

УДК 543.054:543.621:544.351
DOI 10.26456/vtchem2024.4.13

КАЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

А.В. Старовойтов, А.И. Пичугина, В.Ю. Долуда

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В работе проведена качественная оценка прочности гетеролигандных комплексов золота относительно гомолигандных комплексов золота, которые образованы теми же лигандообразующими соединениями. Показана принципиальная возможность осуществления такой оценки путем измерения величины потенциала золотого электрода в растворах парных разнородных лигандообразующих реагентов. Сопоставление экспериментальных сведений с литературными данными показало их согласованность, что подтверждает достоверность полученных результатов. Для исследования кинетики растворения золота предложены перспективные смешаннолигандные составы, которые вероятно будут отличаться повышенной скоростью растворения металла из-за высокой прочности образующихся в этих растворах гетеролигандных комплексов.

Ключевые слова: золото, гетеролигандные комплексы, кинетика растворения, синергетический эффект.

Извлечение золота из природного сырья и технологических отходов довольно часто осуществляют гидрометаллургическими методами, из которых главное место, несомненно, занимает цианирование. Основным недостатком цианидной технологии является высокая токсичность. Поиск эффективных безцианидных составов выявил ряд альтернативных реагентов для растворения золота, но, на данный момент, ни один из них не способен полноценно конкурировать с цианидами. Однако, известно, что если в процессе растворения металла возможно образование гетеролигандных комплексов, которые отличаются более высокой прочностью относительно соответствующих гомолигандных комплексов, то растворение характеризуется синергетическим увеличением скорости растворения [1-3]. К сожалению, информация о гетеролигандных комплексах золота и их прочности сильно ограничена.

Цель данной работы заключается в том, чтобы предложить максимально простой способ качественной оценки относительной прочности гетеролигандных комплексов золота, который позволит с минимальными трудозатратами просканировать широкий перечень водных растворов парных разнородных комплексобразующих

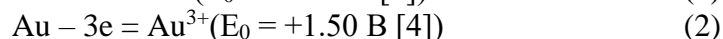
реагентов на предмет перспективности данного конкретного состава для кинетических исследований процессов растворения золота.

1. Методика эксперимента

Оценка прочности гетеролигандных комплексов золота осуществлялась потенциометрически. Потенциал золотого электрода измерен на многофункциональном иономере И-160 МИ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Диаметр индикаторного золотого электрода – 8 мм. Суммарная концентрация лигандообразующих веществ (индивидуального лиганда или смеси) во всех растворах составляла 0,25 М. Перемешивание раствора осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Измерения реализованы согласно принципу максимального упрощения (минимизации трудозатрат): в водных растворах присутствуют только лигандообразующие вещества (т.е. естественная рН среды); отсутствует термостатирование и удаление растворенного кислорода продувкой инертным газом.

2. Результаты и их обсуждение

Золото – благородный металл. Окислительный потенциал золота в водных растворах высок:



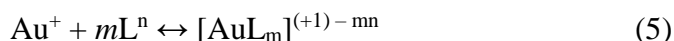
и требуется чрезвычайно большие затраты энергии чтобы перевести его в состояние простого иона. Не удается это сделать даже при добавлении очень сильных окислителей. Однако, как следует из уравнения Нернста, потенциал металла в растворе его соли зависит от активности ионов этого металла:

$$\varphi = \varphi_0 + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (3)$$

где φ – потенциал металла в растворе его соли, В; φ_0 – стандартный потенциал металла, В; R – газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; T – температура, К; n – число электронов, принимающих участие в реакции; F – число Фарадея, $F = 96500 \text{ Кл/моль}$; $a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность катионов металла в растворе. Например, для золота, используя выражение (1), подставив постоянные и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\varphi = 1.68 + 0.059 \cdot \lg a_{\text{Au}^+} \quad (4)$$

Полученное уравнение показывает, что потенциал окисления золота снижается при уменьшении активности ионов Au^+ в растворе. Это обстоятельство и лежит в основе процесса растворения золота в растворах, содержащих лиандообразующие соединения. Если ионы Au^+ образуют с лиандообразующими реагентами L (которые представляют собой ионы или молекулы) достаточно прочные комплексы, то равновесие при взаимодействии



сильно сдвинуто вправо, т.е. происходит связывание ионов Au^+ в виде комплексных соединений. Благодаря комплексообразованию уменьшается активность ионов Au^+ и, как следует из уравнения (4), снижается окислительный потенциал золота. Чем выше прочность образуемого комплекса золота, тем более значимо снижение потенциала окисления металла (т.е. тем отрицательнее потенциал золотого электрода).

Влияние состава водного раствора на значение потенциала золотого электрода представлено в таблице 1. В ячейках, идущих по диагонали (более толстые границы) представлены потенциалы золотого электрода в растворах индивидуальных лигандов. Надпись «ок-ние» показывает растворы, где стабильное значение электродного потенциала не устанавливается из-за реакции окисления малостабильного лигандаобразующего соединения молекулярным йодом, который, в свою очередь, образуется из-за взаимодействия ионов йода с растворенным кислородом воздуха.

Таблица 1

Потенциалы золотого электрода (мВ) в различных составах лигандаобразующих реагентов относительно насыщенного хлорсеребряного электрода

$L_1 = 0,125$ М $L_2 = 0,125$ М	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SCN^-	SO_3^{2-}	глицин	таурин	NH_3	I^-
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	-189,3	–	–	–	–	–	–	–
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-238,2	-87,7	–	–	–	–	–	–
SCN^-	-138,3	-86,4	42,8	–	–	–	–	–
SO_3^{2-}	-240,9	-151,6	-107,7	-94,2	–	–	–	–
глицин	-128,2	-10,9	30,2	-116,3	27,0	–	–	–
таурин	-144,3	-70,6	-33,9	-120,9	-85,3	-77,5	–	–
NH_3	–	-166,4	–	-159,3	-89,5	-80,2	-180,8	–
I^-	ок-ние	ок-ние	61,6	ок-ние	88,1	91,2	–	69,2

Находящиеся в таблице 1 значения представляют собой «формальные» потенциалы. Формальный потенциал – это условная

величина, полученная в определенных условиях, которые отличаются от обычных стандартных условий. Формальные потенциалы отличаются от стандартных потенциалов по двум причинам: из-за неравных единицы коэффициентов активности и из-за «посторонних химических реакций». К посторонним химическим реакциям, например, относится процесс восстановления растворенного в электролите кислорода. Помимо кислорода нежелательно присутствие в растворе в заметных количествах каких-либо других окисляющихся или восстанавливающихся примесей. Такие примеси или продукты их превращений, а также непосредственно не вступающие в электрохимические реакции «инертные» примеси, адсорбируясь на электроде, могут сильно снижать ток обмена потенциалопределяющей реакции. В нашем случае с целью минимизации трудозатрат при организации эксперимента прилагались ограниченные усилия для предотвращения побочных процессов: растворенный кислород воздуха из раствора не удаляли; применяемые реактивы не подвергались дополнительной очистке (использованы реактивы категории «ч» и «ч.д.а»); растворы приготовлены на основе дистиллированной воды (не бидистиллят, который рекомендован для точных исследований); не учитывалось влияние диффузионного потенциала. Однако, не смотря на такой «беспечный» подход к организации эксперимента негативные эффекты от присутствия посторонних компонентов можно свести к минимуму. Известно, что величина электродного потенциала определяется процессами, которые на поверхности металла протекают наиболее легко. Т.е. необходимо увеличить ток обмена исследуемой реакции, чтобы он как можно значительнее превышал ток обмена всех побочных процессов. Иными словами, чем больше ток обмена потенциалопределяющей реакции, в частности, чем выше концентрация участвующих в ней веществ, тем менее жесткие требования предъявляются к чистоте растворов, а также к предобработке поверхности электродов. Используются довольно высокие концентрации лигандообразующих реагентов ($L_1 + L_2 = 0.25 \text{ M}$) и индикаторный золотой электрод с большой площадью рабочей поверхности (диаметр – 8 мм.).

В таблице 2 представлены выводы об относительной прочности гетеролигандных комплексов золота и проведено сопоставление сделанных выводов с независимыми литературными источниками.

Вывод о более высокой прочности гетеролигандных комплексов золота по сравнению с соответствующими гомолигандными комплексами делается, если потенциал для смеси более отрицателен, чем наиболее отрицательный из двух потенциалов, которые относятся к соответствующим индивидуальным лигандам ($U_{\text{смесь}} < U_{\text{мин.инд.}}$). Смешаннолигандные составы представлены в порядке возрастания разности между их электродным потенциалом в смеси и наиболее

отрицательным электродным потенциалом, который выбран из пары соответствующих индивидуальных растворителей ($\Delta U = U_{\text{смесь}} - U_{\text{мин.инд.}}$).

Таблица 2
Относительная прочность гетеролигандных комплексов золота и сопоставление экспериментально полученных результатов с литературными данными

	Смешанно лигандный состав	ΔU , мВ	Экспериментальные результаты согласуются с литературными данными	
			о прочности гетеролигандных комплексов	о кинетике растворения
Составы, в которых гетеролигандные комплексы золота прочнее гомолигандных	$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	-57,4	да [5]	
	$SC(NH_2)_2 + SO_3^{2-}$	-51,6	вероятно да [8]	да [6]
	$SC(NH_2)_2 + S_2O_3^{2-}$	-48,9	–	да [7]
	таурин + SO_3^{2-}	-26,7	–	–
	глицин + SO_3^{2-}	-22,1	–	–
	$SCN^- + SO_3^{2-}$	-13,5	–	–
	глицин + таурин	-7,58	–	вероятно да [16, 17]
Составы, в которых гетеролигандные комплексы золота либо не образуются, либо имеют прочность ниже чем	$S_2O_3^{2-} + SCN^-$	1,3		да [9]
	$SCN^- +$ глицин	3,2	–	да [13]
	$S_2O_3^{2-} + NH_3$	14,4	да [10]	–
	$S_2O_3^{2-} +$ таурин	17,1	–	–
	$SCN^- + I^-$	18,8	да [15]	да [14]
	$SO_3^{2-} + NH_3$	21,5	–	–
	$SCN^- +$ таурин	43,6	–	–

SC(NH ₂) ₂ + таурин	45,0	–	–
SC(NH ₂) ₂ + SCN ⁻	51,0	–	да [11, 12]
SC(NH ₂) ₂ + глицин	61,1	–	–
глицин + I ⁻	61,1	–	–
S ₂ O ₃ ²⁻ + глицин	76,8	–	–
глицин + NH ₃	91,3	–	–
таурин + NH ₃	100,6	–	–
таурин + I ⁻	168,7	–	–

Из таблицы 2 видно, что меньше трети проанализированных смешаннолигандных составов характеризуются образованием более прочных, чем гомолигандные, гетеролигандных комплексов золота.

Для проверки достоверности и адекватности выводов о прочности гетеролигандных комплексов золота, сделанных на основании анализа экспериментальных данных, проведено сопоставление этих выводов с литературными источниками. В них содержатся как прямые сведения о прочности гетеролигандных комплексов, так и косвенная оценка прочности через кинетику растворения золота смешаннолигандными составами. Хотя сопоставление с литературными данными удалось осуществить менее чем для половины изученных составов, имеющиеся данные полностью согласуются с выводами, сделанными на основе потенциалов золотого электрода, полученных в ходе эксперимента. Это означает, что предложенный упрощенный способ потенциометрической оценки относительной прочности гетеролигандных комплексов золота обладает приемлемой точностью.

Заключение

Показана принципиальная возможность осуществления качественной оценки относительной прочности гетеролигандных комплексов золота, путем измерения величины потенциала золотого электрода в растворах парных разнородных лигантообразующих реагентов. Это делает возможным предложить максимально простой способ, который позволит с минимальными трудозатратами просканировать широкий перечень водных растворов парных разнородных комплексообразующих реагентов на предмет перспективности данного конкретного состава для кинетических

исследований процессов растворения золота. Отмечена полезность удаления растворенного кислорода продувкой инертным газом для повышения качества получаемых экспериментальных данных. Показано, что наиболее значимое повышение прочности гетеролигандных комплексов золота относительно соответствующих гомолигандных комплексов отмечено для составов $S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$, $SC(NH_2)_2 + SO_3^{2-}$ и $SC(NH_2)_2 + S_2O_3^{2-}$. Проведенное нами исследование кинетики растворения золота перспективным смешаннолигандным составом $SC(NH_2)_2 + S_2O_3^{2-}$ [7] показало наличие синергетического увеличения скорости растворения металла, которое более чем в 30 раз превысило ожидаемое значение.

Список литературы

1. Чурсанов Ю.В. Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат–тиомочевина и тиоцианат–тиосульфат / Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, С.Л. Горцевич // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1–3.
2. Поташников Ю.М. Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов / Ю.М. Поташников, Ю.В. Чурсанов, С.Л. Горцевич // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1593–1596.
3. Marco D. Formation and thermodynamic properties of Ag(I) complexes with $S_2O_3^{2-}$, SCN_2H_4 and SCN^- as ligands / D. Marco, A. Bellomo, A. DeRobertis // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. V. 42. N 4. P. 599–609.
4. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. М.: Наука, 1973. 264 с.
5. Perera W.N. Interaction of gold(I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems / W.N. Perera, G. Senanayake, M.J. Nicol // Inorganica Chimica Acta. 2005. V. 358. P. 2183–2190.
6. Шевцова О.Н. Микрогравиметрическое исследование процесса растворения золота в щелочных сульфитно–тиокарбамидных электролитах / О.Н. Шевцова, А.Г. Зелинский, Р.Ю. Бек // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 7. С. 878–883.
7. Старовойтов А.В. Кинетика растворения золота в водной системе тиомочевина–тиосульфат с окислителем Fe(III)ЭДТА / А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 12. С. 94–100.
8. Миронов И.В. О равновесиях с участием комплексов золота(I) в сульфитно–тиокарбамидных средах. И.В. Миронов, Д.Б. Кальный, В.В. Коковкин // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1603–1608.
9. Старовойтов А.В. Кинетика растворения золота в смешанных тиосульфат–тиоцианатных растворах / А.В. Старовойтов, Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцик // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 4. С. 94–101.

10. Perera W.N. The ammine, thiosulfato, and mixed ammine/thiosulfato complexes of silver(I) and gold(I) / W.N. Perera, G. Senanayake // *Inorganic Chemistry*. 2004. V. 43. P. 3048–3056.
11. Yang X. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold / X. Yang, M.S. Moats, J.D. Miller, X. Wang, X. Shi, H. Xu // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 106. P. 58–63.
12. Li J. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: The leaching kinetics / J. Li, M.S. Safarzadeh, M.S. Moats, J.D. Miller, K.M. LeVier, M. Dietrich, R.Y. Wan // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 113–114. P. 10–18.
13. Hao W. The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold / W. Hao, Ya. Feng, W. Huang, L. Haoran, Sh. Liao // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 185. P. 111–116.
14. Barbosa-Filho O. Iodide-thiocyanate leaching system for gold / O. Barbosa-Filho, J. Monhemius // *Hydrometallurgy*. 1994. P. 425–440.
15. Цвелодуб Л.Д. Устойчивость однородных и смешанных комплексов золота(I) с рядом ацидолигандов и тиомочевинной в водном растворе / Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Новосибирск, 1987. 233 с.
16. Eksteen J.J. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type / J.J. Eksteen, E.A. Oraby // *Minerals Engineering*. 2015. V. 70. P. 36–42.
17. Минеев Г.Г. Биометаллургические процессы извлечения золота из нестандартного сырья. Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2011. №1. С. 96–101.

Об авторах:

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – старший преподаватель кафедры «Химия и технология полимеров» ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: AVStarovoytov7@yandex.ru

ПИЧУГИНА Анна Игоревна – к.х.н., доцент кафедры «Химия и технология полимеров» ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – д.х.н., профессор кафедры «Химия и технология полимеров» ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: doludav@yandex.ru

QUALITATIVE ASSESSMENT OF THE RELATIVE STRENGTH OF HETEROLIGAND GOLD COMPLEXES

A.V. Starovoytov, A.I. Pichugina, V.Yu. Doluda

Tver State Technical University, Tver

A qualitative assessment of the strength of heteroligand gold complexes relative to homoligand gold complexes formed by the same ligand-forming compounds is carried out. The fundamental possibility of implementing such an assessment by measuring the value of the gold electrode potential in solutions of paired heterogeneous ligand-forming reagents is shown. Comparison of experimental data with literature data showed their consistency, which confirms the reliability of the results obtained. Promising mixed-ligand compositions are proposed for studying the kinetics of gold dissolution, which are likely to be characterized by a significant rate of metal dissolution due to the high strength of the heteroligand complexes formed in these solutions.

Keywords: *gold, heteroligand complexes, dissolution kinetics, synergistic effect.*

Дата поступления в редакцию: 26.11.2024.
Дата принятия в печать: 02.12.2024.