

Keywords: silver, analytical chemistry, imidazole, fluorimetry method, fluorescence spectra, dissolution kinetics, complexation, multi-ligand complexes.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

GORTSEVICH Svetlana Leonidovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: svetagor_70@mail.ru

SOBOLEV Alexander Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Associate Professor of the Department of Chemistry, Tver State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, 4, Sovetskaya Str., 170000, Tver. E-mail: also@live.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: idpo-chem-pichugina@bk.ru

YESAULENKO Maria Alexandrovna – Undergraduate student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia; Chemistry Teacher, Tver Suворov Military College of the Ministry of Defense of the Russian Federation, 3, Igor Batalov's Str., Tver, 170009, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Gortsevich S.L., Sobolev A.E., Pichugina A.I., Yesaulenko M.A. Investigation of the oxidative dissolution of silver by the fluorimetric method in the formation of multi-ligand complexes with imidazole // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 78–84.

УДК 544.773.2

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА ПО ВЕЛИЧИНЕ ПОТЕНЦИАЛА ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

А.В. Старовойтов, С.Л. Горцевич, А.Е. Соболев, В.Ю. Долуда
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Старовойтов А.В., Горцевич С.Л.,
Соболев А.Е., Долуда В.Ю., 2024

Аннотация. Проведена качественная оценка прочности гетеролигандных комплексов золота относительно гомолигандных, 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.

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

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-3-84-89

ВВЕДЕНИЕ

Извлечение золота из природного сырья и технологических отходов довольно часто осуществляют гидрометаллургическими методами, среди которых главное место занимает цианирование. Основным недостатком цианидной технологии является высокая токсичность. Поиск эффективных бесцианидных составов выявил ряд альтернативных реагентов для растворения золота, но на данный момент ни один из них не способен полноценно конкурировать с цианидами. Тем не менее известно, что если в процессе растворения металла возможно образование гетеролигандных комплексов, которые отличаются более высокой прочностью относительно соответствующих гомолигандных, то растворение характеризуется синергетическим увеличением скорости [1, 2]. К сожалению, информация о гетеролигандных комплексах золота и их прочности сильно ограничена.

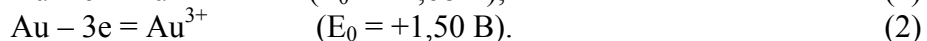
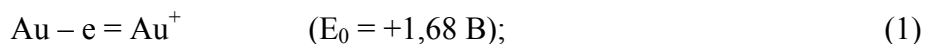
Цель настоящей работы заключается в том, чтобы предложить максимально простой способ качественной оценки относительной прочности гетеролигандных комплексов золота, который позволит с минимальными трудозатратами изучить широкий перечень водных растворов парных разнородных комплексообразующих реагентов на предмет перспективности использования конкретного состава для кинетических исследований процессов растворения золота.

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Оценка прочности гетеролигандных комплексов золота осуществлялась потенциометрически. Потенциал золотого электрода измерен на многофункциональном иономере И-160МИ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Диаметр золотого электрода – 10 мм. Суммарная концентрация лигандообразующих веществ (индивидуального лиганда или смеси) во всех растворах составляла 0,25 М. Измерения проведены согласно концепции максимального упрощения (минимизации трудозатрат): в водных растворах присутствуют только лигандообразующие вещества (т.е. естественный рН среды); отсутствуют термостатирование и удаление растворенного кислорода путем продувки инертным газом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

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



Требуются чрезвычайно большие затраты энергии, чтобы перевести данный металл в состояние простого иона. Не удастся 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:

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

где φ – потенциал металла в растворе его соли, В; φ_0 – стандартный потенциал металла, В; R – газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж / (моль · К); T – температура, К; n – число электронов,

принимающих участие в реакции; F – число Фарадея, $F = 96\,500$ Кл/моль; a_{Me}^{n+} – активность катионов металла в растворе. Например, для золота, используя выражение (1), подставляя постоянные и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим

$$\varphi = 1,68 + 0,059 \cdot \lg a_{Au}^{+}. \quad (4)$$

Данное 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 лигандообразующие соединения. Если ионы Au^{+} образуют с лигандообразующими 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 показано в таблице. В ячейках, идущих по диагонали (с более толстыми границами), представлены потенциалы золотого электрода в растворах индивидуальных лигандов. Надписью «Окисление» отмечены растворы, где стабильное значение электродного потенциала не устанавливается из-за реакции окисления малостабильного лигандообразующего соединения молекулярным йодом, который, в свою очередь, образуется из-за взаимодействия ионов йода с растворенным кислородом воздуха.

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

$L_1 = 0,125M$ $L_2 = 0,125M$	$SC(NH_2)_2$	$S_2O_3^{2-}$	SCN^{-}	SO_3^{2-}	Глицин	Таурин	NH_3	Γ
$SC(NH_2)_2$	-189,3	-238,2	-138,3	-240,9	-128,2	-144,3	–	Окисление
$S_2O_3^{2-}$	–	-87,7	-86,4	-151,6	-10,9	-70,6	-166,4	Окисление
SCN^{-}	–	–	42,8	-107,7	30,2	-33,9	–	61,6
SO_3^{2-}	–	–	–	-94,2	-116,3	-120,9	-159,3	Окисление
Глицин	–	–	–	–	27,0	-85,3	-89,5	88,1
Таурин	–	–	–	–	–	-77,5	-80,2	91,2
NH_3	–	–	–	–	–	–	-180,8	–
Γ	–	–	–	–	–	–	–	69,2

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 ($\Delta U = U_{\text{смеси}} - U_{\text{инд}}$). Среди множества изученных смешаннолигандных составов снижение потенциала золотого электрода в присутствии одновременно двух различных лигандов ярко проявилось только в трех растворах: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ ($\Delta U = -57,4$ мВ), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{SO}_3^{2-}$ ($\Delta U = -51,64$ мВ) и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($\Delta U = -48,9$ мВ). Следовательно, в них образуются гетеролигандные комплексы золота, которые прочнее соответствующих гомолигандных.

Необходимо отметить, что к значениям потенциалов нужно относиться скептически, так как в угоду минимизации трудозатрат при организации эксперимента многим важным аспектам не было уделено должного внимания (например, удалению растворенного кислорода воздуха для ограничения влияния окислительно-восстановительной реакции с ним на потенциал золотого электрода; подтверждению обратимости реакции (5), а также ряду других, менее значимых деталей). Для проверки достоверности и адекватности выводов о прочности гетеролигандных комплексов золота, сделанных на основании анализа экспериментальных данных, было проведено сопоставление данных выводов с литературными источниками. В последних содержатся как непосредственные сведения о прочности гетеролигандных комплексов, так и косвенная оценка прочности через кинетику растворения золота. В статье [3] сообщается, что при одновременном присутствии в растворе тиосульфат- и сульфит-ионов (системы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$) образуются смешаннолигандные комплексы золота, которые прочнее гомолигандных (тиосульфитного или сульфитного). Статья [4] посвящена изучению процесса электрохимического растворения золота в щелочных тиомочевинных и сульфитных средах. В ней показано, что в растворах индивидуальных реагентов (только в тиомочевинной или только в сульфитной среде) растворения золота не происходит, но добавление даже небольшого количества второго лигандообразующего компонента приводит к активному растворению металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление с независимыми источниками подтверждает выводы о прочности гетеролигандных комплексов золота. Следовательно, предложенный упрощенный способ потенциометрической оценки прочности гетеролигандных комплексов золота обладает приемлемой степенью достоверности получаемых результатов. Проведенное нами исследование кинетики растворения золота перспективным смешаннолигандным составом $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [5] показало наличие синергетического увеличения скорости растворения металла, которое более чем в 30 раз превысило ожидаемое значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат-тиомочевина и тиоцианат-тиосульфат // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 1. С. 228–230.
2. De Marco D., Bellomo A., De Robertis A. Formation and Thermodynamic Properties of Ag(I) Complexes with $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN_2H_4 and SCN^- as Ligands // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1980. V. 42. No. 4. P. 599–609.
3. Perera W.N., Senanayake G., Nicol M.J. Interaction of Gold(I) with Thiosulfate-sulfite Mixed Ligand Systems // *Inorganica Chimica Acta*. 2005. V. 358. P. 2183–2190.

4. Шевцова О.Н., Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Микрогравиметрическое исследование процесса растворения золота в щелочных сульфитно-тиокарбамидных электролитах // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 7. С. 878–883.
5. Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцки В.И. Кинетика растворения золота в водной системе тиомочевина-тиосульфат с окислителем Fe(III) ЭДТА // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2018. Т. 61. № 12. С. 94–100.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – старший преподаватель кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

ГОРЦЕВИЧ Светлана Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: svetagor_70@mail.ru

СОБОЛЕВ Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: also@live.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Старовойтов А.В., Горцевич С.Л., Соболев А.Е., Долуда В.Ю. Оценка прочности гетеролигандных комплексов золота по величине потенциала золотого электрода // *Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии»*. 2024. № 3 (23). С. 84–89.

ASSESSMENT OF THE STRENGTH OF HETEROLIGAND GOLD COMPLEXES BY THE POTENTIAL OF THE GOLD ELECTRODE

A.V. Starovoitov, S.L. Gortsevich, A.E. Sobolev, V.Yu. Doluda
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. 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.

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

STAROVOITOV Anatoly Vladimirovich – Senior Lecturer of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: avstarovoytov7@yandex.ru

GORTSEVICH Svetlana Leonidovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: svetagor_70@mail.ru

SOBOLEV Alexander Evgenievich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: also@live.ru

DOLUDA Valentin Yuryevich – Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Starovoitov A.V., Gortsevich S.L., Sobolev A.E., Doluda V.Yu. Assessment of the strength of heteroligand gold complexes by the potential of the gold electrode // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 3 (23), pp. 84–89.

УДК 544.773.2**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕН**

*Г.А. Туманов, А.В. Старовойтов, Е.И. Лагусева,
К.В. Чалов, А.И. Пичугина, В.Ю. Долуда*

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Туманов Г.А., Старовойтов А.В., Лагусева Е.И.,
Чалов К.В., Пичугина А.И., Долуда В.Ю., 2024

Аннотация. В статье рассмотрена возможность определения стойкости пены пенообразующих растворов в лабораторных условиях с целью приведения получаемых результатов в соответствие с данными, установленными по ГОСТ Р 50588-93. Время оседания половины столба пены измерялось с использованием установки, состоящей из цилиндра с нижней подачей воздуха и секундомера. В мерный цилиндр вносилась порция пенообразователя, после чего продувался воздух до образования устойчивого столба пены. Увеличение времени обработки пенообразующего раствора до 5 мин способствовало увеличению времени оседания пены до 460 с. При дальнейшем увеличении времени обработки пенообразователя воздухом до 10 мин наблюдался сдвиг максимума времени осаждения 50 % столба пены до расхода воздуха в 150 мл/мин. Оптимальное время обработки пенообразующего раствора составляло 10 мин при расходе воздуха 150 мл/мин. Сделан вывод, что при объеме пенообразователя от 30 до 60 мл полученные значения