.1; 7.3; 7.4; 7.6; 7.3; 7.2	7.3	0.027
156	50.0	8.3; 7.7; 8.0; 8.0	8.0	0.023

Продолжение табл. 30

## Опыт № 37

$$S_0 = 0.2 \text{ мм}^2$$

$$C_0 = 0.145 \text{ г/л}$$

$$t = 25^\circ$$

Время в мин.	Испытуе- мый раствор	Высота столба жидкости в колориметре в мм		$C_\tau$ мг/мл
		Стандартный раствор	Среднее	
20	40.0	15.5; 15.0; 15.5; 15.8; 16.1	15.8	0.028
30	40.0	9.5; 9.3; 9.6; 8.5; 9.7	9.6	0.017
38	40.0	8.0; 8.3; 8.2; 7.8; 8.1; 8.0	8.0	0.014
48	40.0	6.0; 5.5; 5.5; 5.8; 5.1	5.6	0.010

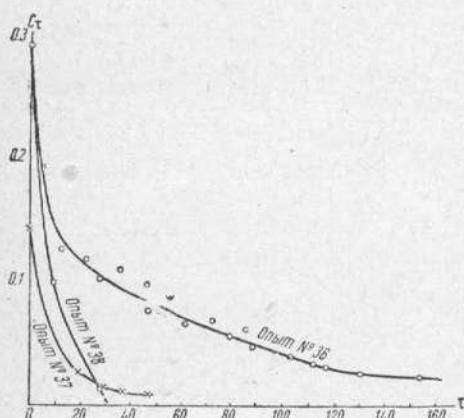
## Опыт № 38

$$S_0 = 0.2 \text{ мм}^2$$

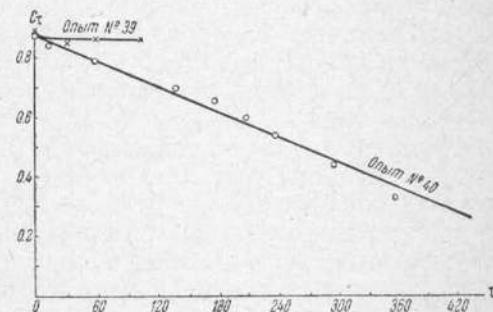
$$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$$

$$t = 70^\circ$$

Время в мин.	Испытуе- мый раствор	Высота столба жидкости в колориметре в мм		$C_\tau$ мг/мл
		Стандартный раствор	Среднее	
9	40.0	27.4; 27.8; 28.3; 27.1; 27.5	27.5	0.100
28	50.0	5.0; 5.6; 5.0; 5.4; 5.5; 4.9	5.4	0.015



Фиг. 16. Пирит с хлорным золотом.  
Опыты № 36, 37, 38. Влияние концен-  
трации раствора и температуры.



Фиг. 17. Сфалерит с ауратом натрия.  
Опыты № 39, 40.

Таблица 31

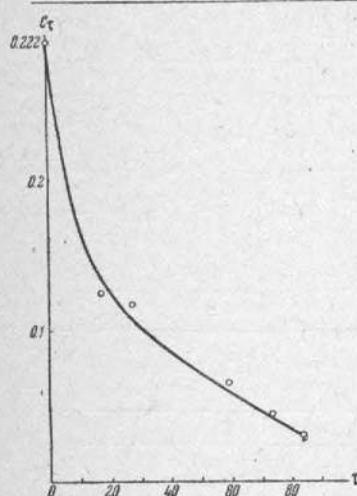
## Сфалерит с ауратом натрия

Опыт № 39		Опыт № 40	
$S_0 = 5 \text{ мм}^2$	$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$	$S_0 = 50 \text{ мм}^2$	$C_0 = 0.292 \text{ г/л}$
Время в мин.	$C_\tau$ мг/мл	Время в мин.	$C_\tau$ мг/мл
0	0.292	9	0.0292
30	0.288	15	0.284
60	0.287	60	0.264
105	0.287	140	0.231
		180	0.217
		210	0.198
		240	0.178
		300	0.148
		360	0.110

Таблица 32

## Сфалерит с хлорным золотом

## Опыт № 41



$$\begin{aligned} S_0 &= 0.25 \text{ мм}^2 \\ C_0 &= 0.292 \text{ г/л} \\ t &= 70^\circ \end{aligned}$$

Время в мин. Испытуемый раствор	Высота столба жидкости в колориметре в мм				
	Стандартный раствор				Среднее $C_t$ мг/мл
18	28	60	74	85	
40.0	34.4; 34.6; 34.1; 34.4; 33.9; 33.8	31.9; 32.0; 31.6; 32.6; 32.0	17.5; 17.7; 18.0; 17.6; 17.2; 17.8	11.7; 12.3; 12.2; 11.8	34.2 0.125
40.0	32.0	32.0	17.8	9.6; 8.9; 8.6; 8.5; 9.0	32.0 0.117
40.0	32.0	17.6	12.0		17.6 0.064
40.0	12.0	12.0	8.9		12.0 0.044
40.0	8.9	8.9	8.9		8.9 0.029

Фиг. 48. Сфалерит с хлорным золотом. Опыт № 41.

## 2) Влияние концентрации золота.

С уменьшением начальной концентрации золота в растворе, как видно из опыта № 4, даже при повышении температуры до 65° реакция практически не идет совсем.

При повышении начальной концентрации золота реакция восстановления золота довольно быстро доходит до конца.

## 3) Влияние температуры.

Повышение температуры до 90° сильно ускоряет наступление конца реакции, как видно из опытов № 6 и 7.

4) Влияние CO<sub>2</sub>.

Опыты № 8, 9 и 10 показывают влияние углекислоты на ход реакций между арсеноцирритом и ауратором.

С ауратором натрия без CO<sub>2</sub> реакция идет медленнее, чем с ауратором натрия, насыщенным углекислотой. В конце реакции с ауратором, насыщенным углекислотой, осадок арсеноциррита покрыт золотом, а с ауратором без углекислоты осадок арсеноциррита не покрыт золотом, и золото находится в растворе в виде коллоидного.

При пропускании CO<sub>2</sub> через раствор аурата натрия часть аурата восстанавливается до коллоидного золота.

## 5) Влияние pH.

Из опытов № 7, 11 и 12 по выяснению влияния pH можно заключить, что изменение pH щелочного раствора золота не вызывает заметных изменений в ходе реакции.

При переходе раствора из щелочной области в кислую конец реакции наступает значительно быстрее. Можно предположить, что причиной изменения скорости реакции является форма, в которой золото находится в растворе.

## Халькопирит

Опыты № 13, 14 (халькопирит с ауратором натрия) показывают, что с малой площадью халькопирита даже при 65° реакция не идет. С увеличением площади халькопирита в 10 раз (опыты № 15 и 16) реакция идет.

Реакция с хлорным золотом идет очень быстро, как видно из опытов № 17 и 18.

### Галенит

#### 1) Влияние площади сульфида.

С площадью галенита  $2.65 \text{ mm}^2$  (опыт № 19) и с площадью  $3.71 \text{ mm}^2$  галенита (опыт № 21) реакция идет с одинаковой скоростью; это говорит за то, что избыток площади галенита после максимума не влияет на ход реакции. С площадью же галенита  $1.06 \text{ mm}^2$  (опыт № 20) реакция идет медленнее, хотя характер кривой остается тот же. Это показывает, что реакция течет автокаталитически. С еще меньшей площадью галенита —  $0.265 \text{ mm}^2$  (опыт № 22) — реакция идет с замедлением, и кривая заканчивается горизонтальным участком, говорящим о прекращении реакции. Следовательно, уменьшение площади галенита вызывает замедление реакции.

#### 2) Влияние температуры.

Изменение температуры резко меняет время от начала до конца реакции. Если при одинаковых условиях в опыте № 19 (график № 8) при  $65^\circ$  для практического окончания реакции затрачивалось около 200 минут, то в опыте № 23 (график № 8) при  $t = +45^\circ$  реакция еще не закончилась за 720 минут от начала. При  $t = 87^\circ$ , как в опыте № 24 (график № 8), реакция протекала за 18 минут.

#### 3) Влияние концентрации золота.

Сравнение результатов опытов № 25, 26 и 19 показывает, что изменение концентрации раствора требует лишь соответствующего времени — большего (если раствор более концентрирован) или меньшего (если раствор менее концентрирован) — для прохождения реакции, но характер кривых кинетики остается неизменным. Реакции идут при всех трех концентрациях с ускорением.

Из кривых кинетики для кислых растворов золота с галенитом можно сделать следующие выводы.

#### 1. Влияние площади галенита.

При температуре  $25^\circ$  и концентрации растворов золота  $0.00029 \text{ g Au}$  на литр реакция идет с ускорением, если имеется избыток сульфида (см. опыт № 27). При площади галенита вдвое меньшей (опыт № 28) реакция идет уже с заметным замедлением. При еще меньшей площади галенита (опыт № 29) реакция идет с замедлением, и кривая заканчивается горизонтальным участком, что указывает на прекращение реакции.

#### 2. Влияние концентрации золота.

Из графиков № 11, 12 и 13 (к опытам № 30, 31, 28) видно, что при меньшей начальной концентрации золота в растворе, при других условиях, одинаковых с опытом № 28, реакция проходит с ускорением; наоборот, при большей начальной концентрации золота происходит замедление реакции, графическое изображение которой дает кривую с горизонтальным участком в конце.

#### 3. Влияние температуры.

Повышение температуры до  $50^\circ$ , при других равных условиях, вызывает более быстрое наступление конца реакции (опыт № 52), так как поверхность галенита при  $50^\circ$  покрывается быстрее, и горизонтальная часть кривой появляется раньше и отчетливее. Повышение же температуры до  $70^\circ$  вызывает некоторое ускорение реакции (опыт № 33), и при этом реакция идет дальше, чем при  $50^\circ$ . Это объясняется тем, что при  $70^\circ$  на той же поверхности галенита откладывается большее количество золота.

### Пирит

Опыты № 34 и 35 повторяют вышеописанные результаты в отношении влияния площади сульфида.

В опыте № 34 (пирит с ауратом) реакция не идет до конца, а в опыте № 35 площадь сульфида в 10 раз больше, и поэтому реакция быстро доходит до конца.

В опыте № 36 (ширит с хлорным золотом) реакция идет вначале очень быстро, но затем прекращается, не доходя до конца. Изменение концентрации раствора почти не изменяет хода реакции. При повышении температуры до 70° реакция сильно ускоряется и доходит до конца.

### *Сфалерит*

Опыты № 39 и 40 (сфалерит с ауратом натрия) подтверждают, что увеличение площади сульфида вызывает ускорение реакции.

В опыте № 41 (сфалерит с хлорным золотом) реакция вначале идет очень быстро, а затем замедляется и не доходит до конца.

Из результатов опытов с различными сульфидами следует сделать вывод, что из растворов золота лучше всего восстанавливается золото ширилом; сульфиды можно расположить в следующий ряд:

ширит, халькопирит, арсенопирит, галенит, сфалерит.

Некоторые кривые кинетики показывают, что вначале реакция сульфидов с растворами золота идет очень быстро, а затем наступает замедление, и во многих случаях реакция восстановления золота прекращается.

Ускорение реакции в первый момент может объясняться катализитическим действием увеличения поверхности золота за счет роста частиц, на что указывает и Зигмонди (15); последующее замедление вызывается выделением во время реакции элементарной серы и сероводорода. Например, графики № 11—14 относятся к реакциям галенита с хлорным золотом, где выделяется элементарная сера.

Выделением серы и сероводорода можно объяснить и то, что реакция сфалерита как с ауратом, так и с хлорным золотом идет очень плохо.

Реакция галенита с хлорным золотом также идет с сильным замедлением в конце благодаря выделению элементарной серы. Реакция галенита с ауратом натрия идет без выделения серы и  $H_2S$ , и восстановление золота доходит до конца.

Реакция ширила и арсенопирита с растворами золота идет очень быстро, так как вся сера окисляется до сульфатной.

Реакция халькопирита с хлорным золотом идет медленнее, так как в реакции выделяется элементарная сера.

Сравнивая результаты кинетики реакций галенита с кислыми и щелочными растворами золота, можно сказать следующее:

1. Реакция с кислыми растворами при более низких температурах (25°) идет быстрее, чем с щелочными: щелочные растворы при 25° практически не реагируют с сульфидами, кислые же восстанавливаются с заметной скоростью. Следовательно, при одинаковых температурах реакция с кислыми растворами протекает быстрее, чем с щелочными.

2. Изменение площади галенита оказывает одинаковое влияние как на реакцию с кислыми, так и с щелочными растворами.

3. Уменьшение концентрации золота в кислом растворе вызывает ускорение реакции, в то время как с щелочными растворами вызывает лишь относительное замедление.

4. Увеличение концентрации золота в кислых растворах замедляет реакцию, и кривые кинетики получаются с горизонтальным участком, а увеличение концентрации щелочного раствора вызывает ускорение реакции.

### **ОПЫТЫ С КОЛЛОИДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЗОЛОТА**

Было поставлено несколько опытов для выяснения влияния сульфидных минералов на коллоидные растворы золота.

Был приготовлен красный коллоидный раствор золота с танином. Для опыта бралось 50 мл красного коллоидного раствора золота и от 0.5

до 5 г минерала, измельченного до 150 меш. Если заметного изменения цвета раствора не наблюдалось, то раствор с минералом подвергался кипчению (для контроля всегда был слепой опыт). Результаты опытов приведены в табл. 33.

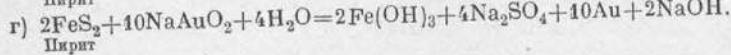
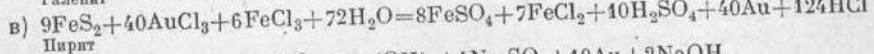
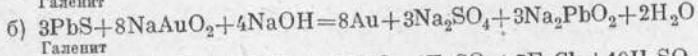
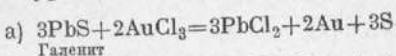
Таблица 33

Колич. взятого коллоидного раствора золота (0,673 г/л) в мл	Минерал	Результат опыта
50	пирит 1 г	Мгновенное посинение и при взбалтывании через несколько минут полное осаждение золота
50	4ZnS · FeS марматит 1 г	Быстрое посинение; при кипчении осаждение золота
50	халькопирит 1 г	Посинел раствор, но при кипчении и при стоянии в течение 2 суток не осело все золото
50	арсенопирит 1 г	Сразу приобрел фиолетовый цвет и при кипчении не изменился
50	сфалерит 1 г	Раствор посветел, оттенок фиолетовый, через сутки золото все адсорбировалось
50	галенит 1 г	Быстрое посинение раствора. Через сутки полное осаждение золота
50	кальцит 0,5 до 1 г	При 0,5 кг цвет стал чуть заметно фиолетовым, при прибавлении до 1 г и при кипчении с осадком все золото адсорбировалось, осадок розовый
50	барит 0,5—1 г	Осадок сине-фиолетовый
50	кварц 1 г	При кипчении и спустя 2 суток раствор остался розово-фиолетовым. Через трое суток часть золота осела

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В итоге произведенной работы получены следующие результаты:

1. Разработана методика изучения взаимодействия сульфидных минералов с растворами золота.
2. Путем тщательного элементарного анализа веществ, вступающих в реакции взаимодействия природных сульфидов с растворами золота, и веществ, полученных в результате реакций, оказалось возможным написать уравнения этих реакций:



- д)  $3\text{FeCuS}_2 + 7\text{AuCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 7\text{Au} + 3\text{FeCl}_2 + 3\text{CuCl}_2 + 1.5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4.5 \text{S} + 9\text{HCl}$   
Халькопирит
- е)  $7(4\text{ZnS.FeS}) + 20\text{AuCl}_3 + 10\text{HCl} + 26\text{H}_2\text{O} = 24.5\text{H}_2\text{S} + 20\text{Au} + 4\text{S} + 28\text{ZnCl}_2 + 7\text{FeCl}_2 + 6.5\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
Сфалерит  
(Марматит)
- ж)  $5\text{FeAsS} + 20\text{AuCl}_3 + 2.5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 32.5\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeSO}_4 + 6\text{FeCl}_2 + 20\text{Au} + 5\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 48\text{HCl}$   
Арсенопирит
- з)  $4.5(4\text{ZnS.FeS}) + 17\text{NaAuO}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 17\text{Au} + 6\text{Na(OH)}_2 + 1.5\text{Fe(OH)}_2 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5\text{S} + 5\text{NaOH}$   
Сфалерит  
(Марматит)

Интересно отметить, что в результате реакции с сульфидами, содержащими железо, получались соединения закисного железа.

3. Изучена скорость осаждения золота из кислых хлористых и из щелочных растворов аурана натрия сульфидными минералами в зависимости от температуры (в пределах от 20 до 95°), величины поверхности сульфида, концентрации золота. Установлено, что скорость осаждения золота зависит от всех этих переменных; она сильно увеличивается при повышении температуры и при увеличении поверхности сульфида.

Изученные сульфиды по скорости осаждения золота из растворов могут быть разделены на две группы: к первой относятся железные сульфиды: пирит, халькопирит, арсенопирит. Они осаждают золото из кислых и щелочных растворов (при тех же условиях) гораздо быстрее, чем минералы второй группы: сфалерит и галенит. Сфалерит, реагируя с щелочным раствором аурана натрия, при температуре до 65° не восстанавливает всего находящегося в растворе золота; практически до конца реакция идет лишь при высокой температуре (90°).

Для всех изученных сульфидов в зависимости от всех перечисленных условий построены кривые скоростей реакций как для кислых, так и для щелочных растворов.

4. Качество осадков, выделяющихся на сульфидах, различно: галенит покрывается плотной пленкой золота, покрывающей всю поверхность; на пирите и арсенопирите выделяются мелкие, почти коллоидные частицы золота, образующие сравнительно рыхлый слой. При осаждении золота из щелочного раствора аурана натрия арсенопиритом золото выделяется не на поверхности минерала, а в виде порошка в растворе. Повидимому, реакция идет в растворе, а не на поверхности минерала.

5. Присутствие углекислоты изменяет скорость реакций. Реакцию щелочного раствора аурана натрия  $\text{CO}_2$  ускоряет и изменяет ее качественный ход: золото в присутствии  $\text{CO}_2$  осаждается не в виде порошка, а покрывает поверхность сульфида.

6. Изменение pH раствора очень мало влияет на скорость реакции.

7. Прямым опытом установлена весьма малая термическая устойчивость щелочного раствора аурана натрия: уже при 150° в течение часа раствор выделил почти половину золота.

При пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор аурана натрия последний также оказался неустойчивым, так как выделял золото.

8. Вышеперечисленные результаты опытов дают возможность судить о том, насколько вероятно существование изученных нами реакций в природных условиях. Опыты с щелочными растворами аурана натрия показали, что существование такого рода растворов в природе вряд ли возможно: эти растворы термически и химически неустойчивы и не могли существовать в условиях высоких температур и давления гидротермальных процессов.

Опыты с кислыми растворами заставляют думать, что процессы, подобные изученным, вполне вероятны в зоне цементации, непосредственно подстилающей зону окисления сульфидных месторождений. В зоне окисления возможны процессы образования кислых хлористых растворов солей золота, которые нисходящим потоком опускаются до неокисленных сульфидов и реагируют с ними, выделяя золото.

Таким образом, уравнения реакций а, в, д, е, ж (п. 2) могут с некоторым приближением моделировать природный процесс осаждения золота в зоне цементации.

9. Наблюдалась коагуляция коллоидных растворов золота под влиянием девяти различных минералов. Наиболее сильным коагулятором является пирит; за ним следуют сульфидные минералы, содержащие железо: марматит, халькопирит, арсенопирит.

Ни один из изученных минералов не является нейтральным по отношению к коллоидному золоту (в том числе барит и кварц).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stokes. Econ. Geol. I, 649 (1905).
2. McCanghey. J. Amer. Ch. Soc. 31, 1267 (1909).
3. McIlhiney. Amer. J. Sci. 2, 293 (1896).
4. Lenher. J. Amer. Ch. Soc. 26, 552 (1904).
5. Doelter. Min. petr. Mitt. II, 328 (1889).
6. Ogrzylo. Econ. Geol. 30, 400 (1935).
7. Lenher. Econ. Geol. 7, 746 (1912).
8. Palmer and Edson. Bull. Amer. Inst. of Min. Eng. 1843 (1913).
9. Пазухин В. А. Журн. Русск. металлург. общ., 1916.
10. Звягинцев О. Е., Писаржевская Э. Л. ДАН, 1936, IV, № 2, 106.
11. Воробьев В. Н. Отчет по теме «Разработка методики быстрого определения золота в рудах». 1937. Нигризолото, Москва.
12. Fischer. Z. anal. Ch. 100, 129 (1935).
13. Паульсен И. А. и Певзнер С. М. Журн. прикладной химии, № 4, 1938.
14. Певзнер С. М. и Паульсен И. А. Советская золотопромышленность, № 1, 1938.
15. Зигмонди Р. Коллоидная химия. 1938 г., стр. 243.
16. Frondei. Econ. Geol. 33, 1—20 (1938).

Поступило в редакцию  
28 июня 1938 г.

Физико-хим. лаборатория  
Научно-исслед. геолого-развед. инст. золота  
(Нигризолото).