

Д. И. РЯБЧИКОВ и Г. В. КНЯЖЕВА

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МЕТОДОМ  
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ***(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 1 X 1939)*

Попытки количественного определения золота методом потенциометрического титрования делались рядом авторов. Для этой цели в качестве восстановителей были применены сернокислое железо<sup>(1)</sup>, хлористый титан<sup>(2)</sup>, хлорид закиси хрома<sup>(3)</sup> и закисное олово<sup>(4)</sup>. Сложность выполнения анализа и недостаточная точность не дали возможности использовать предложенные методы для практических целей.

Мы пытались найти рациональный способ количественного определения золота методом потенциометрического титрования, который был бы пригоден и для определения золота в присутствии ряда других благородных металлов (Pt, Ir, Pd, Rh). В качестве восстановителей были выбраны гидрохинон  $C_6H_4(OH)_2$  и соль Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Эти реагенты достаточно хорошо сохраняют свой титр и имеют невысокий потенциал, что обеспечивает отчетливый характеристический скачок в эквивалентной точке.

Реакция восстановления треххлористого золота до металлического этими реагентами протекает по следующим уравнениям.

1. Для гидрохинона:  $2Au^{+++} + 6Cl^- + 3C_6H_4O_2 + 6H^+ + 6E^- = 3C_6H_4O_2 + 2Au + 6HCl$  или  $2Au^{+++} + 6E^- \rightarrow 2Au$ .

2. Для соли Мора:  $Au^{+++} + 3Fe^{++} \rightarrow Au + 3Fe^{+++}$ .

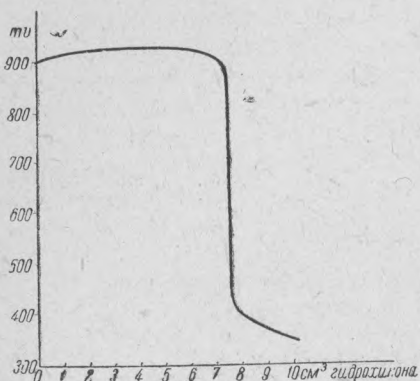
Раствор треххлористого золота, в виде которого обычно получается золото после его растворения в царской водке и последующей обработки для удаления азотной и избытка соляной кислот, сравнительно неустоек и в результате нагревания при пропаривании и действия света частично разлагается с выделением одновалентного и металлического золота. Для целей объемного анализа такой раствор непригоден. Мы пользовались растворами, к которым после растворения золота в царской водке добавлен двойной протвп теории избыток хлористого натрия. В этом случае золото получается в виде стойкого комплексного соединения состава  $Na[AuCl_4]$ . Все золото в этом случае сохраняется в виде его высшей валентности  $Au^{+++}$ , что является необходимым условием при восстановительном титровании.

Титрование раствором гидрохинона. 10 мл раствора от испытуемой смеси, содержащего 0.1891 г золота, разбавлены в реакционном сосуде до 200 мл. Восстановительный раствор гидрохинона соответствовал 1 мл = 0.025 г золота. Электродом служила золотая проволока,

прокаленная перед титрованием. Титрование производится в токе углекислоты. Данные титрования приводятся в табл. 1 и на фиг. 1.

Таблица 1

мл гидрохинона	mV	$\Delta mV$	мл гидрохинона	mV	$\Delta mV$
0.00	900		7.20	905	
1.00	920	0.20	7.30	900	0.5
2.00	925	0.05	7.40	870	3.0
3.00	925	0.00	7.50	840	3.0
4.00	930	0.05	7.60	440	40.0
5.00	930	0.00	7.70	415	2.5
6.00	920	0.10			
7.00	910	0.10			
		0.25			



Фиг. 1.—Титрование раствора Au раствором гидрохинона.

Из данных титрования видно, что увеличившийся от прибавления первой порции восстановителя потенциал сохраняется почти неизменным до  $\frac{2}{3}$  требуемого согласно расчету восстановителя. На всем этом интервале раствор остается прозрачным и осадка металлического золота не наблюдается (1). 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 осадка на дне реакционного сосуда. Эквивалентная точка отмечается резким скачком потенциала, и на кривой титрования фиг. 1 образуется отчетливый перегиб. Найдено в результате титрования 0.1888 г золота, что хорошо согласуется с количеством, взятым для определения. Иногда наблюдается преждевременный скачок потенциала, и полное восстановление соответствует значительно меньшему количеству восстановителя, требуемого по расчету. Замечено, что это образуется в том случае, когда восстанавливаемое золото выделяется в коллоидальном состоянии. Вероятно, коллоидальное золото способствует дальнейшему распаду образовавшегося хинона с разрывом цикла до более простых форм (муравьиной кислоты и альдегида), которые сами являются восстановителями золота. От испытуемого раствора в этом случае наблюдается резкий запах, присущий указанным соединениям.

Результаты могут быть улучшены средствами, способствующими коагуляции коллоидного золота: нагреванием до 60—70°, незначительным подкислением HCl (5 мл 1 : 4 при  $v=200$  мл), пропусканием тока CO<sub>2</sub>.

Определение малых количеств золота (не свыше 0.0030 г) по Полларту (5) титрованием из микробюретки гидрохиноном подкисленного раствора с добавлением дианзидина (5 мл 1%) заметно улучшается при потенциометрическом титровании. Эквивалентная точка в этом случае отчетливо отмечается скачком. Она лежит несколько ниже цветного перехода, наблюдающегося при этой реакции.

(1) Очевидно происходит переход всей массы золота из трехвалентного в одновалентное, а последнее в виде Na[AuCl<sub>2</sub>] сохраняется в растворенном состоянии.

Титрование раствором соли Мора. Обычным способом приготовленный раствор соли Мора для удобства расчетов рекомендуется выразить в золоте. Расчет титра может быть выполнен по формуле

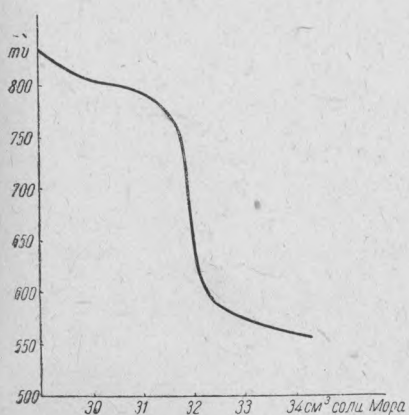
$$T_{\text{соли Мора в Au}} = \frac{\text{мл KMnO}_4 \cdot T_{\text{KMnO}_4 \text{ в Fe}}}{\text{мл соли Мора}} 1.177.$$

В нашем случае 1 мл раствора соли Мора равен 0.0028 г золота.

Для титрования было взято 10 мл раствора, в котором содержалось 0.0898 г золота. Было добавлено 5 мл HCl (1 : 4), и рабочий раствор разбавлен до 200 мл. Титрование производилось при комнатной температуре. Электродом служила тонкая платиновая пластинка (табл. 2 и фиг. 2).

Таблица 2

мл Соли Мора	mV	$\Delta mV$	мл соли Мора	mV	$\Delta mV$
0.00	740	0.09	31.50	775	0.50
10.00	837	0.02	31.80	760	4.50
15.00	845	0.006	31.90	715	5.00
20.00	848	0.005	32.00	665	4.00
25.00	843	0.06	32.10	625	2.50
27.00	835	0.07	32.20	600	0.70
29.00	820	0.10	32.50	580	0.40
30.00	810	0.16	33.00	560	
30.50	802	0.16			
31.00	793	0.36			



Фиг. 2.—Титрование раствора Au посредством соли Мора.

Найдено в результате титрований этого раствора: 1) 0.0895 г, 2) 0.0899 г, 3) 0.0897 г золота. Данные эти очень хорошо согласуются с истинным содержанием. Определение происходит всегда при очень ясно выраженной точке эквивалентности. Появление осадка металлического золота наступает после добавления  $\frac{2}{3}$  требуемого по расчету количества восстановителя, как и в случае гидрохинона. На этом протяжении происходит образование комплексного соединения золота низшей валентности, и все время потенциал остается очень устойчивым. Прибавление последней трети раствора восстановителя сопровождается выделением металлического золота, которое, собранное в комочки, осаждается на дно и легко отфильтровывается.

Продолжительность определения золота при этом методе не превышает 30 минут. Из металлов платиновой группы на результат определения влияет только иридий, который также хорошо титруется до своей низкой валентности и гидрохиноном. Об этом весьма важном для анализа иридия методе определения производятся специальные исследования.

При наличии иридия (небольших количеств) скачок потенциала соответствует сумме золото плюс иридий. В этом случае тщательно собранный фильтрат оттитровывается раствором марганцовокислого калия<sup>(6)</sup>, в результате чего определяется содержание иридия. Тогда содержание золота в испытуемом образце находится из разности.

Определение золота методом потенциометрического титрования является более быстрым и точным.

Институт общей и неорганической химии  
Академия Наук СССР  
Москва

Поступило  
4 X 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Müller u. F. Weisbrod, Z. anorg. allgem. Chem., **156**, 17 (1926); E. Müller u. F. Weisbrod, Z. anorg. allgem. Chem., **169**, 394 (1928).  
<sup>2</sup> E. Zintl u. A. Rauch, Z. Elektroch., **31**, 428 (1925). <sup>3</sup> E. Zintl, G. Rienäcker u. F. Schloffer, Z. anorg. allgem. Chem., **168**, 97 (1927); E. Zintl u. G. Rienäcker, Z. anorg. allgem. Chem., **161**, 374 (1927).  
<sup>4</sup> E. Müller u. W. Stein, Z. Elektrochem., **36**, 376 (1930); E. Müller u. R. Bennewitz, Z. anorg. allgem. Chem., **179**, 113 (1929). <sup>5</sup> W. B. Pollard, Analyst, **62**, 597 (1937). <sup>6</sup> А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Ин-та по изучению платины, вып. 12 (1935).