

Н. А. ЕЗЕРСКАЯ

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Общепринятый метод определения золота во всех продуктах золотоизвлекательных фабрик — пробирный — требует наличия громоздкого оборудования, большой затраты электроэнергии и дефицитных реактивов. Точность пробирного метода в известной степени лимитируется пределом точности пробирных весов, обычно не превышающей 0,02 мг. Поэтому применение для определения золота полярографического и амперометрического методов, способных в одних случаях заменить, а в других контролировать пробирный анализ, представляет значительный практический интерес.

Золото — один из элементов, наиболее редко встречающихся в литературе по полярографии. Причиной этого являются электрохимические свойства золота. Будучи более благородным, чем ртуть, золото восстанавливается до металла при простом соприкосновении его простых и многих комплексных солей со ртутью, даже до наложения внешнего напряжения.

Чтобы сделать возможным полярографическое определение золота, нужно подобрать достаточно прочное его комплексное соединение, из которого оно бы не вытеснялось ртутью. Другой возможный путь определения золота — применение катода из более благородного металла — платины.

Изучение целого ряда комплексных соединений, проведенное чешскими исследователями Германом [1] и Лингартом [2], показало, что наиболее устойчивыми являются комплексные цианиды, гидроксосоединения, а также смешанные гидроксоцианиды одно- и трехвалентного золота.

Герман рекомендовал использовать в аналитических целях комплексное гидроксоцианистое соединение одновалентного золота; Лингарт — комплексное гидроксосоединение трехвалентного золота.

Прежде чем перейти к определению золота в промышленных продуктах, мы проверили возможность определения его в виде названных комплексных соединений. Опыты проводились на растворах хлорного золота известной концентрации. Работа производилась на полярографах «Лайболдт» и «Гинцветмет» с гальванометрами чувствительностью  $2,94 \cdot 10^{-9}$  и  $7 \cdot 10^{-10}$  а/мм/м, соответственно. Для уменьшения соприкосновения исследуемых растворов со ртутью употреблялась электролитическая ячейка с выносным насыщенным каломельным анодом.

## Полярографическое определение золота в фоне цианистого калия и щелочи

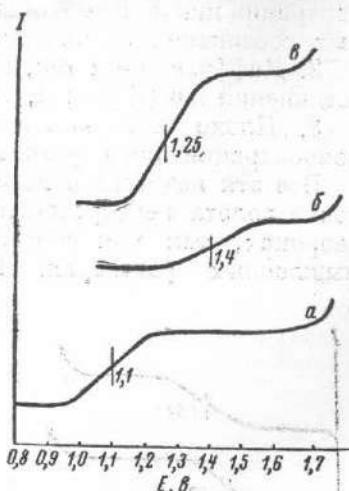
Поскольку одной из наших задач было определение золота в фабричных цианистых растворах, содержащих цианистый калий и щелочь, наибольший интерес представляло полярографирование золота в фоне  $KCN$  и щелочи, т. е. в виде комплексного гидроксоцианистого соединения одновалентного золота (гидроксоцианоаураат калия).

Гидроксоцианоаураат калия образует полярографическую волну с  $E_{1/2} = -1,25$  в (относительно насыщенного каломельного электрода — н. к. э.) (фиг. 1, в). Для того чтобы выбрать наилучшие условия полярографирования, было изучено влияние концентрации цианистого калия и щелочи на величину диффузионного тока.

Произведенные опыты показали, что увеличение концентрации цианистого калия от 0,005 до 0,1 н. на величине диффузионного тока, т. е. на высоте волны, не отражается. Увеличение концентрации выше 0,1 н. вызывает увеличение высоты волны и сдвиг потенциала полуволны в отрицательную сторону. Еще большее влияние на высоту волны оказывает изменение концентрации щелочи. Увеличение ее от 0,05 до 1 н. вызывает возрастание высоты волны. Дальнейшее прибавление щелочи, до 2 н., и выше, напротив, снижает высоту волны. С изменением концентрации щелочи смещается потенциал полуволны золота. Такое сильное изменение величины диффузионного тока и  $E_{1/2}$ , вероятно, связано с образованием в растворе комплексных соединений различного состава. Это предположение подтверждается при полярографировании растворов цианоаураата  $KAu(CN)_2$  и гидроксоаураата  $KAu(OH)_2$  калия (фиг. 1, а и б). Потенциал полуволны Au из раствора  $KAu(CN)_2$  равен  $-1,4$  в. Потенциал полуволны Au из раствора  $KAu(OH)_2$  соответствует  $-1,1$  в. Высота волны в случае  $KAu(OH)_2$  значительно больше высоты волны в случае  $KAu(CN)_2$  при равных концентрациях золота.

Прибавление KOH к раствору  $KAu(CN)_2$  резко увеличивает волну и смещает потенциал полуволны в сторону положительных потенциалов, и в этом случае  $E_{1/2} = -1,25$  в (фиг. 1, в).

Дальнейшее прибавление щелочи (выше 1 н.) постепенно уменьшает высоту волны, сдвигая ее все далее в положительную сторону. При концентрации KOH, равной 3 н.,  $E_{1/2} = -1,1$  в. Последующее прибавление щелочи уже ничего не меняет. Повидимому, добавление щелочи к  $KAu(CN)_2$  вызывает образование смешанных гидроксоцианистых соединений золота. В избытке щелочи цианистое соединение полностью переходит в гидроокисное. Возможность образования в растворе комплексных ионов различного состава и связанное с этим изменение потенциала полуволны и высоты волны заставляет очень точно соблюдать однажды выбранную концентрацию  $KCN$  и KOH.



Фиг. 1. Полярограммы Au (I) в различных фонах (чувствительность 1 : 30):  
а — 2 н. KOH; б — 0,1 н. KCN; в — 0,1 н. KCN + 1 н. KOH.

После целого ряда опытов нами были выбраны концентрации  $\text{KCN}$  и  $\text{KOH}$ , равные 0,1 и 0,6 н., соответственно. В таком фоне диффузионный ток максимальен. Однако все-таки получаемые волны очень малы по сравнению с волнами других элементов той же концентрации. Высота волны пропорциональна концентрации золота в растворе вплоть до  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (т. е. до 10 мг/л Au). При уменьшении концентрации золота эта пропорциональность нарушается. Область предельного тока, особенно при малых содержаниях золота, выражена не очень ясно; она сливается с началом области диффузионного тока иона калия.

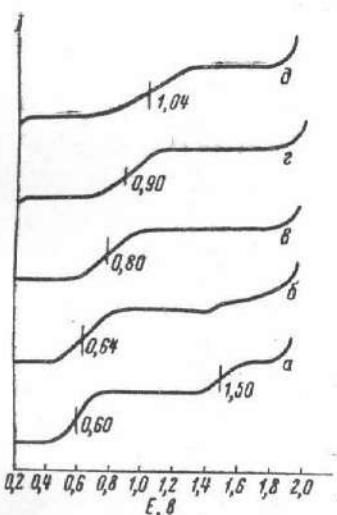
Таким образом, полярографирование золота в фоне  $\text{KCN} + \text{KOH}$ , предложенное Германом, имеет следующие недостатки.

1. Высота волны чрезвычайно сильно меняется в зависимости от концентрации цианистого калия и щелочи вследствие образования комплексных соединений различного состава.

2. Диффузионный ток, получаемый при восстановлении комплексных соединений Au (I) мал и, следовательно, мала чувствительность метода.

3. Плохо соблюдается пропорциональность диффузионного тока и концентрации при переходе к малым концентрациям.

Все эти недостатки делают невозможным столь заманчивое определение золота непосредственно в цианистых растворах, получаемых на фабриках, так как концентрации  $\text{KCN}$  и  $\text{KOH}$  непостоянны в промышленных растворах. Кроме того, содержание золота в этих растворах лежит в такой области, в которой пропорциональность высоты волны и концентрации нарушается.

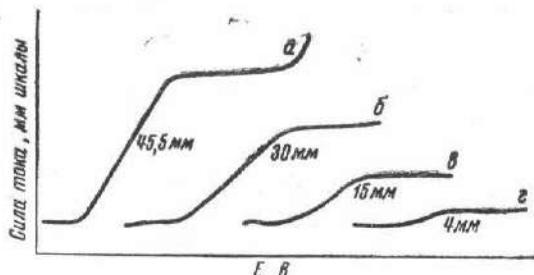


Фиг. 2. Полярограммы  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \text{ HAuCl}_4$  в 2,5 н.  $\text{KOH}$  с различными концентрациями желатины (чувствительность 1 : 30):

*a* — без желатины; *б* — 0,003%;  
*в* — 0,012%; *г* — 0,02%; *д* — 0,05%;

### Полярографирование золота в щелочном фоне

Тетрагидроксоауриат калия,  $\text{KAu(OH)}_4$ , образующийся приливанием щелочи к



Фиг. 3. Полярограммы различных концентраций  $\text{HAuCl}_4$  в фоне 2,5 н.  $\text{KOH}$  и 0,02% желатины (чувствительность 1 : 30):

*а* —  $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (3,8 мг Au); *б* —  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (2,5 мг Au); *в* —  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  (1,25 мг Au); *г* —  $8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (0,4 мг Au)

раствору  $\text{HAuCl}_4$ , является достаточно устойчивым соединением. Оно уступает по прочности комплексным цианидам, однако может сохраняться в течение нескольких часов.

Раствор  $\text{KAu(OH)}_4$  в присутствии 2,5 н.  $\text{KOH}$  и 0,02% желатины

образует на полярографической кривой хорошо выраженную волну с  $E_{1/2} = -0,9$  в (н. к. э.), фиг. 2 (г).

Интересна роль желатины при полярографировании золота в щелочном фоне. Без желатины получается две волны — при  $-0,6$  в и  $-1,5$  в. Добавление желатины быстро уничтожает вторую волну и сдвигает первую в сторону отрицательных потенциалов. При этом по мере добавления желатины эта волна становится все более пологой (см. фиг. 2). При концентрации желатины 0,02% потенциал полуволны равен  $-0,9$  в, и волна имеет удобную для измерения форму. Повидимому, первая волна отвечает восстановлению Au (III) до металла, а вторая — при  $-1,5$  в — вызвана адсорбционными процессами на поверхности ртутной капли. Добавляемая желатина подавляет эти процессы, затрудняет восстановление золота и сдвигает потенциалы полуволн в сторону отрицательных потенциалов.

Полярографирование различных концентраций золота в щелочной среде, т. е. в виде  $\text{KAu(OH)}_4$ , показало наличие прямой пропорциональности высоты волны и концентрации золота (фиг. 3). Пропорциональность сохраняется и при малых содержаниях золота ( $10^{-6}$ — $10^{-8}$  М), т. е. вплоть до  $0,01$ — $0,005$  мг в объеме 10 мл.

Определению золота в щелочной среде мешают медь и свинец, восстанавливающиеся на ртутном капельном катоде в этих условиях при потенциалах, довольно близких к потенциальному восстановления золота. Другие элементы, которые могут сопутствовать золоту в наших материалах, в этом фоне в интервалах от  $-0,4$  до  $-1,0$  в не восстанавливаются.

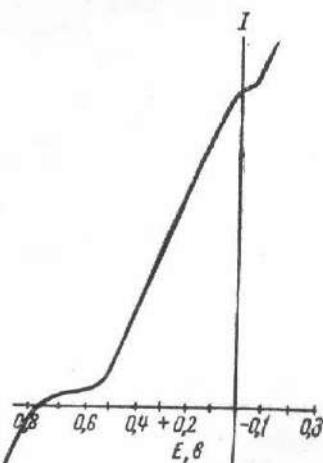
#### Амперометрическое титрование золота

Золото электроположительнее ртути, поэтому, естественно, напрашивается мысль о применении электрода из металла, более благородного, чем ртуть, а именно — платинового. Кроме того, при работе с платиновым электродом диффузионные токи значительно возрастают, и, следовательно, увеличивается чувствительность метода.

Однако платиновый электрод в процессе работы химически поляризуется. Металлы, покрывающие поверхность катода, меняют его природу, делают результаты невоспроизводимыми. Кроме того, платиновый электрод чрезвычайно чувствителен к кислороду. Уничтожение поляризации, а также необходимость работать при полнейшем отсутствии кислорода заставляют прибегать к весьма сложным конструкциям, недоступным для широкого применения.

Поэтому мы решили отказаться от прямого полярографического определения золота при помощи платинового электрода и обратиться к амперометрическому титрованию посредством вращающегося платинового электрода.

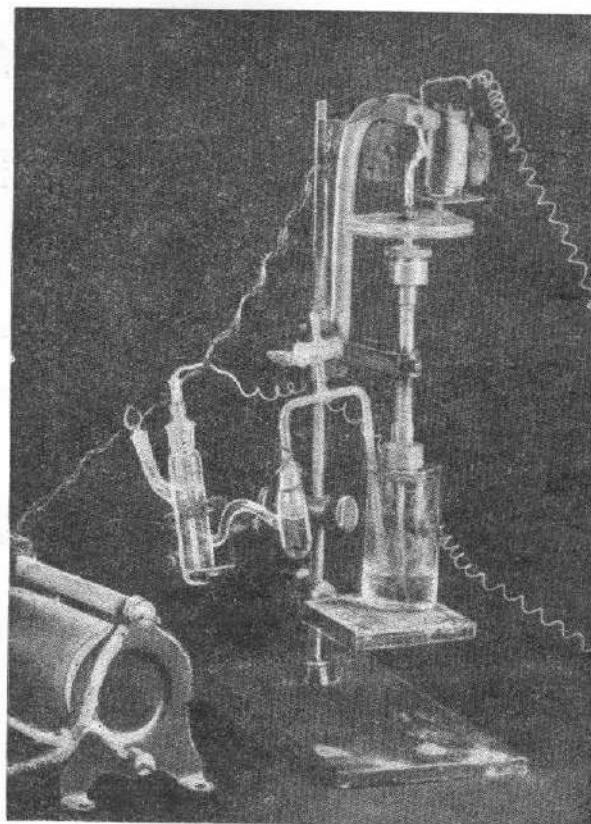
Амперометрическое титрование, особенно с вращающимся электродом, имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с полярографическим методом: не требуется постоянных условий работы, строгого соблю-



Фиг. 4. Полярографическая кривая  $\text{HAuCl}_4$  на вращающемся платиновом электроде.

дения пропорциональности концентрации и высоты волны; присутствие кислорода не оказывает существенного влияния на результаты титрования. Кроме того, титрование может быть осуществлено без полярографа на простой ручной установке с зеркальным гальванометром или миллиамперметром.

Трехвалентное золото, находящееся в растворе в виде  $\text{HAuCl}_4$ , восстанавливается на Pt-вращающемся электроде, образуя вольтамперную кривую с  $E_{1/2} = +0,27\text{ в}$  (относительно н. к. э.). При 0в устанавливается достаточно хорошо выраженный ток насыщения (фиг. 4).



Фиг. 5. Ячейка для титрования при помощи вращающегося платинового электрода.

Большинство реагентов, способных осаждать золото (в виде металла или в виде труднорастворимого соединения), при 0в на платиновом электроде не восстанавливаются. Поэтому можно производить титрование золота при 0в по «уменьшающимся токам».

Настоящая работа является первой попыткой применения амперометрического титрования для определения золота. Титрование проводилось при помощи вращающегося платинового электрода, сконструированного в «Нигризолото», устройство которого просто и вполне доступно. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный элемент (фиг. 5). В качестве реагентов для титрования золота могут быть использованы как осадители, так и восстановители, способные быстро образовывать при

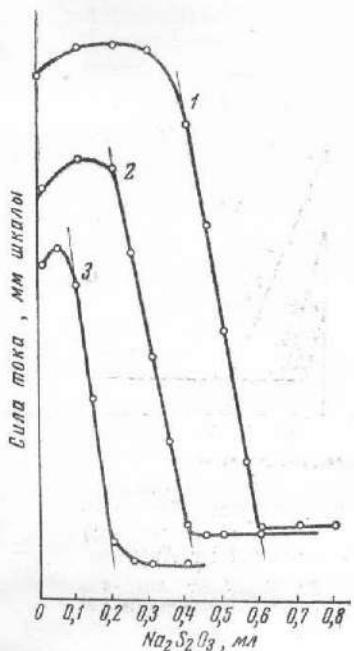
приливании к  $\text{HAuCl}_4$  труднорастворимый осадок. Испытав целый ряд реагентов, мы остановились на тиосульфате патрия и 2-меркаптобензотиазоле.

### А. Титрование тиосульфатом натрия

Титрование раствора  $\text{HAuCl}_4$  тиосульфатом натрия проводилось при 0в (относительно н. к. э.). Объем титруемого раствора составлял 15 мл.

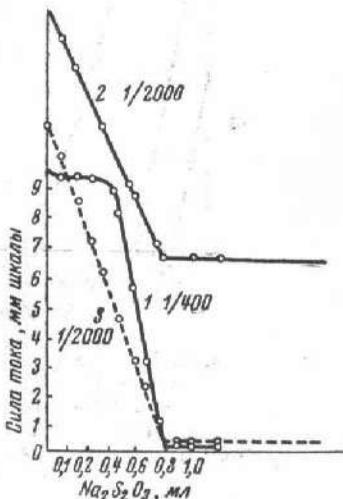
По имеющимся литературным данным, взаимодействие хлорида трехвалентного золота  $\text{HAuCl}_4$  и тиосульфата патрия должно привести к образованию комплексного соединения одновалентного золота с двумя ( $\text{S}_2\text{O}_3$ )<sup>2-</sup>-группами во внутренней сфере. При этом на 1 моль  $\text{HAuCl}_4$  должно расходоваться 4 моля  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . У нас же на 1 моль расходуется  $11/8$  моля.

Очевидно, в наших условиях, т. е. при избытке  $\text{HAuCl}_4$ , образуется другое комплексное соединение, более богатое золотом, или же происходит ряд побочных реакций, усложняющих процесс.



Фиг. 6. Кривые титрования  $\text{HAuCl}_4$  тиосульфатом натрия (чувствительность 1:1000):

1 —  $1,8 \cdot 10^{-4}$  М (0,6 мг Au); 2 —  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М (0,4 мг Au); 3 —  $6 \cdot 10^{-5}$  М (0,2 мг Au).  
1 мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 1 мг Au.



Фиг. 7. Кривые титрования золота тиосульфатом натрия в присутствии железа и  $\text{KHF}_2$ :

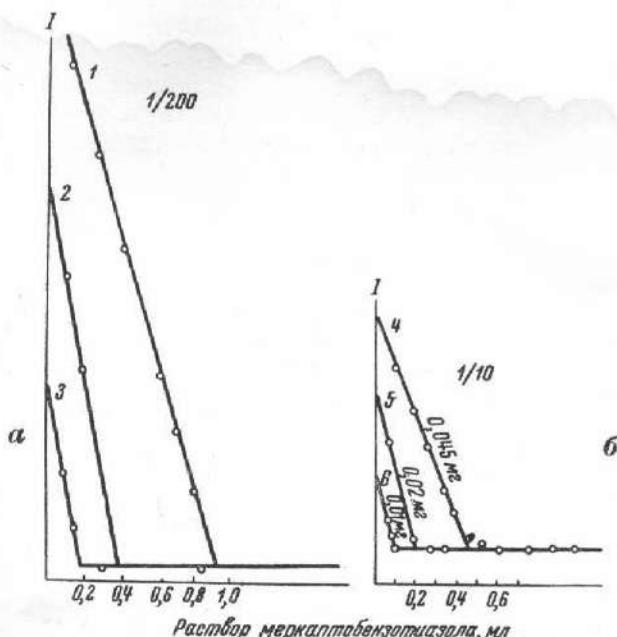
1 — 0,8 мг Au; 2 — 0,8 мг Au + 2,5 мг Fe;  
3 — 0,8 мг Au + 2,5 мг Fe +  $\text{KHF}_2$ .  
1 мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  соответствует 1 мг Au.

Кривые титрования сравнительно больших концентраций золота (порядка  $10^{-3}$  М) имеют не совсем правильный вид. Первые порции тиосульфата вызывают очень незначительное уменьшение силы тока. Вблизи точки эквивалентности ток резко падает и далее достигает постоянного минимального значения (фиг. 6).

Кривые титрования малых количеств золота порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  М (десятые и сотые доли миллиграмма) раствором тиосульфата имеют нормальный вид, т. е. состоят из двух пересекающихся прямых. Остаточный ток очень мал.

Титрованию золота тиосульфатом мешает медь и особенно железо. Однако, если производить титрование золота при  $+0,17$  в (н. к. э.), т. е. при таком потенциале, при котором медь еще не дает диффузионного тока, влияние меди, особенно при малых ее содержаниях, почти уничтожается.

При титровании золота в присутствии железа не только увеличиваются начальный и конечный токи, причем в гораздо большей степени, чем в присутствии меди, но и значительно ухудшается форма кривой титрования. Для уничтожения влияния трехвалентного железа к титруемому раствору добавлялся  $\text{KHF}_2$ . В присутствии бифторида калия влияние железа полностью устраняется, причем избыток  $\text{KHF}_2$  титрованию не мешает.



Фиг. 8. Кривые титрования золота меркаптобензотиазолом (*a* — 1 мл раствора соответствует 1 мг Au); *b* — 1 мл раствора соответствует 0,1 мг Au):

*1* —  $2,7 \cdot 10^{-4}$  М (0,9 мг Au); *2* —  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М (0,4 мг Au); *3* —  $6 \cdot 10^{-5}$  М (0,2 мг Au); *4* —  $1,3 \cdot 10^{-5}$  М (0,045 мг Au); *5* —  $6 \cdot 10^{-6}$  М (0,02 мг Au); *6* —  $3 \cdot 10^{-6}$  М (0,01 мг Au).

Кроме того,  $\text{KHF}_2$  играет роль индифферентного электролита: в его присутствии выравниваются начальные участки кривых титрования, увеличиваются диффузионные токи золота (фиг. 7).

Титрование различных количеств золота, вплоть до 0,08 мг (объем титруемой смеси — 15 мл), в присутствии  $\text{KHF}_2$  при 0,17 в протекает вполне гладко. При титровании более бедных растворов кривые сохраняют правильную форму, однако на 0,01 мг золота расходуется объем примерно в полтора раза больше вычислennого (табл. 1). Поэтому мы решили подобрать другой реагент, пригодный как для титрования сравнительно больших содержаний золота, так и для очень разбавленных растворов. При подыскании подходящего реагента мы обратились к органическим реагентам, так как они способны наиболее полно осаждать как большие, так и малые количества золота.

Испробовав ряд реагентов, как то: гидрохинон, метилвиолет, диметиламинобензилиденроданин, тионалид, меркаптобензотиазол, мы

остановились на последнем. Остальные либо не имеют преимуществ перед тиосульфатом натрия, т. е. дают непадежные результаты ниже  $10^{-5}$  M, либо совсем не пригодны для титрования.

### Б. Титрование меркаптобензоциазолом

Меркаптобензоциазол легко и быстро реагирует с золотом, образуя труднорастворимый осадок. Для титрования применяется спиртовой раствор меркаптобензоциазола. На платиновом электроде меркаптобензоциазол при 0 в не восстанавливается. Кривые титрования при 0 в имеют правильную форму (фиг. 8).

При титровании сравнительно больших количеств золота (выше 0,1 мг) образуется аморфный светло-желтый осадок, при титровании меньших количеств наблюдается лишь опалесценция растворов. При титровании еще более разбавленного раствора золота (0,05—0,01 мг) он остается прозрачным. Тем не менее кривые титрования имеют во всех случаях вполне ясную эквивалентную точку.

Таблица 1

## Амперометрическое титрование золота тиосульфатом натрия

№ п/п	Валто Au, мг	Молярная концентрация	Чувствительность гальванометра	Найдено Au, мг	Абсолютная ошибка, мг
1	2,0	$6 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	1,97	-0,03
2	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	1,01	+0,01
3	0,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	0,805	+0,005
4	0,6	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	0,61	+0,01
5	0,4	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	0,40	0
6	0,2	$6 \cdot 10^{-5}$	1 : 200	0,20	0
7	0,08	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1 : 50	0,081	+0,001
8	0,07	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1 : 50	0,072	+0,002
9	0,06	$1,8 \cdot 10^{-5}$	1 : 50	0,09	+0,03
10	0,04	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1 : 50	0,065	+0,025
11	0,02	$6 \cdot 10^{-6}$	1 : 50	0,033	+0,013
12	0,01	$3 \cdot 10^{-6}$	1 : 50	0,016	+0,006

Титрованию очень мешает медь, так как она образует с меркаптобензоциазолом соединение, аналогичное соединению золота. Это обстоятельство необходимо учитывать при проведении амперометрического титрования золота из цианистых растворов и шламов.

С железом меркаптобензоциазол не реагирует, однако железо, восстанавливаясь при 0 в на Pt-катоде, завышает остаточный ток при титровании золота. В присутствии  $\text{KHF}_2$  токи железа исчезают, а кривые титрования золота приобретают лучшую форму.

Результаты титрования (табл. 2) показали, что меркаптобензоциазол можно применять для определения различных содержаний золота, вплоть до сотых долей миллиграмма.

Таблица 2

Амперометрическое титрование  $\text{HAuCl}_4$  меркаптобензоизотиазолом

№ п/п	Взято Au, мг	Молярная концентрация	Чувствительность гальванометра	Найдено Au, мг	Абсолютная ошибка, мг
1	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	1,09	+0,09
2	0,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	0,76	-0,04
3	0,3	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1 : 200	0,30	0
4	0,4	$9 \cdot 10^{-5}$	1 : 200	0,39	-0,01
5	0,2	$6 \cdot 10^{-5}$	1 : 100	0,21	+0,01
6	0,1	$3 \cdot 10^{-5}$	1 : 50	0,11	+0,01
7	0,075	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1 : 25	0,076	+0,001
8	0,05	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1 : 25	0,05	0
9	0,04	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1 : 25	0,04	0
10	0,02	$6 \cdot 10^{-6}$	1 : 10	0,023	+0,003
11	0,01	$3 \cdot 10^{-6}$	1 : 10	0,009	-0,001

## Полярографическое и амперометрическое определение золота в промышленных продуктах

Полярографический и амперометрический методы использовались нами для определения золота в ряде промышленных продуктов: в цианистых растворах, шламах, корольках.

## A. Полярографическое определение золота в цианистых растворах

В промышленных цианистых растворах золота содержится очень мало: от 0,01 до 10 мг/л (т. е.  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  М). Кроме золота в растворах содержится большое количество посторонних примесей ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), оказывающих вредное влияние на величину диффузионного тока золота.

Для определения золота в цианистых растворах требуется предварительное выделение его из раствора с целью освобождения от посторонних примесей и концентрирования в маленьком объеме, а затем перевод в соответствующее комплексное соединение,  $\text{KAu}(\text{OH})_4$ , и полярографирование. Из известных методов осаждения золота из цианистых растворов [3] мы выбрали восстановление его солями гидразина. Ход анализа сводится к следующим операциям. Точно отмеренный объем цианистого раствора (25—500 мл, в зависимости от содержания золота) кипятится с определенным количеством 10%-ного раствора солянокислого гидразина в течение 20 мин. Выделившийся в результате восстановления осадок отфильтровывается, промывается горячей водой и прокаливается в муфеле. Прокаленный остаток растворяется в царской водке, после чего дважды осторожно упаривается досуха с соляной кислотой. Полученный раствор золотохлористоводородной кислоты переводится в мерную колбу на 10—25 мл. Туда же вводится рассчитанное количество  $\text{KOH}$  (или  $\text{NaOH}$ ) и раствор желатины. Часть раствора отливается в электролизер и после 10-минутного пропускания водорода подвергается полярографированию. Концентрация золота определяется путем сравнения со стандартным раствором.

В осадке, выделенном гидразином, кроме золота может содержаться некоторое количество серебра, меди и железа. Определению золота может мешать только медь, если ее содержание в осадке превышает содержание золота. Для отделения меди высаженный гидразином осадок перед растворением в царской водке обрабатывается  $HNO_3$  (1 : 2), азотокислый раствор отделяется, фильтр с осадком тщательно промывается, сжигается, прокаливается и далее обрабатывается так же, как и при отсутствии меди.

Описанным методом было произведено определение золота в цианистых растворах нескольких руд различного состава. Растворы содержали от 0,03 до 10,1 мг/л золота. Содержание меди менялось от 9 до 300 мг/л. Полученные результаты приведены в табл. 3.

При содержании золота от 10 до 0,5 мг/л абсолютная ошибка определения невелика. Более бедные растворы определяются с меньшей точностью. При анализировании растворов, содержащих сотые доли миллиграммов на 1 л, получаются значительные ошибки.

Таблица 3

## Определение золота в цианистых растворах полярографическим методом

№№	Руда	Взято на анализ мл	Чувствительность гальванометра	Определено пробирным методом	Определено полярографическим методом	Расхождение, мг/л
1	Сульфидная № 1 .	50	1 : 30	4,49	4,60	+0,11
2	То же . . . . .	100	1 : 20	4,49	4,40	-0,09
3	» » . . . . .	50	1 : 20	4,49	4,50	+0,01
4	Сульфидная № 2 .	25	1 : 20	10,10	10,10	0
5	То же . . . . .	50	1 : 30	10,10	10,15	+0,05
6	» » . . . . .	50	1 : 30	10,10	10,00	-0,1
7	Окисленная № 1 .	100	1 : 20	2,40	2,40	0
8	То же . . . . .	100	1 : 10	2,40	2,35	-0,05
9	» » . . . . .	200	1 : 20	2,40	2,37	-0,03
10	Кварцевая № 1 .	100	1 : 20	3,90	3,90	0
11	То же . . . . .	100	1 : 20	3,90	3,90	0
12	Окисленная № 2 .	500	1 : 10	0,60	0,61	+0,01
13	То же . . . . .	500	1 : 10	0,60	0,58	-0,02
14	Окисленная № 3 .	500	1 : 10	0,24	0,23	-0,01
15	Окисленная № 4 .	500	1 : 10	0,12	0,14	+0,02
16	То же . . . . .	500	1 : 5	0,12	0,13	+0,01
17	Окисленная № 5 .	500	1 : 5	0,063	0,066	+0,003
18	Окисленная № 6 .	500	1 : 10	0,032	0,020	-0,018
19	То же . . . . .	500	1 : 10	0,032	0,040	+0,008

Используемые нами полярографы при чувствительности гальванометра 1:5 позволяют определять до 0,01—0,005 мг Au. Тем не менее при анализировании цианистых растворов, содержащих сотые доли мг — до 0,05 мг/л, получаются неточные результаты. Вероятно, из столь разбавленных растворов гидразин не полностью осаждает золото.

Для полного осаждения золота, при необходимости определения сотых или тысячных долей миллиграмма в 1 л, следует попытаться применить другие методы, в частности осаждение с коллекторами или извлечение при помощи анионитов. В настоящем виде полярографический метод может

быть рекомендован для определения золота в цианистых растворах, содержащих не менее 0,05—0,1 мг/л Au.

### Б. Полярографическое определение золота в пробирных карточках

Полярографический метод дает возможность определить до 0,005 мг Au. Благодаря этому он может быть использован для определения золота в пробирных карточках в тех случаях, когда вес их меньше предела чувствительности обычных пробирных весов (0,02 мг).

Для полярографического определения золота карточка растворяется в 1 мл царской водки в тигельке, в котором производилось разваривание серебряного королька. Раствор дважды упаривается с несколькими каплями HCl (1 : 1). Полученный раствор переводится в мерную колбочку на 10, 15 или 25 мл, туда же вводится рассчитанное количество щелочи и желатины. После пятиминутного пропускания водорода раствор полярографируется.

Результаты определения золота в карточках представлены в табл. 4.

Полярографический метод может быть также использован для проверки полноты разварки серебряного королька и отмычки карточки от азотно-кислого серебра.

Таблица 4  
Полярографическое определение золота в пробирных карточках

№ п/п	Чувствительность гальванометра	Найдено Au поляро- графическим методом	
		мг	Взвешено Au
1	1:100	1,00	1,09
2	1:50	0,38	0,36
3	1:25	0,25	0,27
4	1:25	0,17	0,17
5	1:25	0,19	0,22
6	1:25	0,16	0,15
7	1:25	0,13	0,15
8	1:25	0,07	0,06
9	1:25	0,04	Следы
10	1:25	0,02	*

### В. Полярографическое определение золота в шламах

Анализ шламов, как известно, очень ответственен, так как шлам — основная продукция золотоизвлекательных фабрик, отправляемая на электролитные заводы.

Точное определение содержания золота в шламах представляет значительные трудности из-за весьма сложного состава последних. Расхождения в результатах пробирного анализа составляют 2—3 %. Обычно приходится делать много параллельных проб — от 5 до 10. Полярографический метод может контролировать пробирный метод. Он позволит избавиться от такого большого числа параллельных проб и тем самым сэкономить время и реактивы.

Шламы — богатый материал. Поэтому для полярографического определения требуется маленькая навеска — 0,1 г.

Подготовка пробы к полярографированию не требует сложных операций: шлам обрабатывается азотной кислотой (1 : 1) (без хлора) при нагревании в течение 30—40 мин. для растворения всей меди. Нерастворимый остаток тщательно промывается и прокаливается. Прокаленный остаток растворяется в царской водке. После этого для перевода золота в хлорид и удаления нитрозилхлорида производится двукратное упаривание раствора с HCl (1 : 1). Затем раствор переводится в мерную колбу на 100—200 мл, создается необходимый фон, т. е. 2,5 п. по KOH и 0,02% по желатине, и раствор полярографируется.

Следует обратить внимание на возможно более полное отделение меди, так как она восстанавливается при потенциале, близком к потенциальному восстановления золота. Однако опыты показали, что небольшое по сравнению с золотом количество меди очень мало сказывается на результатах, так как получающийся в присутствии меди диффузионный ток значительно меньше суммарного тока золота и меди.

Результаты определения золота в нескольких шламах различного состава приведены в табл. 5.

Для сравнения приводятся данные пробирного анализа. Предлагаемый ход анализа позволяет определять полярографическим методом из одной навески с золотом также медь и цинк, что значительно сокращает время, затрачиваемое на анализ. Медь и цинк определяются из азотокислой вытяжки, причем из раствора обязательно удаляют серебро.

Таблица 5

## Определение золота в шламах полярографическим методом

№ шлама	Определено, %			
	Cu	Zn	Au (пробирным методом)	Au (полярографическим методом)
1	0,52	3,20	11,14, 10,40, 11,54	11,11, 11,27, 11,11
2	1,00	0,30	9,92, 10,02, 9,81	9,87, 10,28, 9,95
3	9,28	22,36	9,96, 9,79, 10,07	9,87, 9,67, 10,28
4	1,43	49,79	7,44, 7,64, 7,47	7,40, 7,40, 7,81

## Г. Амперометрическое определение золота в цианистых растворах и шламах

Амперометрическое титрование применялось для определения золота в шламах и цианистых растворах, т. е. в тех же продуктах, в которых можно применять и полярографический метод.

Подготовка проб к титрованию в случае цианистых растворов сводится к выделению золота из раствора, отделению от меди, растворению его и переводу в  $\text{HAuCl}_4$ .

Подготовка для определения золота в шламах аналогична подготовке при полярографическом определении, т. е. состоит в обработке навески азотной кислотой для отделения меди, затем растворении в царской водке, переведении в хлорид и титровании.

Результаты амперометрического определения золота в цианистых растворах и шламах, приведенные в табл. 6 и 7, свидетельствуют о достаточной точности метода.

Сравнивая оба метода — полярографический и амперометрический, следует отметить ряд преимуществ последнего. Амперометрический метод

Таблица 6

Определение золота в цианистых растворах титрованием  
тиосульфатом натрия и меркаптобензотиазолом

№№	Руда	Объем анализируемого раствора, мл	Титрующий реагент	Определено Au пробирн., мг/л	Найдено Au ампером., мг/л	Расходование, мг/л
1	Сульфидная № 1 .	250	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	1,96	+0,06
2	Кварц-сульфидная № 2 . . . . .	500	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,37	+0,03
3	Кварцевая № 3 . . .	50	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,85	21,40	-0,45
4	Оксисленная № 4 . . .	100	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub> *	2,10	1,99	-0,11
5	Кварц-сульфидная № 5 . . . . .	500	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	0,35	0,38	+0,08
6	Кварцевая № 6 . . .	50	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	9,95	10,00	+0,05
7	То же . . . . .	100	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	4,76	4,83	+0,07
8	" " . . . . .	500	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	0,95	0,92	-0,03
9	" " . . . . .	500	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	0,47	0,44	-0,03
10	" " . . . . .	500	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	0,23	0,24	+0,01
11	" " . . . . .	500	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	0,09	0,07	-0,02

\* Меркаптобензотиазол.

Таблица 7

Определение золота в шламах амперометрическим титрованием

№ шлама	Определено Au, %		
	пробирным методом	амперометрически (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	амперометрически (2-меркаптобенз.)
1	11,14; 11,54	11,05; 11,20	11,12; 11,6
2	9,94; 10,02	10,06	10,06; 10,03
3	9,96; 10,07	10,04; 10,05	10,05; 10,07
4	7,44; 7,47	7,62; 7,80	7,68; 7,72

отличается большей доступностью ввиду отсутствия надобности в приборе — поляографе. Метод не требует точного соблюдения условий работы, приготовления серии стандартных растворов, вытеснения из растворов кислорода, он занимает меньше времени. Однако для определения малых содержаний золота — сотых и тысячных долей миллиграмма — полярографический метод дает более точные результаты.

### ВЫВОДЫ

1. Наилучшим фоном для полярографического определения золота является 2,5 н. раствор KOH(NaOH), содержащий 0,02% желатины. В этом фоне получается волна при — 0,9 в. Пропорциональность высоты волны и концентрации сохраняется в широком интервале концентраций.

2. Золото может быть определено амперометрическим титрованием с врачающимся платиновым электродом. В качестве титрующих реагентов

рекомендуются тиосульфат натрия [(для определения выше 0,1 мг Au ( $5 \cdot 10^{-5}$  M)] и меркаштобензотиазол [(для определения любых содержаний Au выше 0,01 мг ( $5 \cdot 10^{-6}$  M))]

3. Полярографический и амперометрический методы применялись для определения золота в шламах, цианистых растворах и пробирных корольках.

Поступило в редакцию  
26 ноября 1954 г.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Negman. Coll. Czech. Chem. Comm., 1934, 6, 37.
2. F. Linhart. Chem. Listy, 1951, 44, 153.
3. Э. Бэгби. Пробирное искусство. М., ОНТИ, 1937.