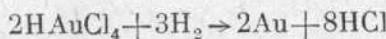


В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗОЛОТА ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ И ЦИАНИДОВ

Как сообщалось одним из авторов [1], восстановление золота водородом из растворов золотохлористоводородной кислоты происходит в заметных количествах и со значительной скоростью при обычных условиях температуры и давления, но полностью и быстро протекает при повышении температуры (до 70—100°) и при давлении водорода (до 100 ат).

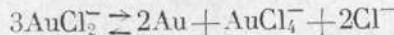
Самопроизвольное течение процесса восстановления водородом золота из растворов его хлоридов по схеме



легко объясняется с точки зрения ряда стандартных электродных потенциалов, так как процесс



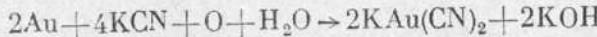
с потенциалом порядка — 1.00 V, должен протекать, по Латимеру [2], в сторону полного восстановления золота водородом. Как показали наши предварительные опыты, в действительности восстановление золота водородом из растворов HAuCl_4 и NaAuCl_4 протекает по более сложной схеме с образованием промежуточных соединений HAuCl_2 и NaAuCl_2 , которые могут в свою очередь восстанавливаться водородом до металла и, кроме того, могут распадаться по схеме



до установления равновесия, которое постепенно будет смещаться в сторону полного осаждения золота из раствора в присутствии избытка восстановителя — водорода под давлением.

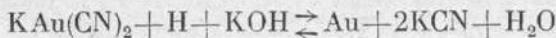
В настоящем сообщении приводятся данные опытов по изучению указанного равновесия, и эти данные сопоставляются с опытами восстановления растворов HAuCl_4 водородом при повышенном давлении, с измерением и регистрацией в ходе процесса изменений электродвижущей силы соответствующих цепей в автоклаве.

Более сложным представляется впервые изученный процесс восстановления золота из растворов ауроцианидов. В стандартных условиях температуры и давления процесс $\text{Au} + 2\text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + e$ имеет потенциал 0.6 V и должен самопроизвольно протекать по схеме



в сторону растворения золота в растворах простых цианидов, что действительно имеет место в широко используемом методе извлечения золота

из руд цианированием в присутствии кислорода воздуха. Вопрос о возможности осуществления гипотетического равновесия типа



и, тем более, о направлении процесса в сторону полного осаждения золота водородом до сих пор не ставился, так как для этого требуются очень высокие, технически пока неосуществимые, давления водорода, что видно из следующего расчета. Примем условно активности ионов в указанном равновесии равными единице, т. е.

$$a\text{CN}^- = a\text{Au}(\text{CN})_2^- = a\text{OH}^- = a\text{H}^+ = 1.$$

В равновесном состоянии потенциалы

$$E_{\text{Au}/\text{Au}(\text{CN})_2^-} = E_{\text{H}/\text{H}}.$$

Следовательно,

$$E_{\text{Au}/\text{Au}(\text{CN})_2^-} = E_{\text{Au}/\text{Au}(\text{CN})_2^-}^\circ - 0.059 \log K,$$

где E° — стандартный потенциал золота в растворе, содержащем ионы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ с активностью, равной 1;

K — константа равновесия, равная $\frac{a[(\text{CN})^-]^2 \cdot a[\text{K}^+]^2}{a \text{Au}(\text{CN})_2^-}$,

$$E_{\text{H}/\text{H}}^+ = E^\circ - 0.059 \log K,$$

где $E_{\text{H}/\text{H}}^+$ в стандартных условиях = 0;

K — константа равновесия, определяемая соотношением $\frac{C_{\text{H}/\text{H}}^+}{[P_{\text{H}_2}]^{1/2}}$.

Приравнивая друг другу потенциалы золота и водорода для случая равновесия и для принятых ранее условий, получим при $E_{\text{Au}}^\circ = 0.61 \text{ V}$, $\log K = \frac{0.61}{0.059} \approx 10$.

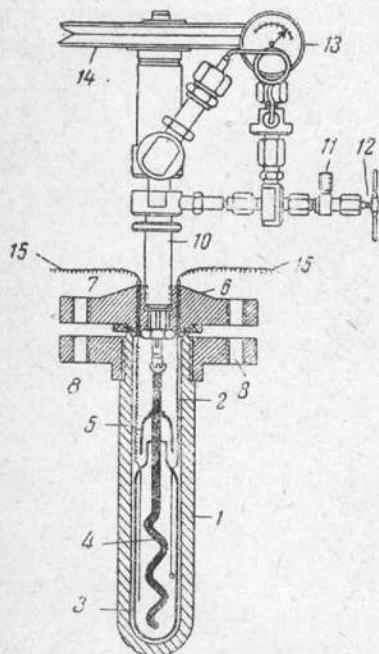
$K \approx 1 \cdot 10^{10}$, а равновесное давление $P_{\text{H}_2} \approx 1 \cdot 10^{20}$. Следовательно, процесс восстановления золота из растворов цианидов водородом в стандартных условиях потребовал бы технически пока неосуществимых давлений.

Ввиду того, что температурные коэффициенты $\frac{dE_{\text{Au}}}{dT}$ и $\frac{dE_{\text{H}}}{dT}$ для больших давлений и температур достоверно неизвестны, трудно предугадать влияние температуры на указанное равновесие. Можно лишь предполагать, на основании порядка величин температурных коэффициентов ($\sim 0.0002 \text{ V}$), что повышение температуры не изменит в достаточной степени величин потенциалов в данном равновесии. Но вместе с тем при одновременном повышении давления водорода и температуры выше 100° можно ожидать уменьшения прочности комплексных соединений золота в водном растворе и значительного повышения степени диссоциации этих соединений на простые ионы, в результате чего могут осуществляться условия для восстановления золота водородом из растворов цианидов, что описано во второй части данного сообщения.

1. Восстановление золота водородом под давлением из растворов HAuCl_4

В целях уточнения условий равновесия между ауро- и аурионами в солянокислых растворах при восстановлении золота водородом представлялось интересным сравнить ход этого процесса с электролизом растворов золота, при котором Вольвиль [3], Грубе [4] и ряд других авторов отмечали большое значение равновесных явлений между золотом и аури-

аурионами. К сожалению, это равновесие изучено только до 60° , между тем электролиз идет примерно при 70° , и именно при этой температуре, как показали наши наблюдения, быстро достигается максимальная концентрация в растворе ионов одновалентного золота. Об интересующих нас условиях равновесия при температуре от 60 до 100° литературных данных не имелось. Поэтому мы прежде всего попытались подойти к этому равновесию путем растворения золота в растворе HAuCl_4 так же, как делал это Грубе, но в более широком интервале температур.



Фиг. 1. Автоклав вместимостью 1 л

1 — тело стакана автоклава; 2 — металлический электрод; 3 — водородный электрод; 4 — стеклянная мешалка; 5 — крышка-колпачок; 6 — крышка автоклава с мешалкой; 7 — прокладка из красной меди; 8 — отверстие для болта; 9 — стальное кольцо; 10 — мешалка; 11 — патрубок для H_2 ; 12 — вентиль для выпуска H_2 ; 13 — манометр; 14 — колесо привода мешалки; 15 — провода мешалки

автоклав разряжался и взвешивалось оставшееся нерастворенным золото.

Ввиду того что растворение золота при более высоких температурах (выше 60°) проходит довольно быстро, равновесие достигается уже за 2—3 часа. Скорость установления равновесия изображается кривой на фиг. 2. Как видно из фиг. 2, скорость растворения и, следовательно, установления равновесия между Au^+ , AuCl_4^- и AuCl_2^- быстро возрастает при температуре от 60 до 80° . При этом в течение 1 часа достигается высокая равновесная концентрация ионов AuCl_2^- , которые при охлаждении вновь распадаются с образованием металла и ионов AuCl_4^- до равновесной более низкой концентрации HAuCl_2 при более низкой температуре.

Интересно сопоставить фиг. 2 с фиг. 3, на которой изображена относительная скорость осаждения металлического золота из 0.1 N раствора HAuCl_4 водородом под давлением 50 ат при температуре от 0 до 100° .

Как видно из сопоставления кривых фиг. 2 и 3, характер температурной зависимости скорости установления равновесия между Au^+ , AuCl_4^- и AuCl_2^- сходен с зависимостью скорости осаждения золота водородом

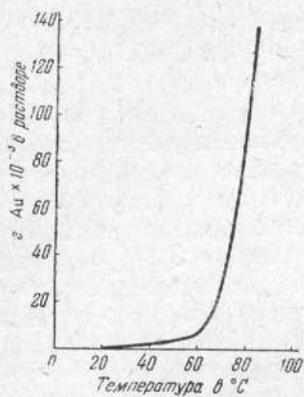
Опыты проводились в стеклянных реакционных стаканах в автоклавах с мешалкой (фиг. 1) под давлением чистого инертного газа — азота или аргона. Автоклав находился в масляном термостате с точной регулировкой температуры в течение каждого опыта, продолжавшегося от 2 до 24 час. В реакционный стеклянный стакан, снабженный стеклянной мешалкой с колпачком для прикрывания отверстия стакана, перед каждым опытом помещалась навеска от 1 до 2 г чистого аффинированного золота 999.9 пробы, наливалось 50 мл 0.1 N раствора AuCl_4 . Затем при заданной температуре производилось размешивание этой смеси в автоклаве в течение 24 час. Через каждые 2 часа из автоклава бралась проба раствора для анализа на содержание 3-валентного и одновалентного золота в растворе. Общее содержание Au определялось осаждением его перекисью водорода в щелочном растворе: содержание одновалентного золота — титрованием 0.1 N раствором перманганата калия. Равновесие достигалось, когда содержание золота в растворе становилось постоянным на протяжении 10—12 проб при низких температурах или 2—3 проб при более высоких температурах. После этого автоклав разряжался и взвешивалось оставшееся нерастворенным золото.

Ввиду того что растворение золота при более высоких температурах (выше 60°) проходит довольно быстро, равновесие достигается уже за 2—3 часа. Скорость установления равновесия изображается кривой на фиг. 2. Как видно из фиг. 2, скорость растворения и, следовательно, установления равновесия между Au^+ , AuCl_4^- и AuCl_2^- быстро возрастает при температуре от 60 до 80° . При этом в течение 1 часа достигается высокая равновесная концентрация ионов AuCl_2^- , которые при охлаждении вновь распадаются с образованием металла и ионов AuCl_4^- до равновесной более низкой концентрации HAuCl_2 при более низкой температуре.

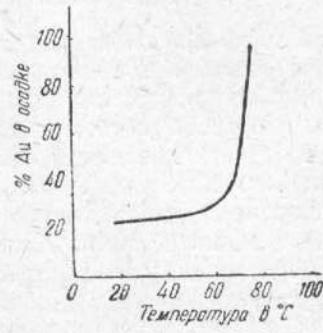
Интересно сопоставить фиг. 2 с фиг. 3, на которой изображена относительная скорость осаждения металлического золота из 0.1 N раствора HAuCl_4 водородом под давлением 50 ат при температуре от 0 до 100° .

Как видно из сопоставления кривых фиг. 2 и 3, характер температурной зависимости скорости установления равновесия между Au^+ , AuCl_4^- и AuCl_2^- сходен с зависимостью скорости осаждения золота водородом

под давлением. Это сходство указывает, повидимому, на большое значение равновесных явлений при восстановлении HAuCl_4 водородом, подтверждая наше предположение о том, что водород в первую очередь восстанавливает HAuCl_4 до HAuCl_2 , затем между ними и следами металла устанавливается равновесие, которое далее быстро сдвигается в сторону полного осаждения металла.



Фиг. 2. Растворение Au в HAuCl_4



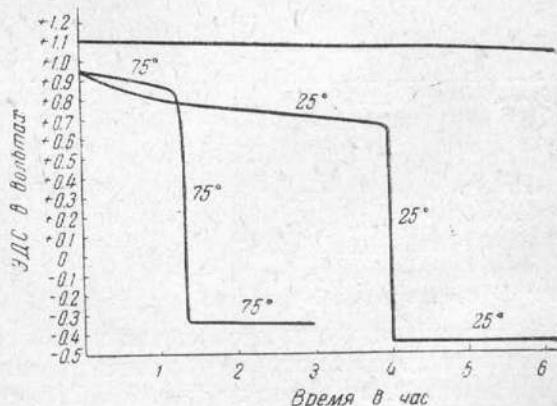
Фиг. 3. Осаждение Au водородом

Такое представление о ходе процесса подтверждается опытами измерения ЭДС цепи, создаваемой при каждом опыте в автоклаве при помощи двух электроводов и введения в реакционный сосуд с раствором HAuCl_4 одного электрода из чистого Au и другого, находящегося в 0.1 N растворе HCl в стеклянной трубочке с пористой стеклянной перегородкой платинового электрода, который под давлением водорода является вспомогательным водородным электродом. Таким образом измерялась в начале реакции ЭДС цепи $\text{Au} | \text{HAuCl}_4 | \text{HCl} | \text{Pt}$, насыщенной водородом под давлением в 100 ат.

Результаты измерения при помощи потенциометра ЭДС такой цепи в процессе 8-часового опыта восстановления золота водородом изображены на фиг. 4 для температуры 25 и 75°. Как видно из сравнительной верхней кривой фиг. 4, ЭДС цепи без участия водорода почти не изменяется в течение 8 час. (при 25—75° под давлением 100 ат азота).

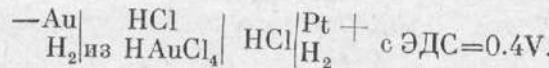
При 25° в течение 4 час. размешивания раствора HAuCl_4 происходит медленное изменение ЭДС от 0.95 до 0.7 V, затем наступает резкое изменение ЭДС.

Анализы раствора HAuCl_4 до скачка, во время скачка (через 4 часа) и после опыта (через 8 час.) показывают следующее: в течение первых четырех часов в реакционном сосуде имелось незначительное количество

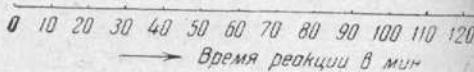
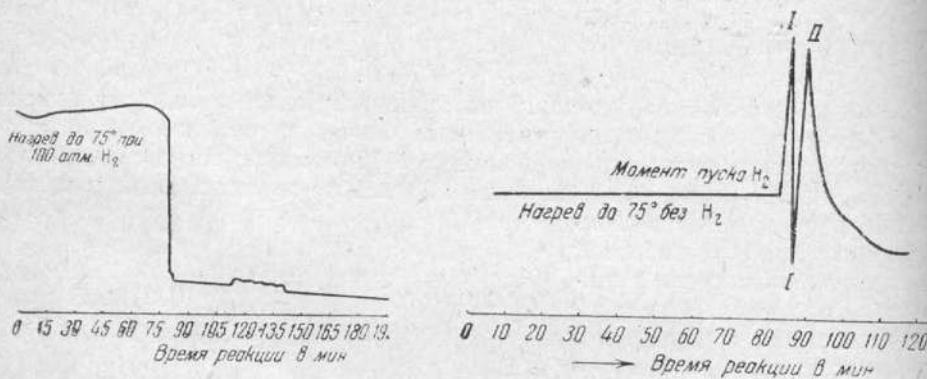


Фиг. 4. Измерение ЭДС цепи $\text{Au} | \text{HAuCl}_4 | \text{HCl} | \text{Pt}$ при давлении водорода 100 ат (на потенциометре)

(следы) металла и возрастающее количество ионов AuCl_2^- ; в момент скачка — через 4 часа от начала опыта — все золото получалось в осадке, и лишь следы оставались в растворе. Следовательно, «скакок» соответствует моменту бурного выделения золота в осадок с превращением первоначальной цепи $\text{Au}/\text{HAuCl}_4/\text{HCl}/\text{PtH}_2^-$, с величиной ЭДС = 0.95 В, в другую цепь, состоящую из двух водородных электродов, находящихся в соляной кислоте разной концентрации:



При более высокой температуре, как и следовало ожидать на основании предыдущих опытов, восстановление золота происходит значительно быстрее. Так, например, на фиг. 5 приводится кривая изменения ЭДС, записанная на фотобумаге при помощи пирометра акад. Н. С. Курнакова, в ходе процесса восстановления HAuCl_4 водородом под давлением 100 ат при 75° . Как видно из фиг. 5, «скакок» ЭДС, соответствующий бурному и полному выделению золота в осадок, наблюдается через 75–80 мин. после начала опыта. Анализ раствора и осадка в момент скачка и до него показал такую же картину, как и в предыдущих опытах, т. е. полное осаждение золота в момент «скакка».



Фиг. 5. ЭДС цепи

$$\text{Au} \mid \text{HAuCl}_4 \quad | \quad \text{HCl} \mid \text{Pt}$$

0.03 г Au | H₂ при 75°

и давлении водорода 100 ат (запись на пирометре акад. Курнакова)

Более сложный ход кривых получается при записи ЭДС в ходе восстановления водородом заранее нагретых растворов (фиг. 6 и 7). При этом наблюдаются, как видно из фиг. 6 и 7, резкое увеличение ЭДС в момент пуска водорода под давлением в автоклав (первый максимум) и быстрое падение ЭДС, различное при разных концентрациях HAuCl_4 в растворе. Естественно предполагать, что первый максимум ЭДС соответствует образованию водородного электрода на платине. Первый минимум, возможно, объясняется образованием первых кристаллов или зародышей восстановленного золота на золотом электроде, подобно поляризационному минимуму, наблюдавшемуся при образовании зародышей серебра в работах Самарцева и Евстропьева [5].

Второй максимум на кривых фиг. 6 и 7 соответствует, повидимому, максимальной концентрации ионов одновалентного золота в растворе, после чего в зависимости от общей концентрации золота в растворе с конечной скоростью происходит восстановление до полного осаждения золота и исчезновения ионов золота из раствора. При этом получается

новая цепь из двух водородных электродов, и ЭДС остается далее постоянной. Анализы растворов на разных стадиях процесса восстановления соответствуют описанному ходу изменения ЭДС и подтверждают высказанные соображения о двухстадийном механизме процесса. Проведенное нами изучение процессов осаждения золота из растворов, содержащих наряду с солями золота соли других металлов, в частности, меди, платины, палладия, родия и иридия, подтвердило также описанный ход восстановления золота и позволило разработать метод выделения аффинированного золота из соответствующих «отработанных» растворов от электролиза золота.

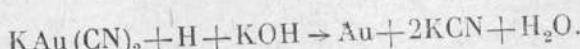
2. Восстановление золота водородом под давлением из растворов ауроцианида калия

До сих пор, повидимому, не делалось попыток восстановления золота водородом из растворов ауроцианидов, потому что считалось невозможным это сделать, исходя из положения потенциала золота по отношению к комплексным, мало диссоциированным ионам $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ в обычном ряду напряжений. Как уже показано во вводной части данного сообщения, для восстановления золота водородом из ауроцианида потребовалось бы очень высокое давление водорода, порядка 10^{20} ат. Поэтому считалось, что можно растворить золото в простых цианидах, но восстановить его водородом нельзя, что при обычных условиях температуры и давления действительно справедливо и доказано нашими предварительными опытами.

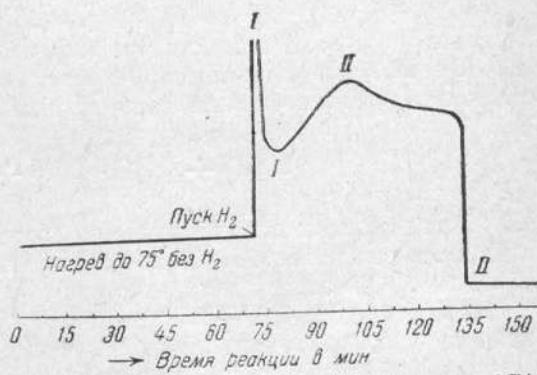
Но, как известно, ряд напряжений изменяется с температурой, и для газовых электродов особенно изменяется с давлением. К сожалению, в наших условиях пока не было возможности применить для восстановления золота сверхвысокие давления водорода, и мы ограничились небольшим давлением (до 100 ат) при небольшом нагреве раствора (до 250°).

Данные некоторых из наших опытов приводятся в табл. 1.

Из небольшого числа опытов, результаты которых даны в табл. 1, видно, что начиная с температуры 125° за 2 часа при давлении H_2 50 ат в осадке получается некоторое количество золота в виде мелкодисперсного порошка. При дальнейшем повышении температуры относительная скорость осаждения золота резко увеличивается и при $165-175^\circ$ достигает такой величины, что за 2 часа содержащееся в растворе золото полностью выпадает в осадок. Анализ раствора цианида после осаждения золота показывает, что в нем не содержится золота, но простой цианид — KCN — остается без изменения, т. е. регенерируется. Следовательно, процесс идет по схеме:



Следует отметить, что при некотором повышении температуры, особенно при недостатке защитной щелочи и ее избытке, может происходить частич-



Фиг. 7. ЭДС цепи $\text{Au} \left| \text{HAuCl}_4 \right| 1.5 \text{ г Au} \left| \text{HCl} \right| \text{Pt} \left| \text{H}_2$

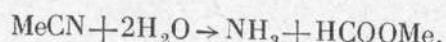
при 75° и давлении водорода 100 ат

Таблица 1

Условия опытов: давление $H_2 = 50$ ат; скорость размешивания раствора 400 об/мин; объем раствора $KAu(CN)_2$ 50 мл; содержание золота в нем 0.5 г; содержание $NaOH$ запитной 0.5 г; продолжительность опыта 2 часа

Температура, °C	Получено Au		Примечание
	в осадке, %	Au в растворе, %	
18	Нет	100	
100	»	100	Следы розового осадка и синеватый раствор
125	7.2	92.8	
150	18.4	81.9	
165	71.5	28.5	
175	100	Нет	Золото в осадке в виде темно-желтого порошка из мелких кристаллов

ный гидролиз простых цианидов, как это показано в работах Хейзе и Фута [6], которые при температуре выше 200° получали из цианидов аммиак и муравьинокислые соли по схеме:

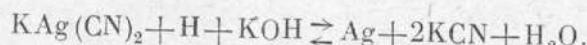


В наших опытах под давлением водорода такого процесса не наблюдалось, хотя считаться с такой возможностью при повышении температуры необходимо. Об этом свидетельствуют опыты Катсураи [7], который при гидролизе при $200-250^\circ$ таких прочных цианидов, как желтая кровяная соль, получал аммиак, формиаты и окись железа. Опыты Катсураи были проверены и подтверждены в нашей лаборатории на образцах $K_4Fe(CN)_6$ и $K_3Fe(CN)_6$. В то же время, проведенные нами опыты по гидролизу растворов $KAu(CN)_2$ в условиях осаждения золота, но под давлением не водорода, а азота или воздуха, показали, что без участия водорода золото из цианида не осаждается и гидролиза цианидов до NH_3 не происходит, хотя не исключена возможность частичного гидролиза простых цианидов, происходящего уже при комнатной температуре.

Наши опыты показывают, что при некоторых условиях возможно осаждение золота из растворов цианидов под давлением водорода, т. е. что обычный ряд напряжений не может объяснить вопросов взаимного вытеснения элементов при достаточно высокой температуре.

Выяснение механизма этих процессов при высоких температурах, когда гидролиз, конечно, играет большую роль, требует дальнейших опытов, которые мы намерены ставить в связи с некоторыми практическими задачами, вытекающими из наших опытов.

Аналогичные опыты были нами поставлены по восстановлению серебра из растворов его цианида $KAg(CN)_2$ с такими же результатами, какие получены для солей золота. Оказалось, что серебро можно также полностью восстановить водородом под давлением при соответствующих условиях. В этом случае также одновременно регенерируется простой цианид по схеме:



причем полученный раствор, содержащий KCN , мы вновь успешно применили для растворения новых порций серебра.

ВЫВОДЫ

1. При помощи записи на регистрирующем приборе Курнакова ЭДС соответствующих цепей в автоклавах установлен ход процесса восстановления золота из солянокислых растворов водородом при повышенном давлении (до 100 ат) и температуре до 100°. Найдены условия полного осаждения золота из растворов HAuCl_4 .

2. Экспериментально установлена возможность полного восстановления золота и серебра водородом при повышенном давлении и температуре из растворов их цианидов.

Поступило в редакцию
20 апреля 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Тронев. ДАН СССР **16**, № 6, 325 (1937).
 2. Latimer. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions (1935).
 3. Wohlwill. Z. Electrochemie **9**, 325 (1903).
 4. Grubbe. Z. Electrochemie **35**, 703 (1929).
 5. Самарцев Евстропьев. Изв. АН СССР, серия хим. № 4, 603 (1934).
 6. Heisea. Foote. J. Ind. a. Eng. Chem. **12**, 331 (1920).
 7. Katsurai. Scientific. Papers of the Institute of Phys. and Chem. Research, v. 35, № 875—884, 191 (1939).
-