

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО
ТИТРОВАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Применение аскорбиновой кислоты для количественного определения ряда металлов получило в последнее время широкое распространение. Статис и Гатос [1] впервые использовали аскорбиновую кислоту для определения золота. Наряду с весовым методом они предложили объемный метод определения золота, основанный на восстановлении Au (III) избытком аскорбиновой кислоты до металла и последующем окислении избытка аскорбиновой кислоты иодом. Аскорбиновая кислота быстро окисляется на воздухе, поэтому авторы применяли обратное титрование, пользуясь свежеприготовленным раствором или навеской аскорбиновой кислоты. В статье Эрдей [2], посвященной «аскорбинометрии», обсуждается возможность получения устойчивых титрованных растворов аскорбиновой кислоты и указывается, что в том случае, если вода, на которой готовится раствор, перегнана из стеклянной посуды, т. е. не содержит следов металлов, например, меди, каталитически действующих на разложение аскорбиновой кислоты, титрованный раствор ее при хранении под углекислым газом сохраняется неделями.

В работе Б. В. Птицына и В. А. Козлова [3], посвященной потенциометрическому титрованию железа аскорбиновой кислотой, подчеркивается влияние pH раствора на окислительно-восстановительный потенциал аскорбиновой кислоты и указываются условия, в которых аскорбиновая кислота наиболее устойчива (pH = 1—2).

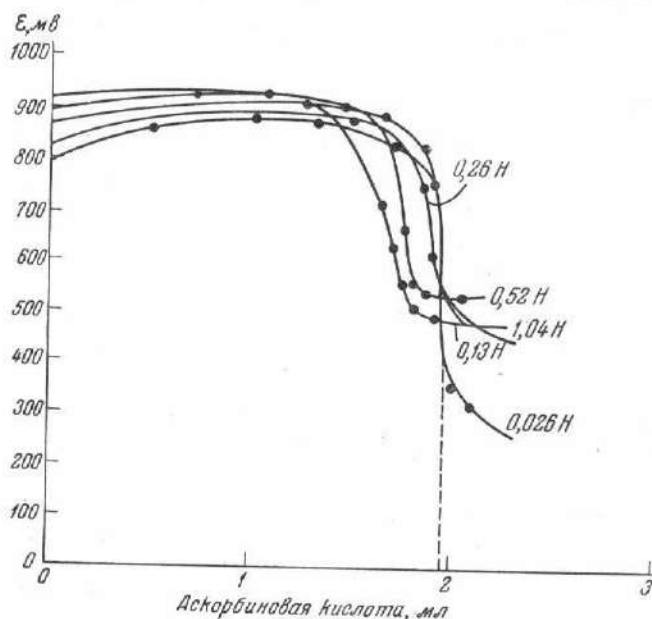
Настоящее исследование посвящено изучению возможности определения золота методом прямого потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой. Для разработки прямого потенциометрического метода титрования аскорбиновой кислотой необходимо было выяснить, в каких условиях восстановление золота протекает с достаточной скоростью. Было установлено, что при комнатной температуре восстановление золота происходит настолько медленно, что титровать растворы золота аскорбиновой кислотой не удается. При нагревании раствора до 60—70° скорость реакции восстановления золота значительно увеличивается, причем становится возможным проводить титрование почти со скоростью визуального титрования. В этих условиях взаимодействие Au (III) с аскорбиновой кислотой протекает по следующей реакции:



При продолжительном нагревании титруемого раствора Au (III) с аскорбиновой кислотой окисление последней, вероятно, идет дальше (до образования щавелевой и *l*-триониновой кислоты), что сказывается на точности определения золота. Поэтому титрование следует проводить быстро,

замедляя его лишь вблизи эквивалентной точки (выдержка 1—2 минуты). Конец титрования обнаруживается по очень резкому скачку потенциала.

В качестве титрованного раствора золота был использован раствор $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который готовили путем растворения металлического золота в царской водке и повторного уваривания раствора с HCl и NaCl . Титр полученного раствора хлороаурата натрия определяли весовым методом — восстановлением гидрохиноном и потенциометрическим методом — титрованием раствором гидрохинона. Было установлено, что золото в полученном растворе находилось только в виде $\text{Au}(\text{III})$.



Фиг. 1. Кривые титрования аскорбиновой кислотой при различной кислотности раствора

Титрованный раствор аскорбиновой кислоты готовили на дистиллированной воде, перегнанной из стеклянной посуды. Раствор не изолировали от воздуха (кислотность раствора — 0,02 н. HCl). Титр раствора устанавливали по титрованному раствору FeCl_3 и по титрованному раствору золота.

В табл. 1 приведены данные, показывающие, что первые три дня, даже в присутствии воздуха, титр раствора аскорбиновой кислоты вовсе

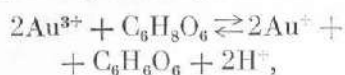
Таблица 1

Устойчивость титра аскорбиновой кислоты

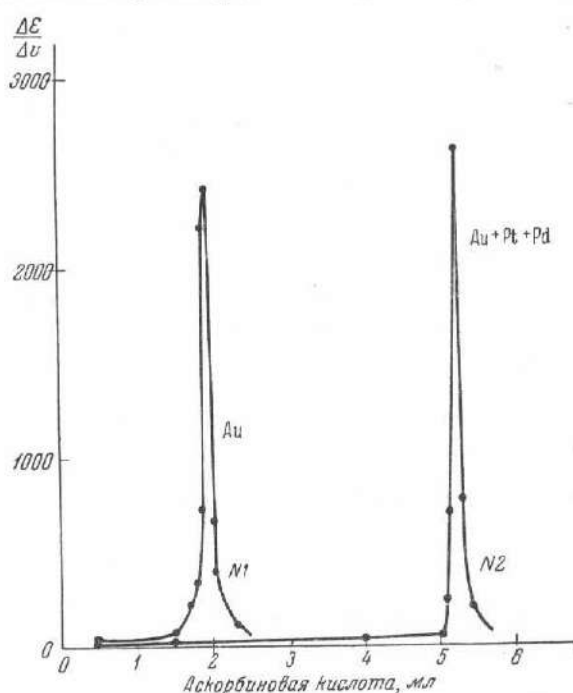
Дата	Взято Ав, г	Количество аскорбиновой кислоты, пошедшей на титрование, мл
10.XII	0,0020	1,95
11.XII	0,0020	1,95
12.XII	0,0020	1,93
14.XII	0,0020	2,60
15.XII	0,0020	2,70

не изменяется, затем начинается разложение аскорбиновой кислоты и требуется ежедневная проверка титра.

Учитывая зависимость окислительно-восстановительного потенциала аскорбиновой кислоты от кислотности раствора, мы изучили условия, при которых определение золота этим методом возможно с достаточной для анализа точностью. Было установлено, что при кислотности раствора от 0,02—0,13 н. золото определяется достаточно точно. Однако при дальнейшем повышении кислотности получаются пониженные результаты, которые, вероятно, объясняются не только повышением окислительно-восстановительного потенциала аскорбиновой кислоты, но также и тем, что избыток кислоты смещает равновесие промежуточной реакции



препятствуя полному восстановлению золота до металла. В табл. 2 представлены данные, показывающие зависимость точности определения малых количеств золота от кислотности раствора. На фиг. 1 даны кривые титрования раствора золота, полученные при различной кислотности титруемого раствора.



Фиг. 2. Кривые титрования растворов, содержащих Au + Pd + Pt

Таблица 2

Влияние кислотности на точность определения золота

Взято Au, г	Кислотность раствора, (н.)	Количество $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, рассчитанное по реакции, мл	Количество $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, пошедшее на опыте, мл	Получено Au, г	Ошибка, %
0,0020	0,026	1,95	1,95	0,0020	0
0,0020	0,026	1,95	1,95	0,0020	0
0,0020	0,13	1,95	1,90	0,0020	2,56
0,0020	0,52	1,95	1,80	0,0019	7,69
0,0020	1,04	1,95	1,65	0,0017	15,36

В табл. 3—4 даны результаты определения золота методом потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой. Титрование проводили при нагревании раствора до 60—70° с золотым индикаторным электродом в атмосфере CO_2 в 0,13 н. HCl или H_2SO_4 . В табл. 3 дана подробная запись опыта титрования Au аскорбиновой кислотой при указанных условиях. На фиг. 2 (кривая I) полученные данные представлены в виде кривой титрования.

Таблица 3

Пример потенциометрического титрования Au аскорбиновой кислотой
(взято Au—0,0020 г; рассчитанное количество $C_6H_8O_6$ —1,95 мл; пошло на опыте —
1,95 мл $C_6H_8O_6$)

v, мл	$\Delta\varphi$	E, мв	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta\varphi}$	v, мл	$\Delta\varphi$	E, мв	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta\varphi}$
0	0	836			1,75	0,05	824	6	120
0,5	0,50	860	24	48	1,80	0,05	807	17	340
1,00	0,50	872	12	24	1,85	0,05	760	47	940
1,30	0,30	870	2	6	1,90	0,05	650	110	2200
1,50	0,20	855	15	75	1,95	0,05	530	120	2400
1,60	0,10	853	2	20	2,10	0,15	472	58	386
1,70	0,10	830	23	230	2,30	0,20	449	23	115

Из приведенных в табл. 4 данных можно сделать заключение, что золото в пределах исследованных концентраций от 0,0020—0,00500 г может быть определено разработанным методом с достаточной для анализа точностью (ошибка 0,3—2%).

Таблица 4

Определение Au методом потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой

Взято Au, г	Рассчитанное количество $C_6H_8O_6$, мл	Количество $C_6H_8O_6$, пошедшее на опыте, мл	Получено Au, г	Ошибка, %
0,0020	1,95	1,95	0,0020	0
0,0020	1,95	1,93	0,0020	-1,02
0,0050	5,09	5,05	0,00496	-0,77
0,0100	9,75	9,65	0,0101	-1,02
0,0100	10,21	10,25	0,0100	+0,3
0,0100	13,00	13,10	0,0101	+0,77
0,0200	26,00	25,5	0,0196	-1,9
0,0165	13,46	13,39	0,0164	-0,52
0,0330	26,92	26,35	0,0323	-2,11
0,0495	10,75	10,85	0,0499	+0,93

Проверялась также возможность определения золота этим методом в растворе, содержащем другие благородные металлы, например Pt и Pd. Исследования показали полную возможность титрования раствора, содержащего наряду с золотом также Pt и Pd, так как последние не взаимодействуют с аскорбиновой кислотой.

Конец реакции восстановления Au(III) обнаруживается по резкому падению потенциала в эквивалентной точке. В табл. 5 дан пример титрования золота аскорбиновой кислотой в растворе, содержащем также платину и палладий. На фиг. 2 (кривая 2) дана кривая титрования золота аскорбиновой кислотой в присутствии Pt и Pd.

Таблица 5

Пример титрования Au в присутствии Pd и Pt

(Au—0,0050 г, Pt—0,0106 г, Pd—0,0242 г; рассчитанное количество $C_6H_8O_6$ —5,09 мл; пошло на опыте—5,20 мл $C_6H_8O_6$; ошибка—2,1%)

v, мл	Δv	E, мв	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$	v, мл	Δv	E, мв	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$
0	0	721			5,04	0,04	852	10	250
0,5	0,5	776			5,10	0,06	813	39	650
1,5	1,0	820	44	44	5,13	0,03	790	23	766
3,0	1,50	858	38	25	5,17	0,04	762	28	700
4,0	1,00	867	9	9	5,20	0,03	684	78	2600
4,5	0,50	874	7	14	5,25	0,05	646	38	760
4,8	0,30	872	2	6	5,30	0,05	635	11	220
5,0	0,20	862	10	50	5,35	0,05	625	10	200

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод потенциометрического титрования золота аскорбиновой кислотой.

2. Показана возможность определения золота этим методом в присутствии Pd и Pt.

поступило в редакцию

10 мая 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Stathis a. H. C. Gatos. *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 18, 10—12, 801.
 2. Л. Эрдей, *Ж. анал. химии*, 1953, 8, вып. 6, 356.
 3. Б. В. Птицын и В. А. Козлов. *Ж. анал. химии*, 1949, 4, № 1, 35.