

Д. И. РЯБЧИКОВ и Г. В. КНЯЖЕВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ В ШЛИХОВОМ ЗОЛОТЕ**

Количественно золото чаще всего определяется в виде металлического осадка, получающегося в результате его восстановления различными восстановителями.

Объемные аналитические определения золота еще не нашли до настоящего времени широкого распространения. Это же относится и к методам потенциометрического титрования.

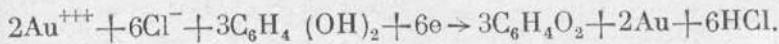
Количественное определение золота методом потенциометрического титрования разрабатывалось рядом авторов. Для этой цели в качестве восстановителя были применены: сернокислое железо [1], хлористый титан [2], хлорид закиси хрома [3] и закисное олово [4]. Однако сложность выполнения анализов и недостаточная их точность не дали возможности использовать предложенные методы для практических целей.

Нами была сделана попытка, применительно к производственному сырью, количественно определить золото в присутствии ряда других благородных металлов: платины, родия, палладия и иридия. Одновременно представилась возможность применить уже известные методы [5] потенциометрического определения платины и иридия.

В качестве восстановителей при потенциометрическом титровании были взяты гидрохинон [6] и соль Мора. Эти реагенты достаточно хорошо сохраняют свой титр и имеют невысокий потенциал раствора, что обеспечивает отчетливый характеристический скачок в эквивалентной точке.

Реакции восстановления треххлористого золота до металлического состояния протекают по следующим схемам:

Для гидрохинона:



Для соли Мора:



Раствор треххлористого золота, в виде которого оно обычно получается после его растворения в царской водке и последующей обработки для удаления избытка азотной и соляной кислоты, сравнительно нестойкий и в результате нагревания и действия света частично разлагается с выделением металлического золота. Для объемного анализа такой раствор непригоден. С целью предотвращения этого обстоятельства к раствору золота в царской водке добавлялся двойной, против теории, избыток хлористого натрия; при этом золото оказывается в виде стойкого комплексного соединения состава  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ . В этой форме золото хорошо сохраняется в трехвалентном состоянии, что является необходимым условием при восстановительном титровании.

Определение золота объемным путем при его восстановлении гидрохиноном в присутствии дианизидина было предложено Паллартом [7]. Разработан этот метод для определения малых количеств золота. При визуальном отсчете получается не всегда достаточно отчетливая картина. Поэтому была сделана попытка применить потенциометр для обнаружения эквивалентной точки при определении золота по Палларту.

Результат титрования приводится в табл. 1.

Таблица 1

Взято золота 0.0020 г при  $T$  гидрохинона, равном 0.0010 г Au. Испытуемый раствор 200 мл (25 мл 25%  $H_2SO_4$  и 5 мл 0.1% дианизидина)

Гидрохинон, мл	mV	$\Delta$ mV	Гидрохинон, мл	mV	$\Delta$ mV
0.00	567		1.82	506	
1.00	549	0.18	1.84	503	3.22
1.50	535	0.28	1.88	490	
1.70	522	0.65	1.90	481	4.50*
1.72	520	1.00	1.92	475	3.00
1.74	518	1.00	1.94	471	2.00
1.76	515	1.50	1.96	468	1.50
1.78	512	0.75			
		1.50			

С скачок потенциала (\*) соответствует 1.89 мл гидрохинона, что отвечает 0.0189 г золота. Визуально переход розового окрашивания к бесцветному наступил при 1.88 мл гидрохинона.

Было замечено, что визуальный переход всегда наступал несколько преждевременно. Это становится понятным, если учесть, что окрашивание раствора обусловливается соединением золота с дианизидином. Под конец титрования такой окрашенной формы, вследствие восстановления главной массы золота до элементарного состояния, становится очень мало. Оставшееся же небольшое количество окраски визуально не улавливается. Поэтому титрование малых количеств золота, по Палларту, в присутствии дианизидина может быть улучшено при потенциометрическом титровании.

Для больших количеств золота была сделана попытка определения его в растворах без добавления дианизидина.

При этом 10 мл раствора, содержащего 0.1891 г золота, вносились в реакционный сосуд и разбавлялись до объема 200 мл. Электродом служила золотая проволока, прокаленная перед титрованием. Титрование проводилось в токе углекислоты при комнатной температуре. Результаты титрования приводятся в табл. 2 (\* — скачок потенциала).

В результате титрования найдено: 0.1888, 0.1889 и 0.1894 г золота.

Из хода титрования видно, что увеличившийся от прибавления первой порции гидрохинона потенциал сохраняется почти неизменным до 2/3 требуемого, согласно расчету, восстановителя. На всем этом интервале раствор остается прозрачным, и осадка металлического золота не наблюдается.

Добавление восстановителя после 5 мл приводит к постепенному снижению потенциала, что сопровождается выделением металлического золота, которое в результате тщательного перемешивания при титровании собирается в виде губчатого осадка на дне реакционного сосуда. Эквивалентная точка отмечается резким скачком потенциала.

Замечено, что в некоторых случаях при образовании в растворе коллоидного золота наблюдается преждевременный скачок потенциала, и полное

Таблица 2

Гидрохинон, мл	mV	$\Delta$ mV	Гидрохинон, мл	mV	$\Delta$ mV
0.00	900	0.20	7.20	905	0.50
1.00	920	0.05	7.30	900	3.00
2.00	925	0.00	7.40	870	3.00
3.00	925	0.05	7.50	840	40.00*
4.00	930	0.00	7.60	440	2.5
5.00	930	0.10	7.70	415	
6.00	920	0.10			
7.00	910	0.25			

восстановление всего взятого металла происходит при значительно меньшем расходе гидрохинона. Вероятно, коллоидное золото способствует дальнейшему распаду образовавшегося хинона с разрывом цикла до более простых форм (муравьиной кислоты и альдегида), которые и сами являются прекрасными восстановителями золота. Наблюдающийся резкий запах, присущий этим соединениям, подтверждает это соображение.

Условия, способствующие коагуляции коллоидного золота (в частности большая концентрация золота в растворе; титрование в нагретом состоянии, при 60—70°; пропускание через раствор углекислоты, добавление 5 мл 1 : 4 HCl при объеме 200 мл), улучшают результат.

Наблюдения, проведенные над гидрохиноном, дают возможность рекомендовать его в качестве восстановителя золота при весовом анализе.

Несколько раньше [8] гидрохинон был применен для восстановления золота из синтетических смесей.

Авторами, впервые предложившими этот метод, для выделения золота применялся большой избыток гидрохинона, в 2.5 раза больший против теории. Введение столь большого количества восстановителя, как выяснилось, приводит к отрицательным последствиям. При восстановлении золота до элементарного состояния расходуется только часть введенного гидрохинона. Последний при этом, окислившись до хиона, накапливается в растворе и взаимодействует с избытком введенного гидрохинона с образованием хингидрона. Вследствие плохой растворимости значительная часть кристаллического хингидрона отфильтровывается с осадком губчатого золота. Прокаливать приходится этот смешанный осадок. Такое положение может повлечь при прокаливании образование летучих карбонильных соединений золота, что приведет к значительным потерям металла. Нами был изменен этот метод и в таком виде с успехом применялся для количественного определения.

Проба восстанавливаемого золота, в объеме 20—30 мл, помещается в стаканчик. Стеклянная палочка, изогнутая с одного конца, может служить мешалкой, если она прикреплена к электромоторчику. При тщательном перемешивании из бюrette небольшими порциями вводится раствор гидрохинона. После того как начинает выделяться металлическое золото, гидрохинон прибавляют более осторожно до начала выделения хингидрона, что хорошо заметно по изменению первоначальной желтой окраски раствора в бурый. После этого раствор в стаканчике разбавляется вдвое и перемешивается в течение 10 мин. В этом случае достигается полное восстановление, и осадок металлического золота оказывается совершенно лишенным примеси хингидрона. Продолжительность всей операции выделения золота не превышает 40 мин.

Применение гидрохинона в качестве восстановителя особенно целесообразно при анализе шлихового золота, содержащего металлы платино-

вой группы. Применяющаяся теперь щавелевая кислота при длительном прогревании на водяной бане (48 час.) неизбежно приводит к частичному восстановлению платины и палладия.

В табл. 3 сопоставляются результаты количественного определения золота в шлиховом золоте, полученные при применении различных восстановителей (\* — скачок потенциала).

Таблица 3

Найдено Au, г		
осаждением щавелевой кислотой	осаждением гидрохиноном	потенциометрическим титрованием солью Мора
0.1852*	0.1796	0.1794, 0.1789*
0.1684	0.1665	0.1660
0.1656	0.1594	0.1576

Из таблицы видно, что данные, полученные осаждением гидрохиноном, хорошо сходятся с результатами, полученными потенциометрическим титрованием раствором соли Мора. Заметно отличаются данные, полученные восстановлением золота щавелевой кислотой. Как видно, некоторое увеличение результатов происходит здесь вследствие восстановления металлов платиновой группы.

Звездочкой отмечен результат определения золота в одной и той же пробе. Сначала золото было выделено восстановлением щавелевой кислотой, затем этот же осадок был растворен и в нем золото было повторно определено потенциометрическим титрованием солью Мора. Расхождения весьма существенны и достигают 3%. Для этого же образца результат определения при помощи гидрохинона и соли Мора хорошо согласуется (соответственно 0.1796 и 0.1794 г Au).

Наряду с гидрохиноном был испробован в качестве восстановителя при потенциометрическом титровании раствор соли Мора. Мицлер и Вейброд для этой цели применяли раствор сернокислой закиси железа, а само титрование вели с предварительным прибавлением избытка хлорной воды для окисления всего золота до трехвалентного состояния.

Применявшаяся нами методика была в этом отношении несколько отлична. Для титрования пользовались раствором золота, приготовленным описанным выше способом, содержащим весь металл в трехвалентном состоянии в виде комплексной соли состава  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ . Вследствие этого хлорная вода не прибавлялась, а само титрование происходило при одном скачке. В качестве восстановителя применялся раствор соли Мора  $(\text{NH}_4)\cdot\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ , который имеет более устойчивый титр по сравнению с сернокислой закисью железа.

Титр раствора соли Мора, выраженный в г золота, рассчитывался по формуле:

$$T_{\text{с. Мора в Au}} = \frac{v \cdot T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}}}{w} \cdot 1.177,$$

где  $v$  — количество мл 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ , пошедшее на титрование объема раствора соли Мора, взятого в качестве восстановителя;  $w$  — количество мл этого раствора соли Мора, взятого для установки титра

$$1.177 = \frac{\text{Au}(197.2)}{3\text{Fe}(3 \times 55.84)};$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = \frac{2\text{Fe} (2 \times 55.84)}{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 (134.00)} \cdot \frac{p}{a},$$

где  $p$  — навеска  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

$a$  — количество мл 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ .

Ход титрования раствором соли Мора приводится в табл. 4.

Таблица 4

Взято для определения 10 мл синтетической смеси, где содержится 0.0898 г Au. Разведение 200 мл. Добавлено 5 мл HCl 1 : 4. Электрод — пластина платиновой жести. Титр раствора соли Мора равен 0.002802 г Au. Титрование велось при комнатной температуре (\* — скачок потенциала).

Раствор соли Мора, мл	mV	$\Delta$ mV	Раствор соли Мора, мл	mV	$\Delta$ mV
0.00	780	0.90	31.50	820	— 5.00
10.00	870	0.10	31.70	810	— 7.50
15.00	875	0.00	31.90	795	— 20.00
20.00	875	-0.10	32.00	775	— 125.00*
25.00	870	-0.33	32.10	650	— 35.00
28.00	860	-0.75	32.30	580	— 4.00
30.00	845	-1.50	33.00	555	
31.00	830	-2.00			

Найдено: 0.0899, 0.0895 и 0.0897 г. Au. Данные очень хорошо согласуются с количеством, взятым для определения (0.0898 г Au).

Желтый тон исходного раствора по мере добавления восстановителя ослабевает и примерно при добавлении 2/3 требующегося объема совершенно исчезает. На этом интервале происходит некоторый рост потенциала. После добавления 2/3 восстановителя начинает выделяться осадок металлического золота, это сопровождается падением потенциала. На всем пути титрования потенциал очень устойчив. Точка эквивалентности отчетливо выделяется скачком потенциала. Выделяющееся золото быстро коагулирует и собирается на дне в комочки, легко удаляемые из сосуда. Продолжительность определения золота таким способом не превышает 20 мин.

На ход определения золота из металлов, возможных в шлиховом золоте, может повлиять только иридий. Следы иридия, которые при взятых разведениях могут обозначаться величиной четвертого и пятого знака, не учитывались при определении, так как его мало и на иридий потребовалось бы в три раза меньше восстановителя.

Окрашенные в темные тона растворы титровались в токе углекислоты. Раствор после восстановительного титрования отфильтровывался от осадка золота в другой сосуд. В этом сосуде производилось повторное титрование раствором 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  (подробнее об этом сказано ниже).

При окислительном титровании первый скачок соответствует окислению избытка  $\text{Fe}^{++}$ , введенного при первом титровании. При наличии иридия, последний определялся при втором скачке. Отсутствие второго скачка указывало на отсутствие иридия, и тогда окраска раствора могла быть вызвана наличием палладия или железа. В случае отсутствия второго скачка при повторном окислительном титровании весь расход раствора соли Мора при первом титровании рассчитывался на золото.

В некоторых случаях, чтобы быть уверенными в том, что все взятое для определения золото находится в трехвалентном состоянии, перед титрованием добавлялось небольшое количество окислителя — 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ . Тогда определение золота велось при двух скачках: в начале

оттитровывался избыток введенного окислителя, а затем—при втором скачке—золото. Для расчета содержания золота бралось количество восстановителя, израсходованное между двумя скачками.

Определению платиноидов в шлиховом золоте предшествовало отделение их суммы, содержащейся в виде примеси, в количестве 0.01—1.0% всей массы золота.

Средняя проба образца металла в количестве 5 г растворялась в царской водке. Раствор, как обычно, выпаривался несколько раз с соляной кислотой для удаления окислов азота, наличие которых может сильно исказить результат дальнейшего исследования образца. Затем раствор пропаривался с кипящей водой для разрушения следов хлористого нитрозила и удаления избытка соляной кислоты. Выпавшее хлористое серебро вместе с нерастворимым остатком отфильтровывалось. В раствор добавлялся двойной избыток, против теории, поваренной соли. В полученным растворе содержатся: золото, платина, иридий, палладий, в виде соответствующих комплексных соединений. Раствор переносился в колбу на 250 мл, откуда для определения бралась аликовтная часть.

Первым компонентом, подлежащим определению, а одновременно с этим и удалению, являлось золото, находящееся в растворе в подавляющем количестве. В стаканчики пипеткой бралось по 25 мл раствора, добавлялось столько же воды и 20 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония. При нагревании до кипения золото восстанавливается до металлического состояния. После образования золотой губки раствор для полноты восстановления прогревался еще в течение 15—20 мин. Осадок золота при отфильтровывании тщательно отмывался. После подсушивания и прокаливания золото определялось весовым способом.

Фильтрат с промывными водами тщательно собирался и выпаривался до половины объема. В нем кроме платиноидов, находящихся в форме оксалатных комплексов, присутствует избыток щавелевокислого аммония.

Перед выполнением дальнейшей части анализа из раствора удалялся избыток органического восстановителя, свободно находящегося в растворе, а также внутрисферно связанный с металлами платиновой группы. Для этого раствор подкислялся 20—30 мл 25%-ной серной кислоты и нагревался до кипения. На плитке к горячему раствору из бюrette небольшими порциями добавлялся 0.3 N раствор марганцевокислого калия до появления розового неисчезающего тона. Операция окисления выполнялась с особой тщательностью. Иногда появлявшийся в небольшом количестве трудно растворимый бурый осадок промежуточной валентности марганца разрушался добавлением капли пергидроля и последующим кипячением раствора.

В результате такой операции в испытуемом растворе металлы платиновой группы оказываются в состоянии своей высшей валентности, в виде комплексных хлоридов. Из платиноидов определялись платина, иридий и палладий. Два первых из них определялись потенциометрически, палладий же весовым способом в виде глиоксимина. Платина определялась окислительным титрованием 0.1 N раствором  $\text{KMnO}_4$ , как это подробно указано в статье «Количественное определение платины и родия в их сплавах».

Применительно к анализируемому образцу результат определения потенциометрическим титрованием приводится в табл. 5.

На титрование израсходовано  $4.40 - 0.67 = 3.73$  мл 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ , что соответствует 0.0361 г Pt.

При повторных определениях в этом же растворе было найдено 0.0362 и 0.0364 г Pt.

Весовым способом в этом же образце было найдено 0.0324 и 0.0323 г Pt.

Вполне возможно допустить, что данные, полученные объемным путем, соответствуют действительному содержанию металла, так как при весовом

Таблица 5

Взято для определения 20 мл раствора, приготовленного указанным выше способом. Золото осаждено при помощи  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Фильтрат из-под золота окислен 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  в присутствии 50 мл 25%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор перед началом титрования восстановлен раствором  $\text{CuCl}$  до потенциала 150 мВ. Титрование производилось 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ ;  $T = 0.00969$  г Pt (\* — скачок потенциала).

$\text{KMnO}_4$ , мл	мВ	$\Delta$ мВ	$\text{KMnO}_4$ , мл	мВ	$\Delta$ мВ
0.00	154	0.50	3.50	435	0.30
0.10	159	0.70	4.00	450	1.00
0.50	187	2.00	4.10	460	1.00
0.54	195	3.70	4.20	470	3.80
0.58	210	4.70	4.30	508	5.50
0.62	229	9.00	4.34	530	10.00
0.66	265	19.00*	4.38	570	80.00*
0.68	303	6.00	4.48	890	5.00
0.70	315	1.70	4.46	910	3.70
0.80	332	0.70	4.50	925	2.00
1.50	380	0.27	4.60	945	

способе определения Pt в виде хлороплатината аммония не исключена возможность некоторых потерь за счет растворимости соли.

В том случае, если испытуемый раствор был окрашен в темные тона, расход окислителя мог итти и за счет присутствующего иридия. Однако остается неясным вопрос, за счет присутствия какого из металлов — иридия или палладия — раствор является окрашенным. Для выяснения этого в отитрованный раствор добавлялось небольшое количество раствора соли Мора: в случае отсутствия палладия коричневый тон исчезает; это свидетельствовало о присутствии иридия. Сохранение исходной окраски говорит о присутствии палладия. В обоих случаях окончательное решение вопроса возможно только титрованием тем же раствором окислителя — 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ . Причем первоначально титруется избыток двухвалентного железа, введенного в качестве восстановителя иридия, и скачок соответствует переходу  $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ . Если иридий присутствует в растворе (в случае окрашенного раствора после восстановления солью Мора), то последний

титруется вслед за железом, и его переход  $\text{Ir}^{+} \rightarrow \text{Ir}^{++}$  отмечается вторым скачком.

Расчет содержания платины и иридия при их совместном присутствии производился на основе израсходованного окислителя при обоих титрованиях. Иридий вычислялся по количеству затраченного 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  при втором титровании.

Для вычисления платины бралась разность в расходе окислителя при первом и втором титровании.

Раствор после определения в нем платины и иридия содержал эти металлы в состоянии высшей валентности. Для определения в нем палладия в стакан добавлялось 20—30 мл насыщенного водного раствора диметилглиоксими, и в таком виде раствор оставлялся на ночь. При наличии палладия выделяется желтый осадок глиоксимина палладия. Осадок образуется медленно ввиду большого разбавления и кислой среды. Находящаяся в растворе четырехвалентная платина в этих условиях диметилглиоксимом не осаждается.

## ВЫВОДЫ

1. Золото может быть определено количественно с допустимой точностью путем восстановительного титрования солью Мора и гидрохиноном с применением потенциометра.

2. Гидрохинон с успехом может быть использован в качестве восстановителя золота при весовом его определении.

3. Определение примесей металлов платиновой группы (платины и палладия) в шлиховом золоте предпочтительнее выполнять потенциометрическим способом, чем весовым.

Поступило в редакцию  
6 июня 1944 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Müller u. F. Weisbrod. Z. anorg. allgem. Chem., **156**, 17 (1926); **169**, 394 (1928).
2. E. Zintl u. A. Rauch. Z. Elektrochem., **31**, 428 (1925).
3. E. Zintl, G. Reinäcker u. F. Schlöffel. Z. anorg. allgem. Chem., **168**, 97 (1927).
4. E. Müller u. W. Stein. Z. Elektrochem., **36**, 376 (1930).
5. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Инст. платины АН СССР **12** (1935).
6. Д. И. Рябчиков и Г. В. Княжесева. ДАН СССР, **25**, № 7 (1939).
7. W. B. Pollard. Analyst, **62**, 597 (1937).
8. F. E. Breamisch, J. J. Russell u. J. Seath. Ind. and Eng. Chemistry, **9**, № 4 (1937).