

УДК 541.49.127 : 546.59

Л.Ф. Козин, А.К. Богданова, Н.Ф. Захарченко

ВЛИЯНИЕ ТИОЦИОНАТА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ С ОКИСЛИТЕЛЕМ

Исследовано влияние тиоцианата (ТЦА) на скорость коррозионного растворения золота в растворах тиокарбамида (ТКА) методом гравиметрии и вращающегося дискового электрода в присутствии окислителя — сернокислого железа(III). Установлено ингибирующее воздействие во времени на скорость растворения металлического золота из-за блокирования его положительно заряженной поверхности адсорбционной пленкой из продуктов диссоциации ТЦА и распада ТКА (S^{*} , HS^- , SCN^- , CN^- и др.), образующих слабо растворимые соединения с Au(I) — AuS, HAuS, AuSCN, AuCN. Количественно состав адсорбционной пленки исследован методом электронной Оже-спектроскопии. По стандартным электродным потенциалам рассчитаны константы равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах ТКА и ТЦА. Из температурной зависимости скорости растворения металлического золота определена эффективная энергия активации, равная 81.55 кДж/моль, свидетельствующая о кинетическом ограничении скорости растворения золота в исследуемом электролите на основе ТКА, ТЦА и окислителя Fe(III).

ВВЕДЕНИЕ. В условиях мирового финансово-экономического кризиса рыночная стоимость золота, серебра и платиноидов непрерывно растет и, например, для золота в январе 2010 года достигла 1500 долларов США за унцию [1]. Рост стоимости золота сопровождается снижением золотодобычи в мире [2]. Еще в 1980 году автор работы [3] отмечал, что мировых запасов золота хватит лишь на 50—100 лет.

Наиболее распространенными растворителями золота, применяемыми в технологических схемах извлечения золота, являются щелочные растворы цианидов [4, 5]. Однако цианидные растворы высокотоксичны и наносят существенный вред экологии, рассеиваясь, попадают в природные воды и создают экологические проблемы, охватывающие целые регионы [6, 7]. Нами было показано [8—12], что в качестве экологически чистых растворителей золота и серебра могут использоваться растворы тиокарбамида и тиосемикарбазида в присутствии окислителей $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, а также комплексобразователей — бромидов, хлоридов, роданидов и др. Цель данной работы — изучение закономерности растворения золота в бинарном растворе тиокарбамида и тиоцианата в присутствии окислителя $Fe_2(SO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Коррозию золота изучали в свежеприготовленных растворах, используя реактивы квалификации х.ч.: тиоцианат калия, тиокарбамид, сернокислое желе-

зо(III) и бидистиллированную воду, а в качестве корректирующих агентов среды до величины pH 1.0 ± 0.1 — серную кислоту и гидроксид калия той же квалификации.

Исследуемый металл был представлен в виде золотого (99.999 %) вращающегося электрода, скорость вращения которого составляла 575 об/мин, что позволяло создавать постоянные гидродинамические условия проведения процесса.

Исследования проводили в герметичной термостатированной ячейке объемом 60 см^3 с гидрозатвором. Термостатирование осуществляли при помощи термостата U-8, с точностью $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Объем исследуемого раствора в ячейке был постоянным и составлял 40 см^3 . Раствор предварительно деаэрировали, пропуская через него в ячейке поток высококачественного аргона в течение 20 мин. Кинетические кривые растворения золота $\Delta P/S$ — τ (где P — изменение массы образца золота, мг; S — геометрическая поверхность образца золота, равная 1.0 см^2 ; τ — время, мин) строили по данным о количестве перешедшего в раствор золота за определенный отрезок времени. Количество растворенного золота определяли атомно-абсорбционным или гравиметрическим методом.

Адсорбционные слои, образующиеся на поверхности золота, анализировали методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на приборе JAMP-10S фирмы Jeol, Япония.

На рис. 1 показано влияние концентраций тио-

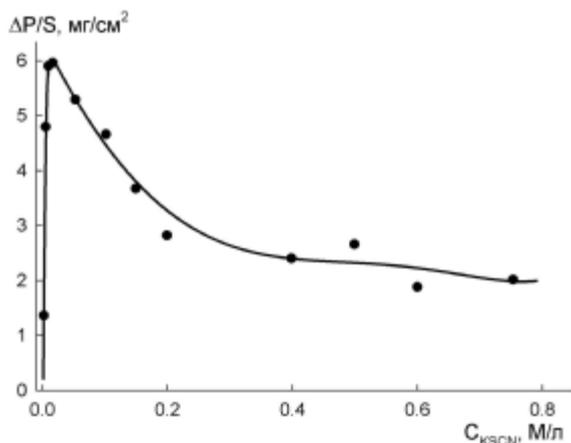
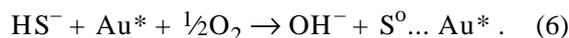
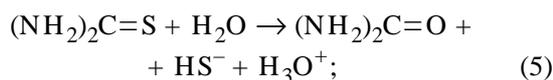
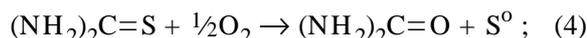
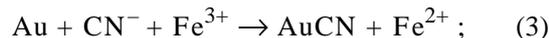
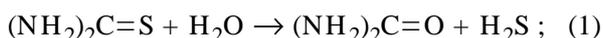


Рис. 1. Влияние концентрации тиоцианата калия (ТЦА) на изменение массы образца золота в железо(III)-тиокарбамидных (ТКА) растворах состава: ТКА — 0.1; $[Fe^{3+}]$ — 0.1; ТЦА — 0.001–0.8 М при $T=298$ К и времени контакта 5 мин.

цианата калия на растворение золота в железотиокарбамидных растворах состава (м/л): тиокарбамид $(NH_2)_2C=S$ — 0.1 М, Fe^{3+} — 0.1 М, $t = 25$ °С, скорость вращения золотого диска 575 об/мин. Как видно из рисунка, при введении в железо(III)-тиокарбамидный раствор добавок тиоцианата калия наблюдается потеря массы образца золота ΔP_{Au} и снижение скорости растворения золота V_{Au} по линейному закону. Минимальные значения $\Delta P_{Au}/S_{Au}$ и V_{Au} наблюдаются при введении 0.2 М KSCN. При этом ΔP_{Au} снижается с 5.92 мг/см² поверхности образца золота до 2.78 мг/см². При дальнейшем увеличении концентраций KSCN до 0.75 М ΔP_{Au} практически остается постоянной, равной 2.0 мг/см². Следовательно, при введении в тиокарбамидный раствор $(NH_2)_2C=S$ (ТКА) тиоцианата калия (ТЦА) от 0.001 до 0.2 М наблюдается резкое изменение растворимости золота. Такое влияние концентрации тиоцианата на растворимость золота в трехкомпонентном растворе ТКА—ТЦК— Fe^{3+} можно объяснить блокированием поверхности образца золота. Блокировка осуществляется как продуктами распада ТКА и ТЦК (H_2S , $S^0 \dots Au^*$, S^0 , HS , Au^*), так и вследствие гидролитического разложения и окисления компонентов реакций — малорастворимых соединений золота (Au_2S , AuS^- , $AuHS$, $[AuHS_2]$, $[Au_2(S_4)_2]^{2-}$), образующихся по следующим реакциям [6—17]:



Следует отметить, что реакция (2) является обратной реакцией синтеза KSCN при температуре 250—300 °С [18]:



Поэтому можно предположить, что в водном растворе KSCN золото может катализировать разложение KSCN по реакции (2) с образованием элементарной серы и цианида калия KCN при относительно низких температурах.

На рис. 2 приведена зависимость изменения массы образцов золота от времени контакта с растворами тиоцианата в присутствии окислителя — 0.1 М Fe^{3+} , без ТКА, при 25 °С и скорости вращения образца 575 об/мин. Как видно, изменение массы образцов золота ΔP_{Au} зависит от длительности контакта в интервале времени $\tau = 0$ —70 мин и концентрации растворов тиоцианата. В растворах 0.1, 0.2 и 1.0 М тиоцианатов с окислителем 0.1 М Fe^{3+} на отрезке кривых *a–б* с $\tau = 0$ —15 мин наблюдается линейное изменение массы образца золота, обусловленное его растворением вследствие

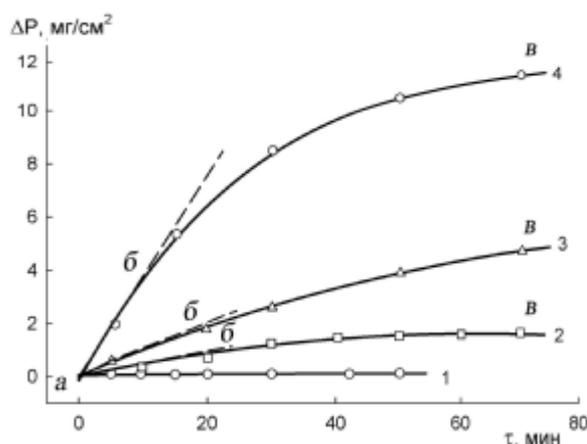


Рис. 2. Зависимость изменения масс образцов золота от времени контакта с железо(III)-тиоцианатными (ТЦА) растворами состава, М: ТЦА — 0.1, $[Fe^{3+}]$ — 0.1 (1); ТЦА — 0.1, $[Fe^{3+}]$ — 0.3 (2); ТЦА — 0.2, $[Fe^{3+}]$ — 0.1 (3); ТЦА — 1.0, $[Fe^{3+}]$ — 0.1 (4); $T=298$ К.

протекания окислительно-восстановительной реакции



с образованием дитиоцианата золота(I). При дальнейшем увеличении времени контакта металлического золота с раствором тиоцианата с окислителем Fe^{3+} на участке δ - ϵ наблюдается отклонение кривых растворимости от линейного хода. В растворе 0.1 М KSCN и 0.3 М Fe^{3+} достигается предельная растворимость золота, равная при $\tau = 45$ мин 1.6 мг/см². С увеличением концентрации KSCN до 0.2 и 1.0 М масса растворенного золота ΔP_{Au} при $\tau = 70$ мин возрастает до 4.75 и 11.56 мг/см² соответственно.

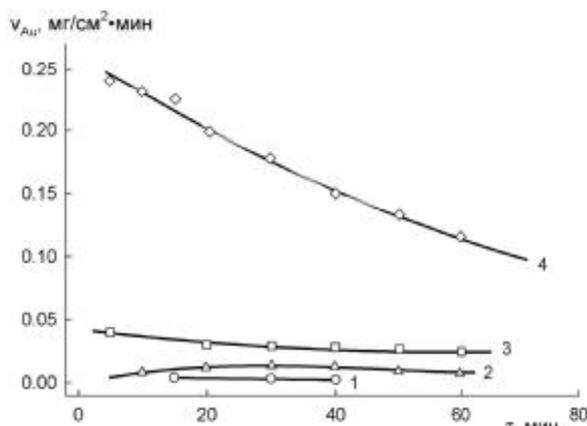


Рис. 3. Зависимость скорости растворения золота от времени контакта с железо(III)-тиоцианатными (ТЦА) растворами состава, М: ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (1); ТЦА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.3 (2); ТЦА — 0.2, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (3); ТЦА — 1.0, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 (4); $T = 298$ К.

На рис. 3 показано изменение скорости растворения золота в железо-тиоцианатном растворе. Как видно, скорость растворения золота (V_{Au}) в разбавленных железо-тиоцианатных растворах (0.01—0.2 М KSCN) в интервале $\tau = 20$ —75 мин не зависит от времени контакта. В 1.0 М растворе KSCN + 0.1 М Fe^{3+} V_{Au} линейно уменьшается во времени с 0.25 до 0.10 мг/(см²·мин). Линейное снижение скорости растворения золота обусловлено блокированием реакционной поверхности золота элементарной серой, продуктами распада KSCN, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$, HS^- и H_2S в соответствии с уравнениями (1)—(6).

Влияние температуры (в интервале 278—333 К) на скорость растворения золота в деаэрированном водном растворе, содержащем (мол.): KSCN — 0.5; $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ — 0.1; Fe^{3+} — 0.1, и времени

контакта раствора с образцом Au, равном $\tau = 20$ мин, показано на рис. 4. Как видно, экспериментальная кривая $V_{\text{Au}}-T$ имеет сложный ход. В интервале температур 278—298 К (область a — b) наблюдается увеличение скорости растворения металлического золота с 0.022 до 0.273 мг/(см²·мин). При дальнейшем повышении температуры от 298 до 333 К (область b — ϵ) скорость растворения золота уменьшается от 0.273 до 0.16 мг/(см²·мин).

На рис. 4 также приведена (ϵ — δ) зависимость скорости растворения золота в области a — b в упомянутом выше растворе в полулогарифмических координатах от обратной температуры ($V_{\text{Au}}-1/T$). Как видно из рисунка, кривая a — b в этих координатах линейна.

Из температурной зависимости $\lg V_{\text{Au}}-1/T$ была рассчитана эффективная энергия активации ($E_{\text{эф}}$) растворения золота в тиоцианатно-тиокарбамидном растворе в присутствии окислителя (Fe^{3+}). Полученная величина $E_{\text{эф}}$ оказалась равной 81.55 кДж/моль, что свидетельствует о кинетическом ограничении скорости растворения зо-

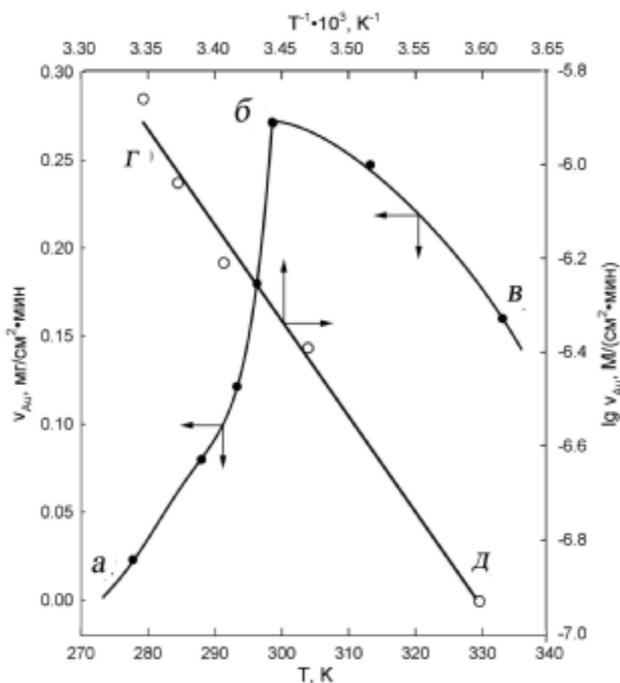


Рис. 4. Температурная зависимость скорости растворения золота (a — ϵ) в железо(III)-тиоцианатном (ТЦА)—тиокарбамидном (ТКА) растворе состава: ТЦА — 0.5; ТКА — 0.1; $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 М (время контакта — $\tau = 20$ мин), а также полулогарифмическая зависимость (ϵ , δ) скорости растворения золота в этом же растворе от обратной температуры.

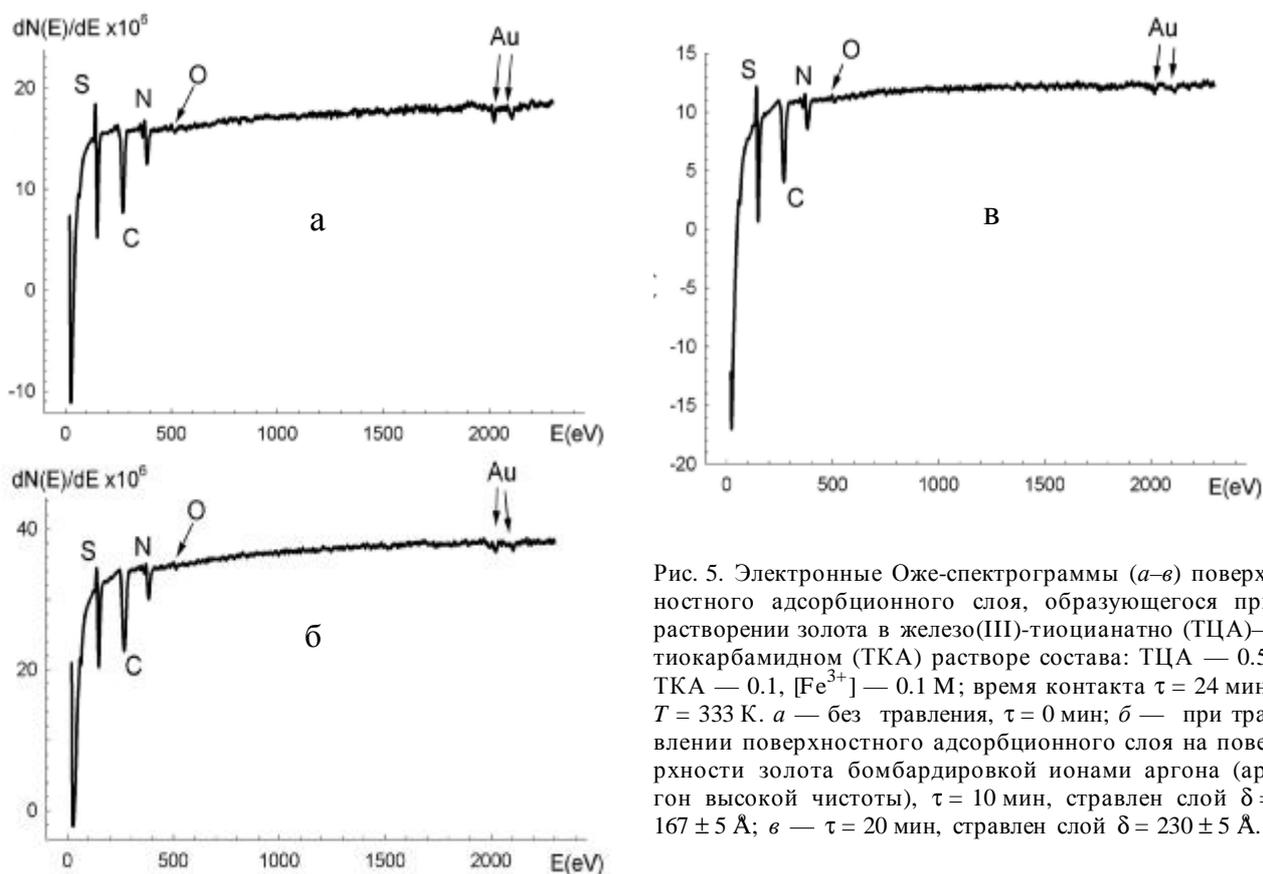


Рис. 5. Электронные Оже-спектрограммы (а–в) поверхностного адсорбционного слоя, образующегося при растворении золота в железо(III)-тиоцианатно (ТЦА)—тиокарбамидном (ТКА) растворе состава: ТЦА — 0.5, ТКА — 0.1, $[\text{Fe}^{3+}]$ — 0.1 М; время контакта $\tau = 24$ мин; $T = 333$ К. а — без травления, $\tau = 0$ мин; б — при травлении поверхностного адсорбционного слоя на поверхности золота бомбардировкой ионами аргона (аргон высокой чистоты), $\tau = 10$ мин, стравлен слой $\delta = 167 \pm 5$ Å; в — $\tau = 20$ мин, стравлен слой $\delta = 230 \pm 5$ Å.

лота в исследуемом электролите на основе ТКА и ТЦА и окислителя Fe(III).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Состав адсорбционной пленки, блокирующей реакцию на поверхности золота, исследовали методом электронной Оже-спектроскопии послойно. При этом анализировали адсорбционную пленку на поверхности образца как без травления пленки $\tau = 0.0$ мин (рис. 5, а), так и после травления пленки на поверхности золота бомбардировкой ионами аргона (аргон высокой чистоты) в течение 10 мин (рис. 5, б) и 20 мин (рис. 5, в). При этом в течение 10 мин с поверхности образца золота стравливали слой $\delta = 167 \pm 5$ Å, а в течение 20 мин — $\delta = 230$ Å (рис. 5, в). Результаты количественного анализа адсорбционных пленок на поверхности образца золота на содержание Au, S, C и N при различном времени травления аргоном высокой чистоты (колонка C_x) приведены в таблице, из которой видно, что в адсорбционной пленке для $\tau = 0$, 10 и 20 мин содержится соответственно % ат.: золота — 28.52; 17.58; 16.06; серы — 21.25; 24.90; 20.36; углерода — 26.57; 33.26; 36.72; азота —

23.66; 22.16 и 24.57. Содержание кислорода составляет соответственно 1.46, 2.09 и 2.30 % ат. Причем содержание золота в адсорбционной пленке (колонка C_x) в 2.63—4.67 раза меньше, чем в AuSCN, и в 2.69—4.77 раза меньше, чем в $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$. Последнее можно объяснить высокой растворимостью ионов золота(I) в исследуемом электролите.

Анализ данных таблицы также показывает, что в адсорбционной пленке содержится серы (C_x) в 1.69 раза больше, чем в AuSCN и в 1.81 раза больше, чем в $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ по отношению к теоретической величине.

Содержание в адсорбционной пленке углерода (C) и азота (N) также превышает теоретическое количество этих элементов в AuSCN, AuCN и $\text{Au}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^+$ в 5.64, 4.94 и 6.05 раза для углерода и в 4.31, 3.77, 4.61 раза для азота при $\tau = 0$ мин (см. содержание элементов колонки C_x , C_p в % ат.). Для $\tau = 10$ и 20 мин содержание углерода и азота в адсорбционном слое, как видно из колонки C_x , соответственно возрастает до 33.26—36.72 и 24.57 % ат. Следовательно, содержание их в образу-

Параметры ЭОС при количественном анализе адсорбционных слоев, образованных на поверхности образца золота и полученных при различном времени травления аргоном высокой чистоты

Элемент	I	II	k	A	C _x , %	C _p , %		
						AuSCN	AuCN	Au(TKA) ⁺
τ = 0 мин с Au/S = 1.34								
Au	2012.0	2023.0	0.051	1639466	28.52	75.77	86.88	77.28
S	142.0	150.0	0.550	13177718	21.25	12.57	—	11.74
C	258.0	271.0	0.250	7487296	26.57	4.71	5.38	4.39
N	374.0	385.0	0.160	4267880	23.66	5.49	6.28	5.13
O	501.0	512.0	0.350	712230	1.46	1.46	1.46	1.46
τ = 10 мин с Au/S = 0.71								
Au	2008.0	2019.0	0.051	750863	17.58	75.14	86.25	76.65
S	141.0	149.0	0.550	11470063	24.90	12.57	—	11.74
C	245.0	270.0	0.250	6963738	33.26	4.71	5.38	4.39
N	370.0	381.0	0.160	2969998	22.16	5.49	6.28	5.13
O	498.0	506.0	0.350	613255	2.09	2.09	2.09	2.09
τ = 20 мин с Au/S = 0.79								
Au	2010.0	2023.0	0.051	1029803	16.06	74.93	86.04	76.44
S	137.0	148.0	0.550	14080787	20.36	12.57	—	11.74
C	246.0	267.0	0.250	11541551	36.72	4.71	5.38	4.396
N	371.0	383.0	0.160	4941862	24.57	5.49	6.28	5.13
O	502.0	514.0	0.350	1010263	2.30	2.30	2.30	2.30

П р и м е ч а н и я. I и II — максимальные и минимальные энергетические параметры (эВ) соответственно; k — коэффициент чувствительности при послыном ЭОС-анализе; A — амплитуда спектра; C_x — содержание элементов в адсорбционной пленке; C_p — теоретическое содержание элементов.

щейся при растворении золота адсорбционной пленке возрастает. Такое поведение обусловлено как каталитическим разложением компонентов исследуемых растворов на поверхности золота, так и обменными реакциями, протекающими на поверхности золота. При каталитическом разложении тиоцианида по уравнению (2), как отмечалось выше, образуются сера и цианид калия KCN, цианид-ион которого CN⁻ образует прочные комплексные ионы с золотом(I) AuCN. Константа устойчивости дицианида золота(I) lgβ₂ равна 38.30, а тетрацианоаурата(III) lgβ₄ — 56.00 [21]. Поэтому можно предположить, что высокое сродство иона Au⁺ к CN⁻-аниону обуславливает электрокаталитическое разложение на поверхности золота SCN⁻-иона в системе Fe³⁺|KSCN|Au до элементной серы (S_n) и цианид-ионов CN⁻, взаимодействующих с

золотом(I) по уравнению (3), с получением слабо растворимого AuCN и хорошо растворимого Au(CN)₂⁻, образующегося по обменным реакциям, которые участвуют также в формировании адсорбционного слоя на основе Au⁰, Au⁺ и S, C и N.

На рис. 6 приведены снятые методом электронной Оже-спектроскопии микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя с увеличением 225, 384, 843 и 4880 раз, образующегося при растворении золота в растворе состава: тиокарбамида — 0.1, тиоцианата — 0.5, [Fe³⁺] — 0.1 М при времени контакта τ = 24 мин и температуре 60 °С. Как видно, поверхностный слой металлического золота, растворяясь при контакте с растворами, частично переходит в объем раствора, а также образует адсорбционный слой на поверхности золота, который состоит из компонентов, составляющих осадки соединений золота(I), обладающих малой растворимостью: AuSCN (L_p = 2.51·10⁻¹⁴), AuCN (L_p = 3.16·10⁻¹⁹) и AuSC(H₂N)₂⁺ (L_p ~ 3·10⁻⁶); серы, углерода и азота, о чем свидетельствуют данные таблицы. Наличие в поверхностном адсорбционном слое золота, серы, углерода и азота (см. таблицу) указывает на адсорбцию слабо-

растворимых монолигандных (с n=1) соединений золота(I) приведенного выше состава. Из-за высокой напряженности (χ) электрического поля (при E_i = 1.0 В) и толщине приэлектродного слоя, равной 100 нм, χ составляет 10⁶ В [19]. Поэтому в приэлектродном слое могут подвергаться электродиссоциации любые из приведенных выше соединений с образованием отрицательных анионов (SCN⁻, CN⁻), которые адсорбируются на поверхности золота.

Наличие в адсорбционном слое золота таких компонентов, как Au⁰, S, C и N, составляющих анионов-лигандов SCN⁻, CN⁻, S=C(NH₂)₂, свидетельствует об обменных реакциях. Наличие отрицательного заряда на сере тиокарбамида доказано авторами [20]. Поэтому на положительно заряженной поверхности образца золота (см. ниже)

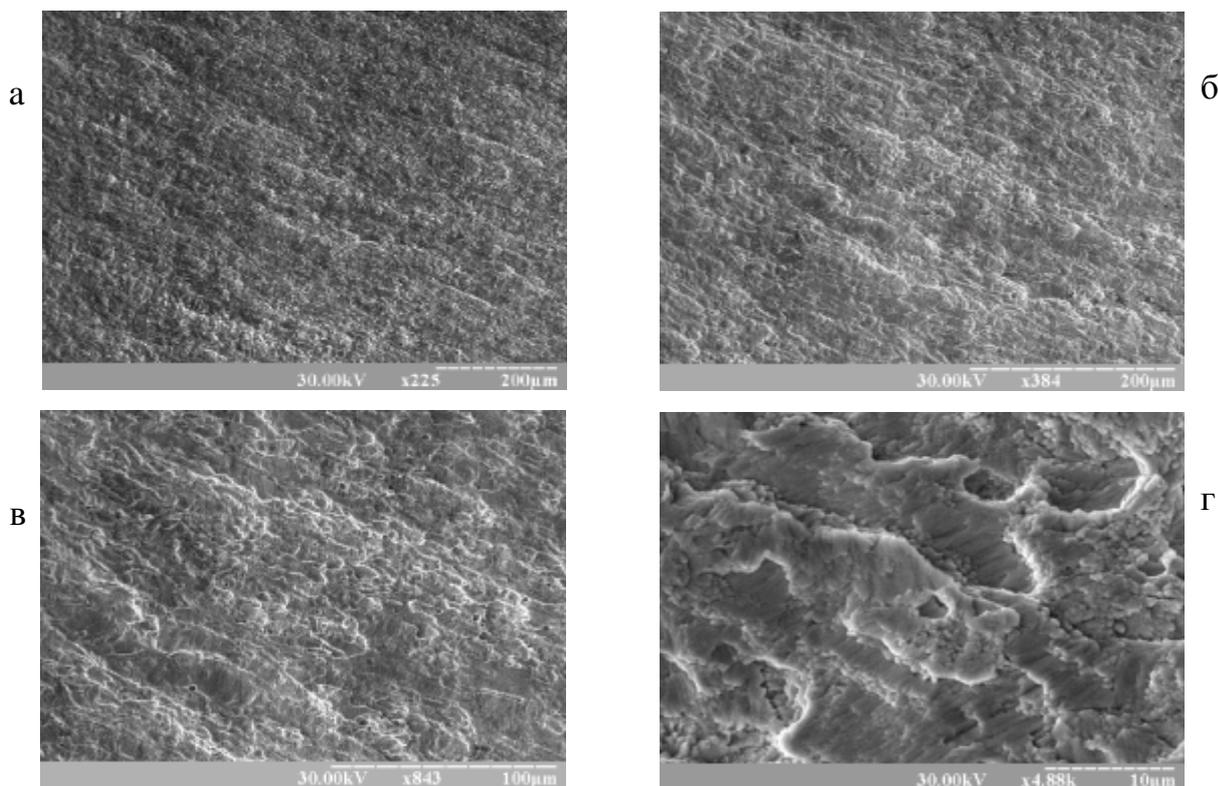
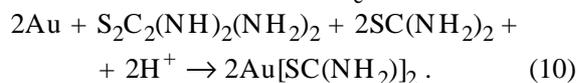
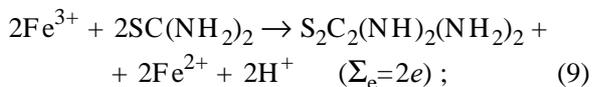


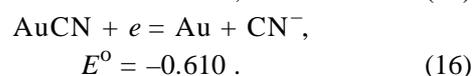
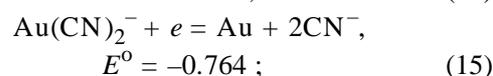
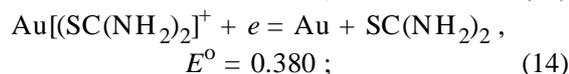
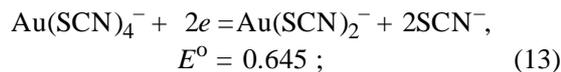
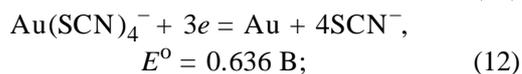
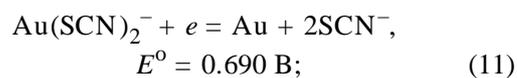
Рис. 6. Микрофотографии поверхностного адсорбционного слоя, образующегося при растворении золота в условиях, приведенных в описании к рис. 5, при 225-кратном (а), 384- (б), 843- (в) и 4888-кратном (г) увеличении.

могут адсорбироваться молекулы тиокарбамида, ориентируясь к поверхности золота отрицательно заряженной серой.

Следует отметить, что растворение золота в тиокарбамидных и тиоцианатных растворах имеет электрохимическую коррозионную природу, так как протекает по следующей последовательности реакций:

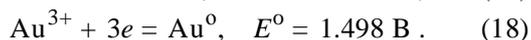
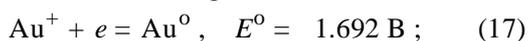


Стандартные потенциалы полуреакций золота(I) в растворе, содержащем приведенные выше лиганды, соответственно равны [19]:



Тиоцианатные ионы образуют прочные комплексы с золотом(I) — $[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ ($\lg\beta_2 = 24.0$), а также с золотом(III) — $[\text{Au}(\text{SCN})_4]$ ($\lg\beta_4 = 42.0$), константы устойчивости которых практически во много раз превышают константы хлоридных комплексов золота(I) (AuCl_2^-) ($\lg\beta_2 = 11.79$) и золота(III) (AuCl_4^-) ($\lg\beta_4 = 21.30$) [23]. Поэтому тиоцианатные комплексы золота(I) и тиоцианат калия используются в качестве альтернативных реагентов по отношению к ядовитым цианидам для выщелачивания золота и серебра из руд [4, 6—12, 22]. Стандартные электродные потенциалы полу-

реакций золота(I) и (III) равны [23]:



Следовательно, в тиоцианатных растворах стандартный потенциал одновалентного золота (уравнение (11)) E^0 равен 0.690 В, а в растворах в отсутствие комплексообразования (уравнение (17)) 1.692 В, то есть, при образовании тиоцианатных комплексов $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ потенциал золота(I) сдвигается в отрицательную сторону на $\Delta E = 1.002 \text{ В}$. При образовании тиокарбамидных комплексов $\text{Au}[(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+$ потенциал реакции (14) сдвигается в отрицательную сторону (реакция (17)) на $\Delta E = 1.312 \text{ В}$. Для цианидных растворов (уравнение (15), $E^0 = 0.764 \text{ В}$) сдвиг потенциала в отрицательную сторону по отношению к E^0 (ΔE) для реакции (17) составляет 2.356 В.

Из значений разностей электродных потенциалов для реакций (17) и (11), (17) и (13), (17) и (16) по известному уравнению

$$\lg K_p = \frac{zF(E_{\text{Au(I)}/\text{Au}^0}^0 - E_{\text{AuX}/\text{Au}^0}^0)}{2.303RT} \quad (19)$$

были рассчитаны константы равновесия (K_p) реакций золота(I) в растворах лигандов в соответствии с уравнениями (17) и (11), (13) и (16): $9.62 \cdot 10^{16}$, $1.72 \cdot 10^{22}$ и $1.04 \cdot 10^{39}$. Для обменной окислительно-восстановительной реакции с участием избытка окислителя (Fe^{3+}) и для реакций (15) и (17) получили значение $K_p = 4.21 \cdot 10^{41}$.

Известно, что потенциал нулевого заряда $E_{\text{ПНЗ}}$ золота равен 0.19 В (н.в.э.) [24]. Следовательно, с учетом изложенного выше, поверхность золота в растворах с потенциалом более положительном, чем $E_{\text{ПНЗ}} = 0.19 \text{ В}$, заряжена положительно. Поэтому на золоте в исследованных растворах KSCN адсорбируются анионы SCN^- , отрицательно заряженные комплексы золота(I) $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, HS^- , а также элементарная сера, образующаяся по реакции (2), которая индуцируется, приобретая отрицательный заряд (S^{*-}) [20, 25]. Таким образом, под действием электрического поля двойного слоя золота, достигающего 10^6 — 10^7 В [19], происходит развал как тиоцианатных, так и карбамидных комплексов золота (I) с образованием серы, которая индуцируется, приобретая отрицательный заряд и адсорбируется на положительно заряженной поверхности золота и таким образом ингибирует скорость окислительного растворения золота. Причем, благодаря опи-

санному выше свойству серы приобретать отрицательный заряд, элементарная сера адсорбируется на поверхности золота и проявляет свойства веществ-пассиваторов, пассивирующих (ингибирующих) растворение золота [17].

ВЫВОДЫ. Установлено, что при введении тиоцианата калия в железо(III)-тиокарбамидный раствор наблюдается резкое изменение растворимости золота в железо(III)-тиоцианатно-тиокарбамидном растворе, что обусловлено блокированием поверхности золота продуктами распада тиокарбамида тиоцианата.

Изучена скорость растворения золота (V_{Au}) в растворах тиоцианатов с окислителем (Fe^{3+}). Показано, что на кинетических кривых $V_{\text{Au}}-\tau$ можно выделить начальные линейные участки $a-b$ и кривые $b-e$, отклоняющиеся от линейного хода. Это отклонение обусловлено блокированием реакционной поверхности золота элементарной серой, AuCN , AuSCN и другими компонентами, что подтверждено методом электронной Оже-спектроскопии.

На основании анализа потенциалов золота и потенциала нулевого заряда Au показано, что в исследуемых растворах поверхность золота заряжена положительно. Поэтому на поверхности золота исключается адсорбция положительно заряженных ионов золота, образующихся в тиокарбамидных растворах $\text{Au}[(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^+$, и облегчается адсорбция отрицательно заряженных тиоцианатных комплексов золота $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, являющихся источником углерода и азота в адсорбционной пленке.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив тiоцианату (ТЦА) на швидкiсть корозiйного розчинення золота в розчинах тiокарбамiду (ТКА) методом гравiметрiї i дискового електрода, що обертається, у присутностi окиснювача — сiрчанокислого залiза (III). Встановлено iнгiбууючу дiю в часi на швидкiсть розчинення металевого золота через блокування його позитивно зарядженої поверхнi адсорбцiйною плiвкою з продуктiв дисоцiацiї ТЦА i розпаду ТКА (S^{*-} , HS^- , SCN^- , CN^- та iн.), утворюючих слабозрочиннi сполуки з Au(I) — AuS , HAuS , AuSCN , AuCN . Кiлькiсно склад адсорбцiйної плiвки дослiджено методом електронної Оже-спектроскопiї. З стандартних електродних потенцiалiв розраховано константи рiвноваги окиснювально-вiдновних реакцiй у розчинах ТКА i ТЦА. За температурною залежнiстю швидкостi розчинення металевого золота визначено ефективну енергiю активацiї, рiвну 81.55 кДж/моль, що свiдчить про кiнетичне обмеження швидкостi розчинення золота в дослiджуваному електролитi на основi ТКА, ТЦА i окислювача Fe(III) .

SUMMARY. The effect of thiocyanate on the rate of the corrosive dissolution of gold in thiocarbamide solutions has been studied by the gravimetric and rotating disk electrode methods in the presence of oxidant, ferric sulfate. Inhibiting action in time on the rate of metallic gold dissolution due to the blocking of the positively charged gold surface by an adsorption film of thiocyanate dissociation and thiocarbamide decomposition products (S^{*-} , HS^- , SCN^- , CN^- , etc), which form slightly soluble compounds with Au(I) — AuS, HAuS, AuSCN, AuCN, has been established. The composition of the adsorbed film has been investigated by Auger spectroscopy. The equilibrium constants of redox reactions in thiocarbamide and thiocyanate solutions have been calculated from standard electrode potentials. The effective activation energy (81.55 kJ/mol) has been calculated from the temperature dependence of metallic gold dissolution rate, which indicates kinetic restriction of the rate of gold dissolution in the electrolyte under investigation based on thiocarbamide, thiocyanate and Fe(III) oxidant.

1. *Анри де Кастр* // <http://forinsurer.com/public/10.02/19/4042>.
2. *Прогноз Форекс на 2010 г.* <http://www.abird.ru/articles/gold>.
3. *Tegart W.* // *Metals Australas.* -1980. -**12**, № 5. -Р. 6—8; 10—12.
4. *Минеев Г.Г., Панченко А.Ф.* Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. -М.: Металлургия, 1994.
5. *Воробьев А.Е., Гладуш А.Д.* Геохимия золота. Ресурсы и технологии России. -М.: Изд-во Российского ун-та дружбы народов, 2000.
6. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2000. -**36**, № 5. -С. 296—300.
7. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Журн. физ. химии.* -2002. -**76**, № 4. -С. 711—718.
8. *Козин Л.Ф., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2001. -**37**, № 4. С. 251—255.
9. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.*

-2003. -**77**, № 12. -С. 2158—2164.

10. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2002. -**38**, № 6. -С. 377—381.
11. *Козин Л.Ф., Данильцев Б.И.* // *Журн. физ. химии.* -2005. -**79**, № 7. -С. 1220—1229.
12. *Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К.* // *Там же.* -2006. -**80**, № 9. -С. 1577—1588.
13. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. - Т. 1.
14. *Стародуб В.А.* // *Успехи химии.* -1999. -**68**, № 10. -С. 883—903.
15. *Летников Ф.А., Вилор Н.В.* Золото в гидротермальном процессе. -М.: Недра, 1981.
16. *Кунтий О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів. -Львів: Львівська політехніка, 2008.
17. *Меретуков М.А., Цепин М.А., Воробьев С.А., Сырков А.Г.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера. Инновационные и технические перспективы. -М.: Руда и металлы “МИСИС”, 2005.
18. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. -М.: Химия, 1973. -Т. 1.
19. *Фрумкин А.Н.* // Сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 3. -М.: Наука, 1975. -С. 256—257.
20. *Bellomo A., De Marco D., De Robertis A.* // *Talanta.* -1973. -**20**, № 11. -Р. 1225—1228.
21. *Справочник по электрохимии* / Под ред. проф. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
22. *Barbosa O., Monheimius A.J.* // *Precious Metals'89: Proc. Int. Symp. TMS Annu. Meet., Las Vegas, Nev., Febr. 27 — March 2, 1989.* -Warrendale (Pa), 1988. -С. 307—339.
23. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ. Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
24. *Хрущева Е.И., Казаринов В.Е.* // *Электрохимия.* -1986. -**22**, вып. 9. -С. 1262—1263.
25. *Козин Л.Ф.* Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.03.2010

УДК 541.13

Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук

ВІДНОВЛЮВАЛЬНА КОНДЕНСАЦІЯ КАТІОНІВ АРЕНДІАЗОНІЮ НА МІДНОМУ КАТОДІ

Електрохімічним відновленням арендіазоній і арен-біс-діазоній тетрафторборатів в ацетоні на мідному електроді одержано продукти конденсації. Структуру і хімічний склад продуктів вивчено методами ІЧ-, КР-спектроскопії та елементного аналізу. На підставі одержаних експериментальних даних та квантово-хімічних розрахунків запропоновано вірогідну схему відновлювальної конденсації катіонів арендіазонію.

© Є.П. Ковальчук, Р.Є. Макаровська, Я.С. Ковалишин, О.О. Ковальчук, 2010