

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Тверской государственный технический университет»

Кафедра «Химия»
Направление подготовки – 04.06.01 Химические науки
Направленность подготовки – 02.00.01 Неорганическая химия

К ЗАЩИТЕ ДОПУСКАЮ
Заведующий кафедрой «Химия»
_____ В.И. Луцик
« ____ » _____ 20__ г.

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**Кинетика гетерофазного окисления золота в тиокарбамидно-тиоцианатных,
тиокарбамидно-тиосульфатных и тиоцианатно-тиосульфатных растворах**

Аспирант _____ А.В. Старовойтов
(подпись, дата)

Научный руководитель
зав.каф. Химии,
д.х.н., профессор _____ В.И. Луцик
(подпись, дата)

Нормоконтроль
доцент каф. Химии, к.х.н. _____ А.И. Пичугина
(подпись, дата)

Рецензент
зав. каф. Неорганической и
аналитической химии
ФГБОУ ВО «ТвГУ»
к.х.н., доцент _____ М.А. Феофанова
(подпись, дата)

СОДЕРЖАНИЕ

	с.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1 Современное представление о механизме и кинетике растворения металлов.....	7
1.2 Окислительное растворение золота в присутствии нецианистых лигандообразующих соединений	13
Глава 2. Экспериментальная часть.....	36
2.1 Методика проведения эксперимента.....	36
2.2 Методика определение содержания золота в пробах.....	37
2.3 Методы изучения твердых продуктов реакции	40
Глава 3. Окислительное растворение золота в присутствии смешанных составов лигандообразующих веществ.....	42
3.1 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с комплексами Fe(III)ЭДТА в качестве окислителя.....	42
3.2 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с катионами Fe ³⁺ в качестве окислителя	69
3.3 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-, тиоцианат-ионов и комплекса [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ в качестве окислителя.....	90
Заключение и выводы	109
Список использованных источников	111

Список используемых сокращений и обозначений

В настоящей работе применяют следующие сокращения и обозначения:

n – частота вращения диска, с^{-1}

T – температура, K

Tcy – тиоцианат-ион, роданид-ион, SCN^-

Ts – тиосульфат-ион, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Tu – тиомочевина, тиокарбамид, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

W – удельная скорость процесса растворения, $\text{моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Значительную часть добываемого во всем мире золота получают с использованием методов гидрометаллургии. Главное место среди этих методов, вследствие дешевизны, относительно простой химии и достаточно высокой эффективности процесса, безоговорочно занимает цианирование. Однако, использование цианидов обладает и существенными недостатками: цианистые препараты относятся к категории сильнодействующих ядовитых веществ, что влечет за собой повышенную экологическую опасность; ограниченная скорость растворения золота из-за слабой растворимости кислорода воздуха, который является окислителем в данной системе; низкая эффективность цианидного выщелачивания золота из медь- и углеродсодержащего сырья. Используемые в некоторых технологиях альтернативные цианиду реагенты позволяют устранить недостатки цианирования. Однако, обладая лучшими показателями в отдельных аспектах, по суммарному показателю эффективность–экономичность–экологичность ни один из них пока не способен конкурировать с цианидами. Использование смеси лигандообразующих соединений дает возможность улучшить конкурентоспособность альтернативных реагентов за счет образования гетеролигандных комплексов золота, которое приводит к синергетическому увеличению скорости его растворения.

В связи с этим актуальным является поиск альтернативных смешанных составов комплексообразователей и определение кинетических параметров процессов растворения золота в таких системах.

Тема настоящей работы соответствует «Приоритетным направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации» указ № 899 от 7 июля 2011 года. Критическая технология федерального уровня: 20-Технологии поиска, разведки, разработки месторождений полезных ископаемых и их добычи. Приоритетное направление: 6 - Рациональное

природопользование. Также входит в перечень приоритетных направлений и программ фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2020 гг.

Несмотря на значимость рассматриваемых процессов, в литературе практически отсутствуют сведения о кинетике растворения золота в условиях образования гетеролигандных комплексов.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики гетерофазного окислительного растворения золота при образовании гетеролигандных комплексов. Основная часть работы выполнена методом вращающегося диска, который обеспечивает наиболее корректные кинетические данные благодаря равнодоступности поверхности в диффузионном отношении [1-7].

Цель работы – изучение влияния образования гетеролигандных комплексов на кинетику окислительного растворения золота в водных смешанных средах в присутствии окислителей – катионов d-металлов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения золота в смешанных растворах тиомочевины и тицианата, тиомочевины и тиосульфата, тиосульфата и тиоцианата от концентраций реагентов, температуры и интенсивности перемешивания в широких диапазонах величин влияющих параметров. Установлены режимы протекания и определены детали механизма изученных процессов.

Полученные по итогам диссертационной работы, фундаментальные и прикладные сведения по кинетике растворения позволят разработать технологические рекомендации по извлечению золота из минерального сырья.

Личный вклад автора. Работа выполнена на кафедре химии Тверского государственного технического университета. Все приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо в рамках сотрудничества, в котором он играл решающую роль в формулировке задачи,

постановке и проведении экспериментальных исследований, а также в теоретическом анализе и трактовке полученных данных.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XX Каргинские чтения (Тверь, 2013); Внутривузовская научно-практическая конференция преподавателей и сотрудников Тверского государственного технического университета (Тверь, 2015); Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXII Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2015); Итоговая научно-техническая конференция по программе «УМНИК» «Молодежь и инновации Тверской области» (Тверь, 2015); XVI Международная научно-практическая конференция «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (Новосибирск, 2015); Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXIII Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2016); VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2016); III Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической химии и конференция: Посвящается 85-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова (Иваново, 2016); Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXIV Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2017); Всероссийская научно-практическая конференция «Саморазвивающаяся среда технического университета» (Тверь, 2017); VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2018).

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 18 печатных работах, в том числе 8 статьях рекомендованных ВАК.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Современное представление о механизме и кинетике растворения металлов

Растворение твердых веществ можно рассматривать как гетерогенный физико-химический процесс взаимодействия фаз, в результате которого частично или полностью растворяемое вещество переходит в жидкую фазу. Общая классификация, основанная на физико-химической природе взаимодействия, различает физический, химический и электрохимический механизм растворения. В результате физического растворения исходное твердое вещество не меняет своего химического состава. После растворения в чистом растворителе это вещество можно восстановить в твердом состоянии используя такие процессы, как выпаривание и кристаллизацию. Химическое растворение металлов – это гетерогенная химическая реакция, протекающая в системе твердое тело – жидкость. При этом обмен электронами совершается непосредственно между металлом и окислителем и исходное вещество в твердом виде не может быть восстановлено из раствора чисто физическими методами. Электрохимическое растворение протекает в условиях, когда процессу сопутствует перенос электрических зарядов. Реакции окисления металла и восстановления окислителя протекают сопряжено, но могут быть территориально разделены, протекая на разных участках поверхности [1,8,9].

Растворение включает три основных стадии: подвод реагентов в зону реакции на твердой поверхности; собственно химическую реакцию; транспорт продуктов взаимодействия из реакционной зоны.

Подвод реагирующих частиц к реакционной поверхности может осуществляться либо за счет молекулярной диффузии, либо в результате конвекции. В первом случае перемещение частиц происходит за счет разности их концентраций в различных точках раствора, во втором имеет место макроскопический перенос реагирующих веществ вместе с раствором.

Этот перенос может иметь случайный (влияние температурных полей, перемешивание раствора при выделении газовой фазы) или закономерный (вынужденная, направленная или регулируемая конвекция) характер. Независимо от причины, вызывающей конвективный перенос вещества, его необходимо учитывать при любых рассуждениях и расчетах, связанных с первым этапом растворения[6].

Вторая стадия представляет собой совокупность химических актов на поверхности твердой фазы. К ним могут быть отнесены: адсорбция ионов или молекул на реакционной поверхности, разряд и образование ионов и молекул в результате химического или электрохимического взаимодействия, кристаллохимические превращения в твердой фазе и образование новой твердой фазы и, наконец, десорбция продуктов реакции[6].

Третьей стадией является отвод ионов или молекул растворяемого вещества от реагирующей поверхности в объем раствора[6].

Удельную скорость процесса растворения W (моль·дм⁻²·с⁻¹) принято выражать количеством вещества Δn (моль), переходящего в раствор с единицы площади поверхности S (дм²) за единицу времени $\Delta \tau$ (с):

$$W = \Delta n / (S \cdot \Delta \tau) \quad (1.1)$$

Скорость процесса растворения определяется скоростью развития наиболее медленной стадии. Если скорость процесса в целом лимитируется скоростью первой или третьей стадий, то протекание его будет определяться закономерностями диффузионной кинетики; если же лимитирующей является вторая стадия, то процесс будет определяться условиями химической кинетики. Наконец, если скорость транспортировки реагирующих веществ и скорость самой химической реакции близки, то говорят, что процесс протекает согласно закономерностям смешанной кинетики. Важно отметить, что подобный переходный режим процесса может иметь место даже в том случае, когда скорости диффузии и

химической реакции выражаются численными значениями, отличающимися на целый порядок [6].

1.1.1 Метод вращающегося диска

Метод вращающегося диска, разработанный В.Г. Левичем, наиболее простой и совершенный из современных способов изучения кинетики и деталей механизма процессов растворения. Метод обеспечивает хорошую воспроизводимость кинетических данных, обладает лучшими показателями эффективности при выяснении влияния ряда переменных факторов (температуры, концентрации реагентов, рН, наличия пассивирующих и активирующих примесей и т.д.).

Диск, изготовленный из исследуемого металла, клеивают в оправку из пластмассы, а оправку закрепляют на вертикальном валу. Ось вала должна проходить точно через центр диска и быть строго перпендикулярной к его плоскости. Вращающийся диск действует подобно ротору центробежного насоса: жидкость перемещается от оси диска к его краям, а на ее место снизу вдоль оси вращения поступают новые объемы жидкости. В тонком слое, непосредственно примыкающем к поверхности диска, жидкость приобретает вращательное движение, причем угловая скорость движения близка к угловой скорости самого диска. Благодаря центробежному эффекту жидкость приобретает также радиальную скорость (от оси диска). Поток движется от центра диска к его периферии, по мере его продвижения толщина пограничных слоев должна увеличиваться, но в то же время поток расширяется, что должно сопровождаться уменьшением толщины граничных слоев. Гидродинамические расчеты (решение системы уравнений гидродинамики) показали, что при ламинарном режиме вследствие сложения вращательной (тангенциальной), радиальной и осевой скоростей общая скорость движения жидкости относительно поверхности диска одинакова во всех точках, расположенных на одинаковом расстоянии от поверхности диска. В результате обеспечивается одинаковая толщина эффективного диффузионного слоя над любой точкой поверхности диска, независимо от

расстояния ее от оси вращения, т.е. равнодоступность поверхности. Равнодоступность обеспечивает в каждой точке диска одинаковое количество подводимого реагента в единицу времени, постоянную концентрацию вещества у поверхности и скорость реакции на ней [4-7].

Решение уравнений конвективной диффузии для вращающегося диска является одним из немногочисленных случаев точного решения полной системы уравнений гидродинамики в условиях равнодоступной поверхности.

Толщина диффузионного слоя над поверхностью диска определяется уравнением:

$$\delta_d = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (1.2)$$

где D – коэффициент диффузии реагента в растворе; ν – кинематическая вязкость; ω – угловая скорость вращения диска.

Диффузионный поток к поверхности диска при концентрации реагента на поверхности C_0 :

$$j = DC_0/\delta_d = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0 \quad (1.3)$$

Если скорость процесса лимитируется внешней диффузией, то закономерности его определяются выражением $j = DC_0/\delta_d$. Основные признаки протекания процесса во внешнедиффузионном режиме [4]:

– Скорость процесса зависит от скорости жидкости относительно поверхности. Влияние перемешивания на скорость выщелачивания свидетельствует либо о лимитировании процесса внешней диффузией, либо о переходном режиме, а отсутствие влияния – о том, что внешняя диффузия является более быстрой стадией, чем остальные.

– Скорость процесса находится в линейной зависимости от концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента).

– Общее сопротивление процесса не зависит от времени, если $C_0 = \text{const}$, так как при $v = \text{const}$ $\delta_d = \text{const}$.

– Скорость процесса относительно мало зависит от температуры, так как D и v незначительно изменяются с температурой. Поэтому определяемая экспериментально кажущаяся энергия активации процесса мала, порядка 8 – 16 кДж/моль[4].

Если при растворении образуется твердый продукт или растворению подвергается вещество, находящееся в трещинах (порах) инертного материала, диффузия через оболочку твердого продукта или инертного материала (внутренняя диффузия) может оказаться лимитирующей стадией процесса.

Возможность протекания растворения во внутренней диффузионной области определяется в первую очередь плотностью (пористостью) оболочки: в одних случаях она почти не тормозит его, а в других значительно замедляет.

Признаки протекания процесса во внутренней диффузионной области следующие [4]:

– Снижение, в соответствии с уравнением (1.4) удельной скорости выщелачивания по мере увеличения его продолжительности (при постоянных концентрациях реагента и продуктов реакции).

$$j = DC_0/\delta_{\text{прод}} \approx 1/\tau^{1/2} \quad (1.4)$$

– Скорость процесса прямо пропорциональна концентрации реагента.

– Скорость сравнительно мало зависит от температуры: энергия активации составляет 8–20 кДж/моль.

Зависимости скорости выщелачивания от концентрации реагента и температуры одинаковы для внешнедиффузионной и внутридиффузионной областей протекания процесса. Поэтому, чтобы определить, какая из

диффузионных стадий является лимитирующей, следует установить, зависит ли скорость от условий перемешивания и продолжительности растворения.

При отсутствии диффузионного торможения (высокие скорости перемещения раствора, отсутствие оболочек твердых продуктов или их высокая пористость) гетерогенный процесс лимитирует химическая реакция.

Кинетический режим характеризуется следующими признаками [4]:

– Скорость процесса растворения не зависит от условий перемешивания и от его продолжительности при постоянных поверхности и концентрациях реагентов и продуктов реакции.

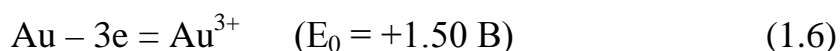
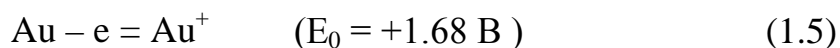
– Скорость реакции сильно зависит от температуры (энергия активации 40–300 кДж/моль).

– Процесс может иметь отличающийся от единицы порядок по растворенному реагенту: больший или меньший единицы, дробный, нулевой и даже отрицательный.

Для конечного заключения о режиме процесса растворения необходим комплексный анализ характера зависимостей и оценка значений всех кинетических параметров на согласование с вышеописанными признаками[4].

1.1.2 Растворение золота в водных растворах

Золото – благородный металл. В ряду напряжений располагается правее водорода, причем дальше всех остальных металлов. Низкая химическая активность является важным и характерным свойством этого металла. Электродный потенциал золота в водных растворах высок [10]:



и требуется чрезвычайно большие затраты энергии чтобы перевести его в состояние простого иона. Не удастся это сделать даже при добавлении очень сильных окислителей. Для окисления золота необходимо ввести в раствор

еще и реагент, образующий с металлом достаточно прочный комплекс. Комплексообразование сопровождается снижением потенциала окисления и дополнительной убылью энергии Гиббса, в результате чего золото становится менее благородным и переход электронов к частицам окислителя станет термодинамически возможным и при определенных условиях кинетически осуществимым [11-14]. Таким образом, растворение золота в водных растворах – это комбинированный процесс окисления и комплексообразования, где конечный продукт – это растворимое соединение золота. Чем выше прочность образуемого комплекса золота, тем ниже требование к силе окислителя.

Механизм растворения золота – как правило, электрохимический. Согласно этому механизму на поверхности металла образуются локальные электрохимические ячейки (анодные и катодные участки), что обусловлено неодинаковыми энергетическими уровнями электронов в различных точках поверхности вследствие наличия дефектов, примесей атомов других металлов. На анодных участках поверхности золота (отрицательный электрод) образуется комплексный ион и освобождается электрон. На катодных участках поверхности золота (положительный электрод), к которым перетекают электроны, происходит восстановление окислителя [4, 15].

1.2 Окислительное растворение золота в присутствии нецианистых лигандообразующих соединений

Выявлено достаточно большое количество соединений, которые способны растворять золото [16-19]. Однако, немногие из них представляют интерес с практической точки зрения, т.е. удовлетворяют одновременно таким требованиям, как нетоксичность (или малая токсичность), кинетическая активность, селективность, умеренная стоимость, достаточная стабильность в технологических растворах и возможность производства в промышленном масштабе. Обзор публикаций с целью выявления

растворителей золота, которые способны стать альтернативой цианидам, показывает, что ближе всего к удовлетворению предъявленных требований находятся тиосульфат-ионы, тиомочевина, тиоцианат-ионы и глицин.

1.2.1 Растворение золота в присутствии тиосульфат-ионов

Среди публикаций, описывающих процессы растворения золота, преобладают такие, в которых в качестве комплексообразователя используют ионы тиосульфата. Причины этого заключаются в достоинствах тиосульфатной технологии: довольно высокая скорость растворения (порядок скорости сравним с цианированием, 10^{-7} моль/(дм²·с)); низкая цена реагента и возможность синтеза его на месте из серосодержащей руды [19-25]; возможность регенерации окислителя кислородом воздуха; хорошая эффективность извлечения золота из углеродсодержащих руд (в отличие от цианидов, для которых наблюдается потери из-за сорбции продуктов реакции растворения); применение щелочной среды, использование которой не требует коррозионностойкого оборудования.

Тиосульфат-ион ($S_2O_3^{2-}$) –анион неустойчивой тиосерной кислоты после полной депротонизации. На практике используют стабильные соли тиосерной кислоты, как правило, натриевые или аммониевые благодаря их низкой стоимости.

Тиосульфат-ион неустойчив в кислой среде и имеет структуру аналогичную сульфат-иону, где один из атомов кислорода замещен серой.



Тиосульфат-ион

Сульфат-ион

Рисунок 1.1 – Структура тиосульфат- и сульфат-ионов

С золотом тиосульфат-ионы образуют комплексные соединения состава $Au(S_2O_3)^-$ ($\log K = 10.4$ [26]) и $Au(S_2O_3)_2^{-3}$ ($\log K = 28.7$ [17], где K –

константа устойчивости комплексного соединения). Второе соединение, которое обладает большей прочностью, имеет линейное строение с координированием через внешний атом серы (рисунок 1.2) [27].

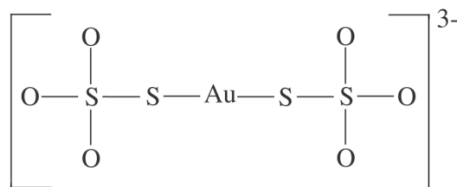


Рисунок 1.2 – Дитиосульфатоаурат(I)

1.2.1.1 Растворение золота в тиосульфатных растворах в присутствии растворенного аммиака и ионов Cu^{2+}

Растворения золота водных тиосульфатных растворах осуществляется в щелочной среде. В качестве окислителя возможно использование кислорода. В этом случае взаимодействие описывается уравнением (1.7).

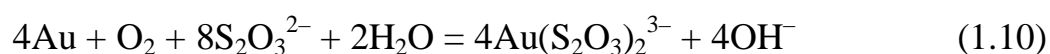


Однако, этот процесс протекает достаточно медленно [12, 28]. Для увеличения скорости процесса растворения золота эту реакцию, как правило, проводят в аммиачном растворе и присутствии ионов $\text{Cu}(\text{II})$. Роль $\text{Cu}(\text{II})$ двоякая: в одних работах утверждают, что он является окислителем [29, 30, 31], в других – катализатором [32, 33, 34]. Двоякость толкования вызвана различием в вариантах представления окислительного растворения золота. Для первого, в котором аммиачный комплекс меди выступает окислителем, растворение описывается двумя уравнениями реакций: комплексообразование тиосульфата с золотом (уравнение (1.8)) и регенерация иона $\text{Cu}(\text{II})$ из $\text{Cu}(\text{I})$ (уравнение (1.9)). Второй способ представления возможен путем объединения уравнений (1.8) и (1.9). Результирующий вариант (1.10) аналогичен уравнению (1.7), в котором

окислителем является кислород, и в растворе отсутствуют соединения меди. Поскольку соединения меди ускоряют процесс растворения, но не расходуются в ходе реакции и в суммарном уравнении не отражены (уравнение (1.10)), то с формальной точки зрения можно сделать вывод, что Cu(II) является катализатором.



Суммарная реакция:

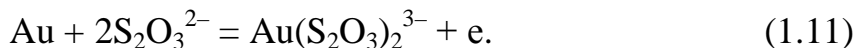


Основная роль аммиака при растворении золота щелочными тиосульфатными растворами в присутствии ионов меди(II) заключается в комплексообразовании с ними. В составе комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ повышается растворимости ионов меди в щелочной среде и понижается окислительная активность их в отношении тиосульфат-ионов [35, 36]. В тиосульфатных растворах благодаря способности аммиака ускорять растворение золота, даже в отсутствии соединений меди, его в некоторых работах [37-39] называют катализатором. В работах по изучению механизма влияния аммиака на скорость растворения золота тиосульфатными растворами предполагается, что аммиак препятствует появлению серосодержащей пленки, которая может образоваться на поверхности золота в результате деструкции тиосульфат-ионов [37, 38, 40, 41] и ускоряет растворение за счет образования поверхностных смешанных тиосульфато-аммиачных соединений золота [37, 38, 40, 41].

1.2.1.3 Влияние типа соли тиосульфата и компонентов раствора на механизм растворения золота

По современным представлениям растворение золота в присутствии окислителей и комплексообразователей протекает, как правило, по электрохимическому механизму [4, 15, 42]. На анодных участках происходит

образование комплексов золота различного состава, а на катодных окислитель (O_2 , Cu^{2+} и др.) получает электроны и восстанавливается. В присутствии тиосульфат-ионов, согласно электрохимическому механизму, анодная реакция комплексообразования с золотом имеет вид:

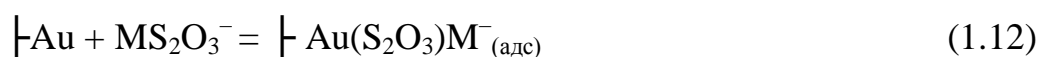


Стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой реакции равен 0.142 В [12].

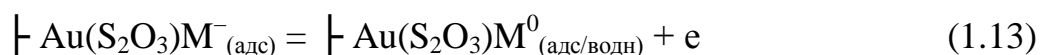
На практике детали взаимодействия тиосульфат-ионов с золотом на его анодных участках имеют различия в зависимости от того какой катион входит в состав соли тиосульфата и состава компонентов раствора.

В отсутствие растворенного аммиака и соединений меди тиосульфатное растворение золота выражается последовательностью реакций (1.12 – 1.14) [39, 43], где катион тиосульфатной соли M^+ представляет собой ионы Na^+ или K^+ . Высокая степень ассоциации тиосульфат-ионов с ионами металла ведет к тому, что фактическая концентрация $MS_2O_3^-$ выше концентрации свободного иона $S_2O_3^{2-}$ [43].

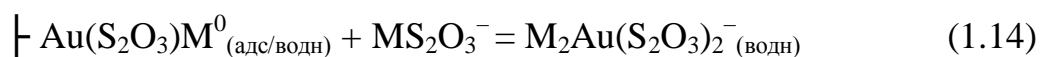
Адсорбция



Анодное окисление



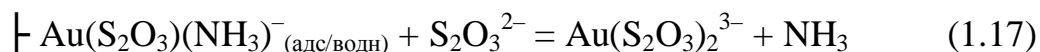
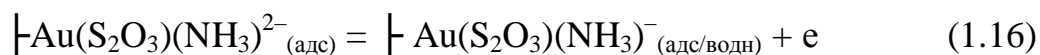
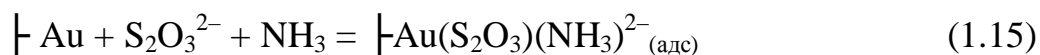
Десорбция/стабилизация



Вовлечение ионов щелочных металлов M^+ в промежуточное соединение $Au(S_2O_3)M^0_{(адс/водн)}$ стабилизирует его, что, по мнению авторов [39], является причиной увеличения скорости растворения. Аналогичным воздействием на скорость растворения золота обладают и ионы кальция [42, 44]. Являясь кислотой Льюиса, ионы Ca^{2+} в большей мере способствуют стабилизации промежуточного соединения $Au(S_2O_3)_2Ca$. Скорость

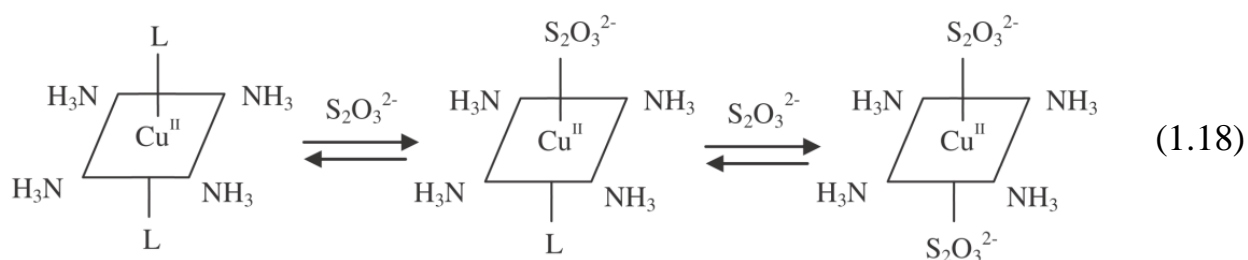
растворения золота в зависимости от вида катиона соли возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$ [39, 42-44].

В присутствии растворенного аммиака и отсутствии соединений меди комплексообразование тиосульфат-ионов с золотом протекает с образованием стабильного промежуточного соединения $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NH}_3)^-_{(\text{адс/водн})}$ [39] (уравнение (1.16)). Это способствует увеличению скорости, которая возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+}$ [39,42-45]. По данным авторов [46], гетеролигандный комплекс $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NH}_3)^-$ менее прочен, чем $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, поэтому в дальнейшем происходит замещение аммиака тиосульфат-ионами (уравнение (1.17)) [39].



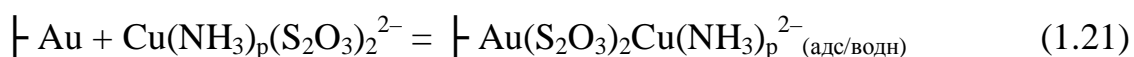
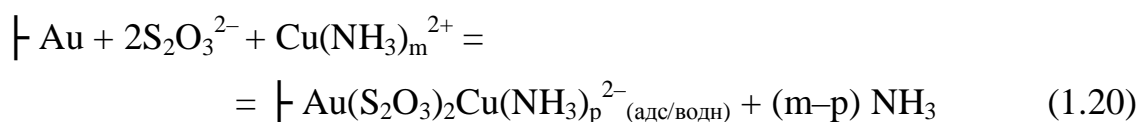
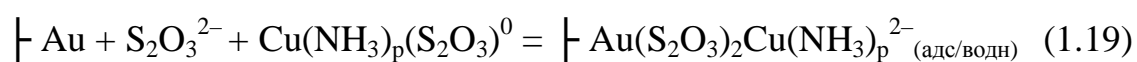
Исследование природы соединений, образующихся на поверхности золота при его растворении в тиосульфат–аммиачных растворах (в отсутствие соединений меди) подтверждает присутствие в их составе аммиачного комплекса золота [40].

По мнению автора работ [29, 35, 39], в присутствии аммиака, ионов меди(II) и тиосульфат-ионов растворение золота протекает по комбинированному адсорбционно/электрохимическому механизму с вовлечением смешанных тиосульфато-аммиачных комплексов меди. Структура этих смешанных комплексов меди представлена уравнением:

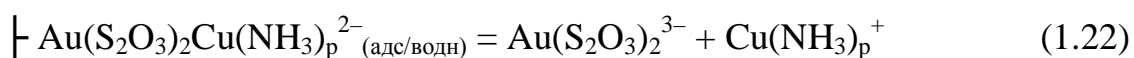


где L – H₂O, NH₃ и др. Тиосульфат-ионы, в соединениях на уравнении (1.18), координированы с центральным атомом в аксиальном положении [47] через атомы кислорода [48].

Смешанные тиосульфато-аммиачные комплексы меди (которые образуются в присутствии аммиака, ионов меди(II) и тиосульфат-ионов) адсорбируются на поверхности золота и формируют промежуточные адсорбированные комплексы Au(S₂O₃)₂Cu(NH₃)_p²⁻_(адс) (уравнения (1.19) и/или (1.20) и/или (1.21) [35, 39, 49]).



По данным [29, 49] координация смешанных тиосульфато-аммиачных комплексов меди с атомами золота осуществляется через атомы серы. После образования адсорбированного комплекса Au(S₂O₃)₂Cu(NH₃)_p²⁻_(адс) на поверхности золота протекают одновременно реакции анодного окисления золота и катодного восстановления меди(II). Анодная и катодная реакции представлены объединенным уравнением (1.22) [29,35,39].



В объем раствора продукты реакции переходят в виде комплексных ионов Au(S₂O₃)₂³⁻ и Cu(NH₃)_p⁺ (p = 2,3). Впоследствии комплексы меди(I) перестраиваются в более стабильные комплексы Cu(S₂O₃)_q^{-(2q-1)} (q = 2,3).

По данным [50], растворение золота в присутствии аммиака, тиосульфат-ионов и ионов меди(II) осуществляется в кинетическом режиме и экспериментальная энергия активации равна 60.0 кДж/моль. В работе [51], посвященной тиосульфатному извлечению золота медь-аммиачными

растворами из электронного лома (печатные платы мобильных телефонов), сообщается о кинетическом режиме с энергией активации 78.6 кДж/моль.

1.2.1.4 Тиосульфатное растворение золота в присутствии окислителей Ni(III), Co(III) и Fe(III)

Основной недостаток использования соединений меди(II) в качестве окислителя для тиосульфатного растворения золота заключается в их неселективном действии, которое приводит к деструкции тиосульфат-ионов [24, 36, 52].

В работах, посвященных тиосульфатному растворению золота в отсутствие медьсодержащих окислителей, в качестве таковых использованы переходные металлы: никель, кобальт и железо. При использовании составов, содержащих в качестве окислителя наблюдается аналогия механизма взаимодействия, описываемого уравнениями (1.8) – (1.10). Никель(III) обеспечивает сравнимую с медью эффективность окисления золота, но в меньшей мере окисляет тиосульфат-ионы [53-55].

В некоторых работах [12, 55] говорится о возможности применения ионов кобальта(III) в качестве окислителя для тиосульфатного растворения золота в присутствии аммиака, но не приводятся количественные параметры, позволяющих провести сравнение этого окислителя с ионами меди(II). Согласно термодинамическим расчетам, которые приведены в работе [56], возможно применения ионов Co(III) для тиосульфатного растворения золота в присутствии аммиака. Сообщается о повышении устойчивости тиосульфат-ионов, которое связывают с более низким окислительным потенциалом пары Co(III)/Co(II), чем у Cu(II)/Cu(I) и более высокой структурной стабильности октаэдрического комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Отмечена необходимость проведения исследований для выяснения кинетики термодинамически возможного процесса.

Для растворения золота в водных тиосульфатных растворах в качестве окислителя применяли ионы Fe(III) в виде комплексов с ЭДТА или оксалат-ионами ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) [57-59]. В присутствии тиосульфат-ионов и названных

комплексов Fe(III) скорость растворения золота низкая, но добавление небольшого количества тиомочевины повышает скорость растворения до уровня, который близок к скорости растворения золота с использованием в качестве окислителя ионов меди(II) (при прочих аналогичных условиях). Увеличение скорости растворения золота в присутствии тиомочевины связывают с двумя факторами: торможение образования и адсорбции серосодержащих соединений на поверхности золота [40, 57, 60]; облегчение анодной реакции благодаря образованию промежуточного смешанного тиосульфат-тиомочевинного комплекса золота [24, 42].

1.2.2 Растворение золота в присутствии тиомочевины

Тиомочевина (тиокарбамид) (рисунок 1.3) с золотом образует прочные водорастворимые двухлигандные катионные комплексы состава $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ ($\log K = 23.3$ [18]), в которых металл координирован с лигандами через атом серы [27, 61]. Комплексообразование с золотом в трехвалентном состоянии не происходит т.к. тиомочевина восстанавливает Au(III) до Au(I) и связывается в комплексы с золотом только при более низкой степени окисления металла [61].

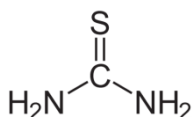


Рисунок 1.3 – Тиомочевина

Растворение золота в водных растворах в присутствии тиомочевины как правило осуществляется при pH меньше 4. Использование кислой среды обусловлено необходимостью предохранения от разложения образующихся тиомочевинных комплексов золота [62-64] (для которых область стабильности представлена на рисунке 1.4) и самой тиомочевины [65, 66] (для которой область стабильности указана на рисунке 1.5).

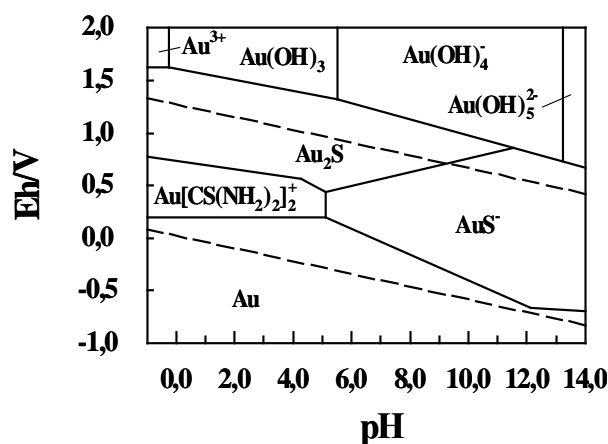


Рисунок 1.4 – Диаграмма Пурбе для системы Au-CS(NH₂)₂-H₂O [62]
Пунктирными линиями обозначена область устойчивости воды

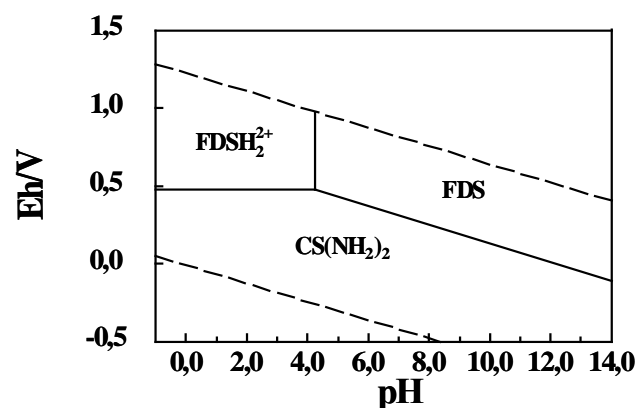


Рисунок 1.5 – Диаграмма Пурбе для системы CS(NH₂)₂-H₂O [65]
Пунктирными линиями обозначена область устойчивости воды

По мнению авторов работы [67] возможно использование щелочной среды для химического растворения золота в присутствии тиомочевины и окислителей при условии введения в раствор стабилизирующих реагентов. Стабилизирующие реагенты, среди которых Na₂SO₃ или Na₂SiO₃, образуют с тиомочевинной устойчивые структуры и тем самым уменьшают скорость ее деструкции в щелочной среде. Однако, в работе [67] отсутствует конкретное описание образующихся устойчивых структур. Приведенные сведения не позволяют однозначно судить об эффективности стабилизирующих реагентов.

Основным достоинством использования водных кислых тиомочевинных растворов для окислительного растворения золота является высокая скорость перехода металла в раствор ($\approx 10^{-6}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ против $\approx 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ для цианирования).

Следует отметить, что в последнее время интерес к тиомочевине как нецианистому растворителю золота уменьшился из-за сообщений о ее возможной канцерогенности [17].

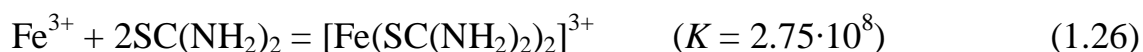
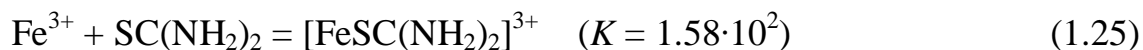
1.2.2.1 Растворение золота в присутствии тиомочевины и катионов Fe(III) в качестве окислителя

В присутствии тиомочевины и ионов железа(III) растворение золота в водных растворах может быть представлено уравнением:



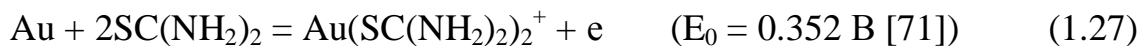
Необходимую для предупреждения деструкции тиомочевины и комплексов золота с тиомочевинной кислотность среды обеспечивают, как правило, введением серной кислоты, которая приводит к большей скорости процесса растворения золота, чем соляная или азотная [68].

Окислительный потенциал ионов трехвалентного железа выше потенциала окисления тиомочевины, но окислительно-восстановительная реакция между тиомочевинной и ионами железа(III) протекает довольно медленно, константа скорости составляет $8.38 \cdot 10^{-4}$ моль⁻¹·дм³·с⁻¹ (энергия активации – 73 кДж/моль) [69]. По данным [70], низкая скорость окислительной деструкции связана с образованием комплексных соединений тиомочевины и ионов Fe(III):



где K – константа устойчивости комплексного соединения. В работе [64] отмечено влияние комплексообразования между тиомочевинной и ионами железа(III) на окислительный потенциал, который для пары $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}/\text{Fe}(\text{II})$ равен 0.390 В. Но обычно в работах по растворению золота в присутствии тиомочевины и ионов железа(III) говорится об электрохимическом механизме, когда на анодных участках образуются комплексные ионы золота и освобождаются электроны (уравнение (1.27)), а

на катодных участках восстанавливаются ионы Fe(III) (уравнение (1.28)) [70, 71].



Скорость окислительного растворения золота в присутствии тиомочевины и ионов Fe(III) лимитирована химической реакцией. Экспериментальная энергия активации согласно данным [71] составляет 58.1 кДж/моль и пассивация не наблюдается, а по данным [73] – 42.8 кДж/моль и наблюдается частичная пассивация из-за блокировки поверхности продуктами распада тиомочевины либо малорастворимыми соединениями золота.

1.2.2.2 Растворение золота в присутствии тиомочевины и формамидиндисульфида в качестве окислителя

Тиомочевина в присутствии окислителей с умеренной силой легко окисляется с образованием формамидиндисульфида [65, 66, 74-77], который способен выступать в качестве окислителя для растворения золота. В широком смысле под «формамидиндисульфидом» подразумевают как протонированную (**FDSH₂²⁺**) так и непротонированную форму (**FDS**).

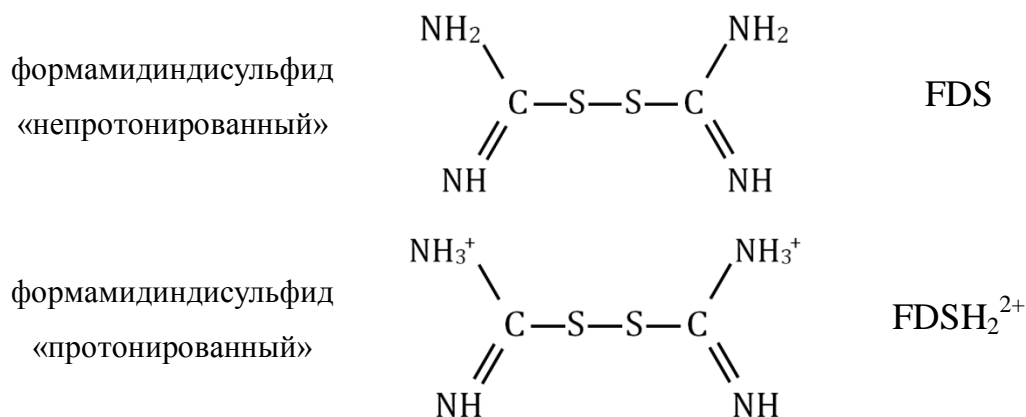
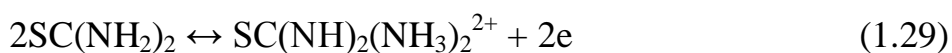


Рисунок 1.6 – Формамидиндисульфид

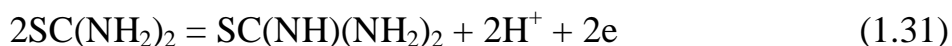
При $\text{pH} < 4.3$ тиомочевина окисляется с образованием формамидиндисульфида в виде протонированного соединения:



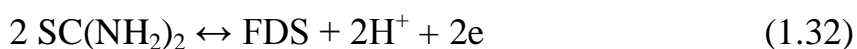
или



При $\text{pH} > 4.3$ окисление тиомочевины характеризуется образованием непротонированного дисульфид формамидина по следующей схеме:



или



При изменении pH среды структура формамидиндисульфида обратимо перестраивается, присоединяя или теряя ионы водорода [65]:

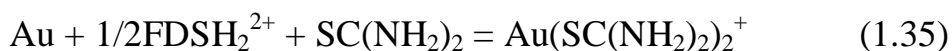


Образование формамидиндисульфида (уравнения (1.29) или (1.31)) является первым этапом окислительной деструкции тиомочевины, который обратим, и может идти в обратном направлении с регенерацией тиомочевины. Формамидиндисульфид является сильным окислителем. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{FDS}$ при $\text{pH} < 4.3$ не зависит от степени кислотности и равен 0.420 В. При $\text{pH} > 4.3$ на окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{FDS}$ оказывает влияние концентрация ионов водорода [65].

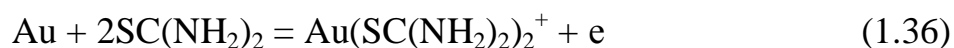
Растворение золота в кислой среде в присутствии тиомочевины и формамидиндисульфида можно представить в следующем виде [78]:



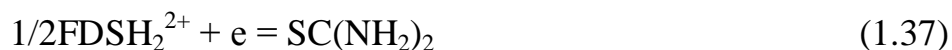
или



Механизм растворения – электрохимический. Образование комплекса золота представлено анодной полуреакцией:



Катодная полуреакция – восстановление формамидиндисульфида:



Растворение золота в присутствии тиомочевины и дисульфида формамида характеризуется кинетикой аналогичной наблюдаемой при использовании в качестве окислителя ионов Fe(III) (кинетический режим; экспериментальная энергия активации составляет 43.4 кДж/моль) [78].

1.2.3 Растворение золота в присутствии тиоцианат-ионов

Тиоцианат-ион (роданид-ион) – это анион тиоциановой (роданистоводородной) кислоты (рисунок 1.7).

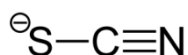
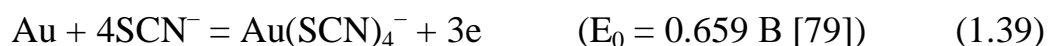


Рисунок 1.7 – Тиоцианат-ион

Тиоцианат-анионы, SCN^- , имеют линейную структуру с атомом углерода в центре и способны образовывать ковалентные соединения и комплексы. Свободные ионы можно рассматриваться как две резонансные формы, $^{\ominus}\text{S}-\text{C}=\text{N}$ и $\text{S}=\text{C}=\text{N}^{\ominus}$. Таким образом, тиоцианат-ион – это амбидентантный лиганд, который имеет донорные функции либо через атом S, либо через N. Это дает два типа комплексов: тиоцианаты, или S-тиоцианаты (обозначаемые как SCN^-) и изотиоцианаты, или N-тиоцианаты (обозначаемые как NCS^-). По утверждению авторов [79] d-металлы пятого и шестого периодов (Au, Ag) образуют S-тиоцианатные комплексы, а d-металлы четвертого периода (Fe, Mn, Ni) образуют преимущественно N-тиоцианатные связи.

Тиоцианат-ион образует стабильные и растворимые комплексы с одновалентным золотом, $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ ($\log K = 17.2$ [18]) и трехвалентным золотом, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ ($\log K = 43.9$ [18]) (уравнения (1.38) и (1.39)).



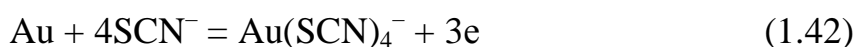
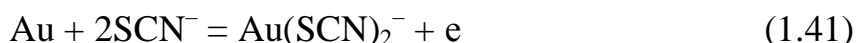
Соотношение образующихся комплексов $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ и/или $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ (уравнения (1.38) и (1.39)) зависит от концентрации тиоцианат-ионов и величины окислительного потенциала [79].

1.2.3.1 Растворение золота в присутствии тиоцианат-ионов и катионов Fe(III) в качестве окислителя

В общем виде растворение золота в водной среде в присутствии тиоцианат-ионов и ионов Fe(III) можно представить схемой [80]:



Этот процесс (уравнение (1.40)) можно переписать как две анодных (уравнение (1.41) и (1.42)) и одну катодную (уравнение (1.43)) полуреакции [80]:



Тиоцианатное растворение золота в присутствии ионов Fe(III) проводят в кислой среде для предотвращения гидролиза окислителя.

Тиоцианат-ионы образуют ряд стабильных комплексных соединений с ионами трехвалентного железа. Образование комплексных соединений снижает окислительный потенциал Fe(III) и концентрацию свободных тиоцианат-ионов [79, 82].

Растворение золота в кислых тиоцианатных растворах с окислителем Fe(III) протекает в смешанном режиме, экспериментальная энергия активации – 32.5 кДж/моль [83].

Скорость растворения золота в кислых тиоцианатных растворах ниже, чем в тиомочевинных растворах, но выше, чем в цианидных или тиосульфатных растворах [84] (скорость $\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ против $\approx 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ для цианирования)

В целях совершенствования технологии растворения золота в кислых тиоцианатных растворах авторами [85,86] предложено использование неводной (ацетоновой) или смешанной (водно-ацетоновой) среды. Сравнение кинетических характеристик процессов растворения золота в водных, водно-ацетоновых и ацетоновых растворах тиоцианата калия показывают, что действие неводного растворителя сводится, в основном, к изменению природы частиц, сольватирующих реагенты, реакцию поверхность и промежуточное состояние. Это ведет к незначительному снижению энергии активации и увеличению диффузионной и кинетической констант скорости процесса.

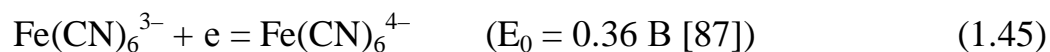
При объемном соотношении воды и ацетона 1:1 растворение золота протекает в кинетическом режиме, скорость растворения возрастает в 1.7 раза относительно водного раствора, экспериментальная энергия активации снижается до 29.5 кДж/моль (для водного раствора она составляет 32.5 кДж/моль) [85, 86].

1.2.3.2 Растворение золота в присутствии тиоцианат-ионов и гексацианоферрата(III) калия в качестве окислителя

Окислительное растворение золота водными растворами в присутствии тиоцианат-ионов и гексацианоферрата (III) калия (K₃[Fe(CN)₆]) представлено схемой [87]:



Повышение величины рН раствора в пределах 1.1 – 9.7 приводит к росту скорости растворения золота. Увеличение скорости объясняется повышением в щелочной среде ОВП цианидного комплекса железа до 0.5 В (уравнение 1.45).



Скорость растворения золота в щелочных тиоцианатных растворах с использованием гексацианоферрата(III) калия в качестве окислителя близка к скорости растворения золота при использовании кислой среды и окислителя ионов Fe(III). Процесс окислительного растворения золота протекает в смешанном режиме, при котором близки скорости химической реакции и конвективной диффузии комплексных соединений золота от границы раздела фаз в объем раствора. Экспериментальная энергия активации равна 51.5 кДж/моль [87].

1.2.4 Растворение золота в присутствии глицина

Глицин (аминоуксусная кислота, аминокетановая кислота) – простейшая алифатическая аминокислота (рисунок 1.8).

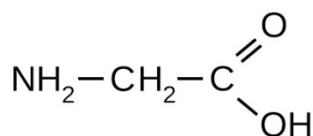


Рисунок 1.8 – Глицин

В водных растворах в зависимости от рН среды глицин существует в форме катиона ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$), цвиттер-иона ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$) или аниона ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$) [88]. Изменение преобладающей формы существования глицина происходит благодаря отщеплению или присоединению протона амино- и карбоксильных групп согласно уравнению:



Глицин образует с золотом анионные диглицинатные комплексы $\text{Au}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2^-$ ($\log K = 18.0$ [18]), где связь с центральным атомом металла осуществляется через азот аминогрупп (донорно-акцепторная) и кислород карбоксильной группы (ионная) (рисунок 1.9) [12].

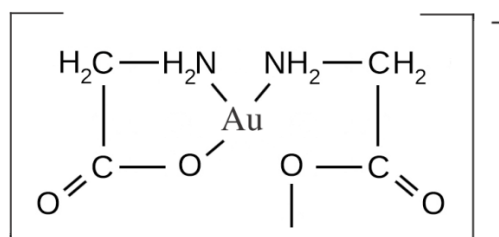
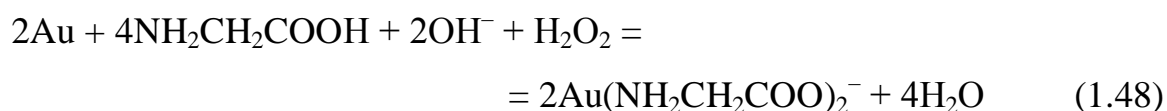


Рисунок 1.9 – Диглицинатный комплекс золота

Стандартный ОВП пары $\text{Au(I)}/\text{Au}$ в присутствии глицина (уравнение (1.47)) составляет 0.784 В [89].



Для предотвращения разложения образующихся глицинатных комплексов процесс растворения золота осуществляют в щелочной среде [12]. По данным [12, 90] с точки зрения скорости растворения золота и стоимости реагента наиболее подходящим окислителем золота в глицинатных растворах является пероксид водорода.



По данным [90, 91] в присутствии ионов меди(II), которые образуют с глицином прочные комплексы, увеличивается скорость растворения золота глицин-пероксидными составами.

Растворение золота в присутствии глицина и пероксида водорода протекает в кинетическом режиме, экспериментальная энергия активации составляет 50 кДж/моль [92].

Основной недостаток использования содержащих глицин составов для выщелачивания золота заключается в низкой скорости растворения металла. В присутствии глицина и пероксида водорода скорость растворения золота ниже, чем при цианировании (скорость $\approx 10^{-10} - 10^{-11}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ против $\approx 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ для цианидов).

Интерес к глицину вызван тем фактором, что он является крупнотоннажным дешевым реагентом, применение которого не ведет к заметным экологическим последствиям.

Существует возможность компенсации недостатков глицина как медленного золоторастворяющего реагента путем технологической организации процесса растворения. Составы на основе глицина могут быть рекомендованы для технологий растворения золота, в которых скорость перехода металла в раствор часто определяется процессами диффузии (перкаляционное или кучное выщелачивание) или где растворение золота является побочным процессом (гидрометаллургия меди [93]).

1.2.5 Растворение золота в присутствии смешанных составов лигандообразующих реагентов

Смешанные составы лигандообразующих реагентов – это растворы, содержащие несколько (обычно два) разнородных лигандообразующих соединения, каждый из которых при подходящих окислительных условиях способен самостоятельно образовывать комплексы с выщелачиваемым металлом и переводить его в раствор. Интерес к процессу растворения металлов в присутствии разнородных лигандообразующих реагентов связан с синергетическим увеличением скорости перехода металла в раствор (т.е. величина повышения скорости растворения выше, чем при простом суммировании скоростей растворения, полученных при отдельном использовании этих же лигандообразующих реагентов в аналогичных

условиях). Причина увеличения скорости растворения металлов при использовании составов с разнородными лигандообразующими веществами связан с образованием гетеролигандных (разнолигандных, смешаннолигандных) комплексов, которые характеризуются более высокой прочностью, чем гомолигандные комплексы, образованные этими же лигандообразующими веществами [94, 95].

Вышеописанная взаимосвязь между более высокой прочностью гетеролигандных комплексов относительно соответствующих гомолигандных комплексов и увеличением скорости растворения справедлива для серебра, который по химическим свойствам близок к золоту. По данным [94, 95] скорость растворения серебра синергетически увеличивается в присутствии разнородных лигандообразующих соединений (SCN^- , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) благодаря образованию гетеролигандных комплексов серебра, которые обладают более высокой прочностью по сравнению с монолигандными комплексами [96].

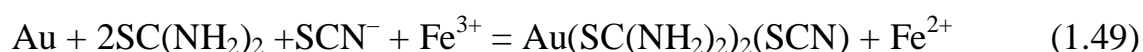
Увеличение скорости растворения золота благодаря образованию его гетеролигандных комплексов при использовании смеси разнородных лигандообразующих реагентов (аналогично серебру) исследовано недостаточно. Основная причина этого – ограниченность сведений о прочности гетеролигандных комплексов золота. Имеющиеся данные о гетеролигандных комплексах золота в некоторых случаях подтверждают повышение их прочности относительно гомолигандных комплексов образованных этими же лигандообразующими соединениями. Согласно данным [97], тиосульфатные комплексы золота взаимодействуют с сульфит-ионами, образуя гетеролигандные комплексы состава $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$, прочность которых выше чем у гомолигандных комплексов $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ или $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$.

В работе [98] полуэмпирическим методом проведен расчет возможных структур комплексных ионов золота смешанного состава, в которых присутствуют цианид-, роданид- и тиосульфат-ионы в различных сочетаниях.

Рассчитаны теоретические значения энергии образования и энергии гидратации, на основании которых проведена оценка степени устойчивости в водном растворе. Наиболее термодинамически стабильные комплексы золота: $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})^-$, $\text{Au}(\text{CN})(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_3(\text{SCN})^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2^-$ (*транс*), $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})_3^-$, $\text{Au}(\text{CN})_3(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (*транс*), $\text{Au}(\text{CN})(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ (*транс*), $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})_2(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ (*транс*) и $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (*цис*). Согласно расчетам цианидные комплексы золота с участием тиоцианат- и тиосульфат-ионов имеют сравнимую, а в ряде случаев и более высокую прочность, чем чисто цианидные комплексы.

Кроме того, что информация об образовании и прочности гетеролигандных комплексов золота ограничена, имеющиеся данные практически не сочетаются с данными о кинетике растворения золота в присутствии разнородных лигандообразующих соединений.

В работе [99] изучен процесс растворения золота в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и ионов трехвалентного железа в качестве окислителя. Исследование [100] посвящено практическому применению данных растворов для извлечения золота из руды. В присутствии двух лигандообразующих реагентов отмечен синергетический эффект [99] (о таком эффекте в присутствии данных лигандообразующих реагентов также упоминается в работе [80]). По данным [101] в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов золото образует гетеролигандный комплекс состава $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{SCN})$, но каких-либо сведений о прочности данного комплекса не приводится. Уравнение реакции растворения золота с образованием гетеролигандных комплексов в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов железа(III) имеет вид [99]:



Растворение осуществляется в смешанном режиме с экспериментальной энергией активации равной 34.4 кДж/моль [99]. Важно отметить, что исследование кинетики растворения золота в работе [99] проведено в узких границах концентраций реагентов, поскольку основной целью являлось активация тиоцианатного растворения золота путем добавления небольшого количества тиомочевины.

По данным авторов работ [102-104], при совместном присутствии тиосульфат- и сульфит-ионов наблюдается увеличение скорости в автоклавном процессе растворения золота. Увеличение скорости растворения золота не связывают с влиянием гетеролигандных тиосульфат-сульфитных комплексов золота, которые способны образовываться в данном растворе и обладают более высокой прочностью, чем гомолигандные тиосульфатные или сульфитные комплексы золота [97]. Целью добавления сульфит-ионов в этих работах является поддержание необходимой концентрации тиосульфат-ионов в условиях высоких значений давления и температуры, тем самым стабилизируя раствор и ускоряя растворение золота.

По данным [39], в присутствии растворенного аммиака и отсутствии соединений меди комплексообразование тиосульфат-ионов с золотом протекает через стадию образованием стабильного промежуточного гетеролигандного комплекса $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NH}_3)^-$. Несмотря на то, что константа стойкости этого комплекса ($\log K = 20.0$ [38]) занимает промежуточное положение между значениями прочности гомолигандных комплексов $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, присутствие аммиака приводит к существенному увеличению скорости растворения золота. Предполагается, что роль аммиака в повышении скорости растворения золота при использовании тиосульфатных растворов не сводится только к образованию поверхностных смешанных тиосульфато-аммиачных соединений золота [37, 38, 40,41], аммиак также препятствует появлению серосодержащей пленки, которая может образоваться на поверхности золота в результате деструкции тиосульфат-ионов [37, 38, 40, 41].

Растворение золота в тиосульфатных растворах (окислитель – ионы железа(III) в виде комплексов с ЭДТА или оксалат-ионами) протекает более интенсивно при добавлении небольшого количества тиомочевины [57-59]. Увеличение скорости растворения золота в присутствии тиомочевины связывают с двумя факторами: торможение образования и адсорбции серосодержащих соединений на поверхности золота [40, 57, 60]; облегчение анодной реакции благодаря образованию промежуточного смешанного комплекса $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)^-$ [24, 42].

По данным [105], анодное растворение золота в присутствии тиомочевины или сульфита натрия при использовании щелочной среды практически не происходит. Растворение золота наблюдается, если в щелочных растворах одновременно присутствуют тиомочевина и сульфит натрия. Скорость растворения золота увеличивается с ростом содержания как тиомочевины так и сульфита натрия.

В работе [91], отмечено синергетическое увеличение скорости растворения золота, если в растворе одновременно присутствуют глицин и гистидин. Растворение золота осуществляли в щелочной среде с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. Механизм возникновения синергетического эффекта не указан.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Методика проведения эксперимента

Кинетику растворения золота изучали методом вращающегося диска. Схема установки представлена на рисунке 2.1. Установка состоит из штатива с закрепленным на ней синхронным двигателем. Двигатель обеспечивает изменение частоты вращения диска в диапазоне 1.6-25 оборотов в секунду. Поддержание необходимой температуры раствора осуществляется с точностью 0.2°C с помощью нагревателя в рубашке из термостойкого стекла и регулируется контактным термометром.

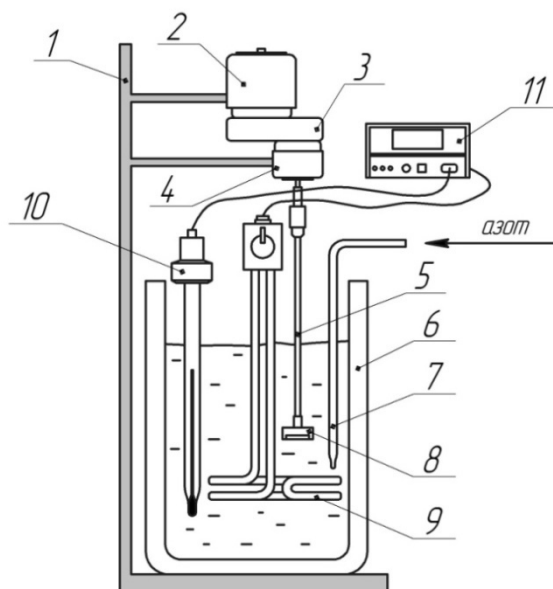


Рисунок 2.1 – Схема установки для исследования кинетики гетерогенных процессов растворения методом вращающегося диска:

- 1 – штатив; 2 – синхронный двигатель; 3 – редуктор; 4 – втулка с подшипниками;
5 – вал; 6 – реактор; 7 – капилляр для подвода инертного газа; 8 – держатель с диском из исследуемого вещества; 9 – нагревательный элемент; 10 – контактный термометр;
11 – термореле

Перед каждым опытом образец золота (чистота – 99,9%) в виде диска диаметром 25 мм, вклеенный во фторопластовую оправку тщательно выравнивали и полировали используя водостойкую карбид кремниевую шлифовальную бумагу (P 1500) [106]. После чего диск промывали

дистиллированной водой, переносили в реактор с исследуемым раствором и включали секундомер. Для всех опытов использовали свежеприготовленные растворы. Через заданные промежутки времени отбирали пробы раствора. После анализа проб строили график зависимости количества растворенного золота от времени проведения процесса. По тангенсу угла наклона кинетической зависимости на начальном участке находили скорость растворения. Удельную скорость процесса растворения W (моль·дм⁻²·с⁻¹) рассчитывали согласно количеству вещества Δn (моль), переходящего в раствор с единицы площади поверхности S (дм²) за единицу времени $\Delta \tau$ (с):

$$W = \Delta n / (S \cdot \Delta \tau) \quad (2.1)$$

После проведения эксперимента твердые продукты реакции на поверхности золотого диска исследовали методами РФЭС и ИК-спектроскопии.

2.2 Методика определение содержания золота в пробах

Концентрацию комплексных соединений золота в пробах определяли методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Спираль-17» или фотометрически на спектрофотометре «ПЭ-53008». Дополнительной серией экспериментов определена равноценность двух методов анализа [107,108].

2.2.1 Подготовка проб к анализу

Подготовка проб заключается в удалении соединений, которые способны исказить результаты определения, и превращения золота в форму, удобную для проведения анализа. Отобранные пробы обрабатывали царской водкой (смесь концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 3:1) для разложения органических компонентов и перевода золота в форму хлоридного комплекса. После чего раствор выпаривали почти досуха на песчаной бане и осуществляли отделение от матрицы/концентрирование золота методом соосаждения с теллуrom [109]. Метод соосаждения с

теллуrom не допускает наличие окислителей в пробе, поэтому следы азотной кислоты удаляли многократным выпариванием с концентрированной HCl [107,108].

К аналитической пробе в виде раствора Au (III) в 1 М HCl прибавляли 1 мл раствора тетраоксида теллура с концентрацией 1 мг/мл. Раствор, содержащий хлорид Te(IV) с концентрацией 1 мг/мл, получали растворением теллура чистотой 99,98% в азотной кислоте с последующим переводом в хлоридные формы упариванием с концентрированной HCl. Пробу нагревали почти до кипения, восстанавливали Au и Te 20%-ным раствором хлорида олова (II) и продолжали нагревание до полной коагуляции теллура. Осадок, состоящий из золота и теллура, фильтровали через стеклянный фильтр, промывали 0.1 М HCl и растворяли в 3 мл царской водки. Полученный раствор переносили в мерные колбы для проведения анализа и доводили до необходимого объема 0.1 М раствором HCl [107,108].

Параллельно с рабочими готовили холостую пробу. Для этого в колбу вносили 3 мл царской водки, 1 мл раствора тетраоксида теллура (1 мг/мл) и доводили до метки 0.1 М раствором хлороводородной кислоты.

Отделение золота соосаждением с теллуrom в качестве носителя использован в совокупности с последующим определением содержания золота либо методом атомно-абсорбционной спектроскопии либо фотометрически с тиокетоном Михлера [108].

2.2.2 Атомно-абсорбционное определение золота

Для определения концентрацию золота в растворах применяли атомно-абсорбционный спектрометр «Спираль-17», предназначенный для определения массовой концентрации химических элементов в жидких пробах с электротермическим спиральным вольфрамовым атомизатором [110]. В качестве резонансной линии использовали длину волны 242.8 нм, газовая среда – аргон, аналитический сигнал – площадь пика абсорбции.

Растворы проб золота после соосаждения с теллуrom и холостую пробу переносили в пластиковые пробирки и помещали их в соответствующие

позиции столика пробоотборника. Аналитический сигнал, который получен с учетом автоматической компенсации фона, для каждого из растворов измеряли не менее трех раз. Количественное определение золота осуществляли по градуировочной зависимости, полученной с помощью измерения поглощения стандартными растворами с известной концентрацией[107].

Стандартные растворы готовили растворением металлического золота (99.9 %) в царской водке с последующим разбавлением раствором соляной кислоты до требуемой концентрации.

2.2.3 Фотометрическое определение золота

Анализ осуществляли в водно-изопропанольной среде с высокочувствительным спектрофотометрическим реагентом для определения золота тиокетоном Михлера (ТКМ) (рисунок 2.2). Тиокетон Михлера (4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон) представляет собой рубиново-красное кристаллическое вещество; обладает восстановительными свойствами; с золотом образует комплексное соединение, характеризующееся большой прочностью и высоким значением молярного коэффициента поглощения; практически нерастворим в воде; хорошо растворим в бензоле, кетонах, диметилформамиде, хлороформе и спиртах. Взаимодействие Au(III) с тиокетоном Михлера сопровождается восстановлением до Au(I) с последующим образованием комплекса.

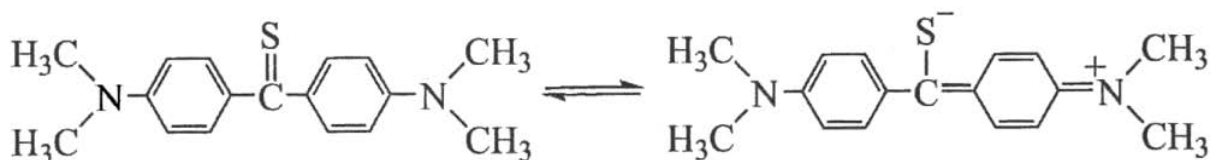


Рисунок 2.2 - Тиокетон Михлера

Измерения оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре ПЭ-53008 в кювете 1 см при длине волны $\lambda = 540$ нм.

После отделения золота соосаждением с теллуrom отбирали аликвоту из раствора пробы, содержащей Au(III). Удаляли следы азотной кислоты

выпариванием с концентрированной HCl на песчаной бане. Затем приливали реагенты в следующем порядке: 5 мл дистиллированной воды; 2.5 мл ацетатного буфера pH = 3.0; 1 мл раствора ТКМ в изопропанол (10⁻³ M); 10 мл изопропилового спирта и доводили дистиллированной водой до 25 мл. На 15 мин оставляли в темноте и после этого определяли оптическую плотность [108].

Количественное определение золота осуществляли по градуировочной зависимости, полученной с помощью измерения поглощения растворами с известной концентрацией.

2.3 Методы изучения твердых продуктов реакции

В результате растворения в различных системах возможно образование твердых продуктов реакции на поверхности золотого диска. Изучение природы образующихся соединений проводили методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии.

2.3.1 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

В методе РФЭС анализируется кинетическая энергия электронов эмитированных с поверхности образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Результат съемки образца представляет собой спектр – график зависимости интенсивности потока испускаемых электронов от энергии связи этих электронов в образце. Затем по спектру проводят качественный (определение химических сдвигов аналитических подуровней элементов) и количественный (определение концентраций атомов на поверхности) анализ.

Уравнение фотоэлектронной эмиссии может быть записано следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi \quad (2.2)$$

где $E_{\text{кин}}$ – измеренная величина кинетической энергии; $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона на энергетическом подуровне; $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта; φ – работа выхода материала спектрометра [111, 112].

Спектры РФЭС сняты на спектрометре ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий PHOIBOS 100-5MCD (SPECS) и источника рентгеновских лучей XR-50 (SPECS), где для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK_{α} излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 100 Вт. Спектры регистрировали при $2 \cdot 10^{-6}$ Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме.

Обзорные спектры получали с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 80 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировались с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ.

2.3.2 Фурье ИК-спектроскопия пленки

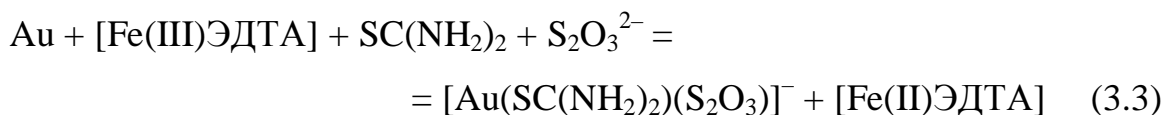
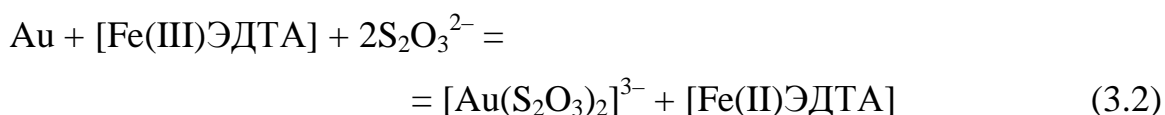
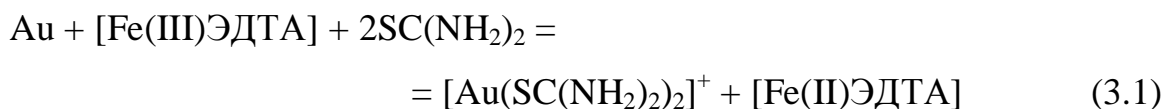
После проведения эксперимента по растворению золота в различных средах изучен состав промежуточных продуктов реакции, образующихся на поверхности металлического образца. Исследование осуществляли методом отражательной (скользящей) ИК-спектроскопии. Спектры получены на Фурье-спектрометре «ФСМ1201»: диапазон $400 - 4000$ cm^{-1} ; интерферометр с самокомпенсацией; детектор $LiTaO_3$; базовое программное обеспечение FSPEC; приставка скользящего отражения с углом 80° . Спектр снимали относительно золотого диска, не подвергавшегося травлению.

Зеркальная отражательная спектроскопия измеряет излучение, отраженное от поверхности. Таким образом, образец должен быть отражающим или нанесен на отражающую подложку. Эта методика имеет особое значение для изучения различных поверхностей. Зеркальное отражение происходит, когда отраженный угол излучения равен углу падения. Количество света, отраженного от поверхности зависит от угла падения, показателя преломления, шероховатости поверхности и абсорбционных свойства образца. Полученные спектры отражения несут ту же информацию, что и спектры пропускания, но могут отличаться от них в результате суперпозиции коэффициента поглощения нормального спектра с дисперсией показателя преломления.

Глава 3. Окислительное растворение золота в присутствии смешанных составов лигандообразующих веществ

3.1 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с комплексами Fe(III)ЭДТА в качестве окислителя

Растворение золота при совместном присутствии в растворе тиомочевины (**Tu**), тиосульфат-ионов(**Ts**) и комплексов ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом (**Fe(III)ЭДТА**) в качестве окислителя является результатом вклада трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиомочевинных и тиосульфатных) комплексов (уравнения (3.1) и (3.2)) и гетеролигандного комплекса золота (уравнение (3.3)). По мнению авторов работы [42] гетеролигандный комплекс золота имеет вид $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{S}_2\text{O}_3)$.



Комплексообразование ионов Fe(III) с ЭДТА позволяет избежать гидролиза ионов железа в слабокислых и нейтральных растворах. Следует отметить что, Fe(III)ЭДТА не проявляет окислительной активности ни в отношении тиосульфат-ионов (которые обладают восстановительными свойствами) [114] ни в отношении тиомочевины [58].

Необходимую концентрацию тиосульфат-ионов обеспечивали добавлением расчетного количества тиосульфата натрия.

3.1.1 Влияние основных факторов на скорость растворения золота

3.1.1.1 Существенным фактором, который оказывает влияние на процесс растворения, является рН среды. Исследована зависимость скорости растворения золота (W) в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от величины рН. Коррекцию рН до заданных в эксперименте значений проводили добавлением в раствор 0.1 н раствора карбоната натрия. Результаты исследования представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты опытов по изучению влияния рН среды на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

рН	9,19	7,13	6,30	4,74
$W \cdot 10^7$, моль/(дм ² ·с)	0,19	2,06	3,64	4,31

Значения скорости растворения золота при $\text{pH} < 4.5$ не определяли по причине снижения в кислых растворах устойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются согласно уравнению (3.4) [115].



По данным таблицы 3.1 построен график зависимости скорости растворения золота в тиомочевино-тиосульфатных растворах от величины рН среды.

Наблюдаемое на рисунке 3.1 падение скорости растворения золота по мере роста рН, вероятно, связано с уменьшением окислительной активности Fe(III)ЭДТА вследствие образования гидроксокомплексонатов железа(II) и (III), на существование которых указывают авторы работы [116].

Проведенное исследование показало, что минимально допустимая величина рН, которая в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов одновременно удовлетворяет требованиям высокой скорости растворения золота и достаточной стабильности реагентов, равна 5.0. Последующие

эксперименты проведены при этой величине рН, которую поддерживали с помощью ацетатного буфера.

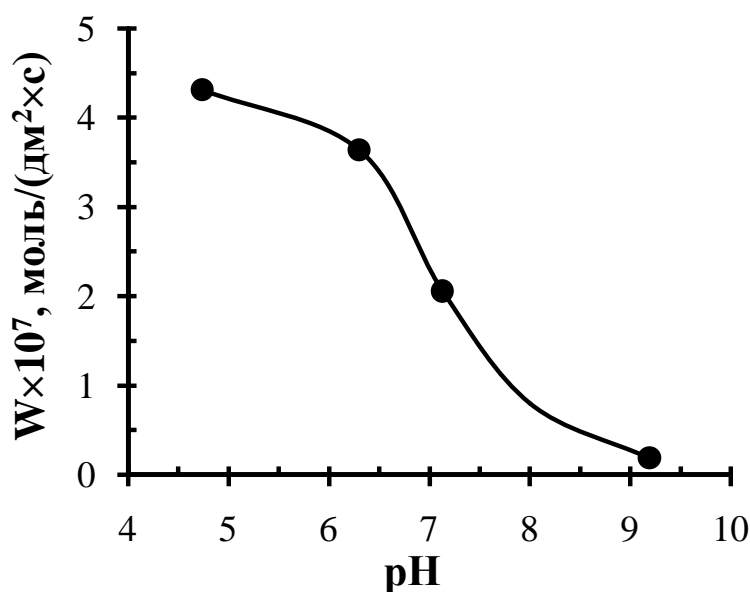


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от величины рН среды (таблица 3.1)

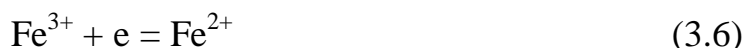
3.1.1.2 В качестве влияющего фактора на скорость растворения золота рассмотрен окислительно-восстановительный потенциал пары $Fe(III)ЭДТА/Fe(II)ЭДТА$ при $pH = 5.00$. Расчет проведен на основании следующих данных:

- для равновесия Fe^{3+}/Fe^{2+} стандартный электродный потенциал $E_0 = +0.771$ В [72];
- для $[Fe(III)ЭДТА]$ константа образования $pK = 25.1$ [116];
- для $[Fe(II)ЭДТА]$ константа образования $pK = 14.3$ [116].

В соответствии с соотношением

$$\Delta G = -nFE \quad (3.5)$$

Рассчитана энергии Гиббса реакции



которая равна $\Delta G_1 = -74.39$ кДж/моль.

Изменение энергий Гиббса в реакциях





которые рассчитаны согласно зависимости

$$\Delta G = -2.3RT \cdot pK \quad (3.9)$$

численно равны $\Delta G_2 = -143.19$ кДж/моль и $\Delta G_3 = -81.75$ кДж/моль соответственно.

Изменение энергии Гиббса в реакции



рассчитали по схеме

$$\Delta G_4 = \Delta G_1 - \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad (3.11)$$

Величина изменения энергии Гиббса для реакции (3.10) составляет $\Delta G_4 = -12.95$ кДж/моль. Согласно рассчитанному значению энергии Гиббса ΔG_4 и уравнению (3.5) потенциал пары Fe(III)ЭДТА/Fe(II)ЭДТА при pH = 5.00 составляет +0.134 В. Поскольку при таком потенциале окислителя Fe(III)ЭДТА происходит растворение золота в присутствии одновременно тиомочевины и тиосульфат-ионов, можно сделать вывод о высокой прочности комплекса Au^+ с этими лигандами, что существенно снижает его благородность в этой среде.

3.1.1.3 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации окислителя (Fe(III)ЭДТА) при равных молярных концентрациях тиомочевины и тиосульфат-ионов. Эксперимент проведен при удалении из раствора кислорода путем барботирования азота за 5 минут до начала и в течение всего опыта. Результаты исследования представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты опытов по изучению влияния концентрации окислителя на скорость растворения золота при [Tu] = 0.25 М; [Ts] = 0.25 М; pH = 5.00; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

C(Fe(III)ЭДТА), М	0,001	0,002	0,005	0,01	0,025	0,04
W·10⁷, моль/(дм²·с)	0,97	1,42	2,67	4,04	5,39	6,10

По данным таблицы 3.2 построен график зависимости скорости растворения золота в тиомочевино-тиосульфатных растворах от концентрации окислителя Fe(III)ЭДТА.

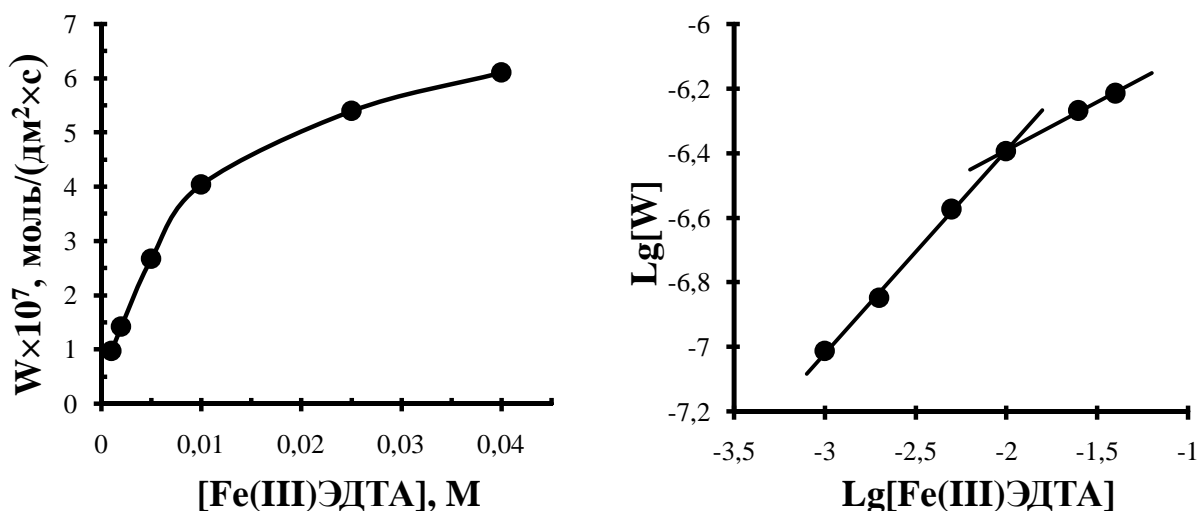


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.2)

Из рисунка 3.2 следует, что в интервале концентраций окислителя 0.001 – 0.01 М наблюдается порядок скорости по его концентрации равный 0.63. При дальнейшем увеличении концентрации Fe(III)ЭДТА величина порядка скорости по его концентрации уменьшается ($W \sim [\text{Fe(III)ЭДТА}]^{0.30}$). Как видно из рисунка 3.2 концентрация Fe(III)ЭДТА равная 0.01 М является достаточной для эффективного растворения золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации лигандов проводились при этой концентрации Fe(III)ЭДТА.

3.1.1.4 Определено влияние одновременного присутствия тиомочевины и тиосульфат-ионов на скорость растворения золота (рисунок 3.3). В одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.3) исследована зависимость скорости растворения золота от состава присутствующих лигандообразующих веществ. Представлены зависимости скорости растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов (0.25 М), в присутствии тиомочевины (0.25 М) и при их совместном присутствии (тиомочевина (0.25 М) / тиосульфат-ионы (0.25 М)). Зависимость скорости растворения

золота от совместно присутствующих тиомочевины и тиосульфат-ионов на рисунке 3.3 представлена двумя линиями. Отрезок 1 (●) получен непосредственно в результате эксперимента по растворению золота в присутствии смешаннолигандного состава. Отрезок 2 (○) имитирует растворение золота смешаннолигандным составом при отсутствии их взаимного влияния на скорость растворения. Положение отрезка 2 (○) соответствует результату суммирования двух зависимостей «Q – t», полученных экспериментально для процессов растворения золота в присутствии только тиомочевины (■) и в присутствии только тиосульфат-ионов (▲), когда исключено их взаимное влияние.

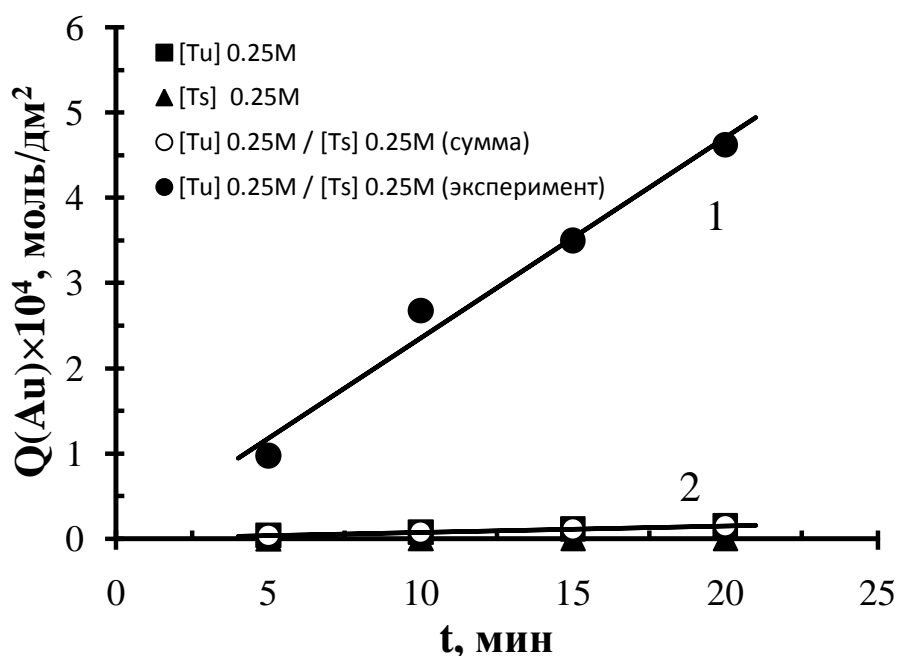


Рисунок 3.3 – Влияние совместного присутствия тиомочевины и тиосульфат-ионов на скорость растворения золота при $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Из рисунка 3.3 видно, что при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Так,

скорость растворения, соответствующая отрезку 1 (●) (получена экспериментально и равна $4.07 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм²·с)) более чем в 30 раз выше скорости, соответствующей отрезку 2 (○) ($1.25 \cdot 10^{-8}$ моль/(дм²·с)). Увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

3.1.1.5 С целью выяснения деталей макромеханизма определен режим процесса растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем Fe(III)ЭДТА. Для выявления режима процесса растворения необходим комплексный анализ влияния температуры и частоты вращения золотого диска на скорость растворения. Зависимость скорости растворения определена в интервале температур 15 – 45°C (таблица 3.3 и рисунок 3.4). Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота измеряли в диапазоне $1.6 - 25 \text{ с}^{-1}$ (таблица 3.4 и рисунок 3.5).

Таблица 3.3 – Результаты опытов по изучению влияния температуры на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

T, K	288	298	308	318
$W \cdot 10^7$, моль/(дм²·с)	2,17	4,07	4,93	6,89

Таблица 3.4 – Результаты опытов по изучению влияния частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$

n, с⁻¹	1,6	4	10	25
$W \cdot 10^7$, моль/(дм²·с)	1,95	2,65	4,07	4,94

По данным таблицы 3.3 и таблицы 3.4 построены графики зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от

температуры в координатах $\text{Ln}[W] - 1/T$ и частоты вращения диска в логарифмических координатах соответственно.

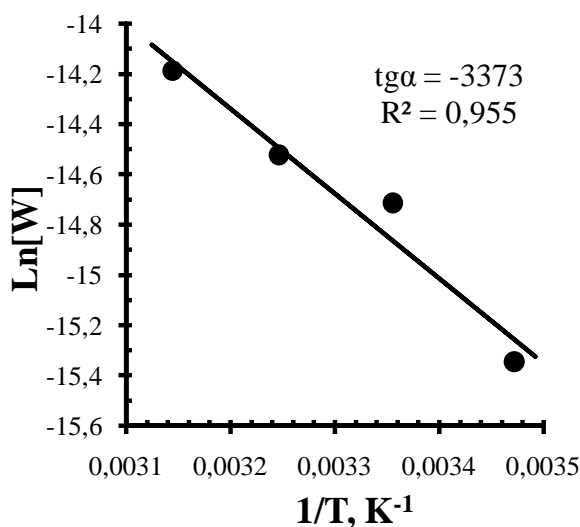


Рисунок 3.4 – Зависимость логарифма скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.3)

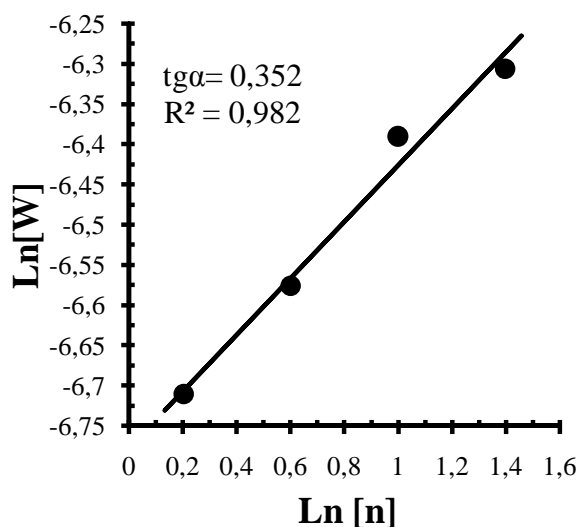


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.4)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\text{Ln}[W] - 1/T$ (рисунок 3.4) рассчитана экспериментальная энергия активации, которая составляет 28,1 кДж/моль.

Из зависимости на рисунке 3.5 следует, что порядок скорости растворения по частоте вращения диска равен 0,35.

Анализ величин экспериментальной энергии активации и порядка по частоте вращения диска показывает, что растворение золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем Fe(III)ЭДТА протекает в близком к диффузионному смешанном режиме.

Для подтверждения сделанного вывода о режиме процесса проведено сравнение вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости растворения золота. Значения диффузионной и кинетической составляющих скорости оценивали на основе уравнения Левича для смешанного режима [5]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_D} \quad (3.12)$$

где j – суммарный поток растворенного вещества; j_K – предельное значение скорости реакции; j_D – предельный поток диффузии. Модифицированное уравнения Левича для смешанного режима имеет вид[83]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{кин}} + \frac{1}{W_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.13)$$

где n – частота вращения диска. Значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$ (кинетическая и диффузионная составляющие скорости) определяются из графика зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от частоты вращения диска в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$. Такой график (рисунок 3.6) построен по данным таблицы 3.4.

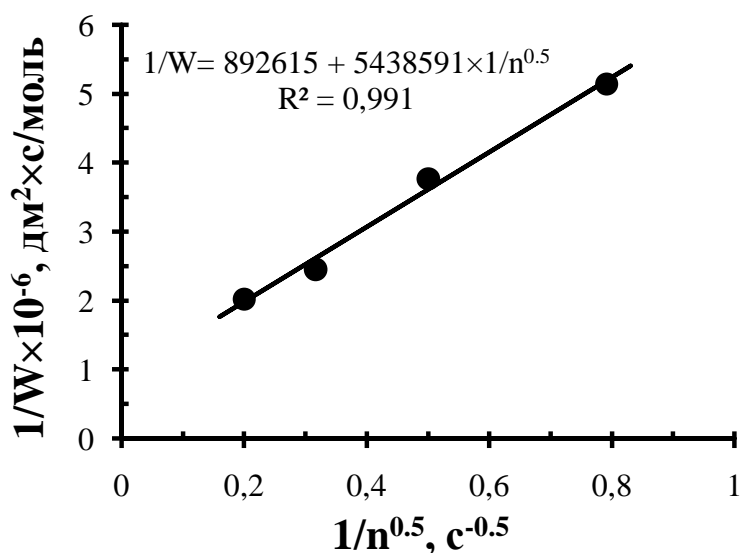


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от частоты вращения диска при $[Tu] = 0.25$ М; $[Ts] = 0.25$ М; $[Fe(III)ЭДТА] = 0.01$ М; $pH = 5.00$; $T = 298$ К

По величинам коэффициентов в уравнении линейной зависимости на рисунке 3.6 рассчитаны значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$. Исходя из соотношения

$1/W_{\text{кин}} = 892615$ кинетическая слагаемая скорости растворения золота составляет $1.12 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Согласно соотношению $1/W_{\text{диф}} = 5438591$ диффузионная составляющая скорости равна $1.84 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм²·с).

Расчеты показали, что диффузионная составляющая скорости почти на порядок меньше кинетической, следовательно, наиболее вероятная лимитирующая стадия процесса растворения – диффузия и режим диффузионный.

Для выявления направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока подводимых реагентов по формуле:

$$j = 0.62D^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (3.14)$$

(концентрация Fe(III)ЭДТА $C = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $D = 4.67 \cdot 10^{-6}$ см²/с (использован коэффициент диффузии иона Fe³⁺[72]); кинематическая вязкость $\nu = 0.01$ см²/с, частота вращения диска 10 с⁻¹ или 62.8 рад/с) и составляет $2.96 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Это значение почти на порядок выше экспериментальной скорости растворения, которая составляет $4.07 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм²·с) при тех же условиях. Поскольку диффузионный поток лигандообразующих веществ еще выше (для тиомочевины при $D_{\text{Tu}} = 1.10 \cdot 10^{-5}$ см²/с [78] и $[\text{Tu}] = 0.25$ М диффузионный поток равен $1.31 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм²·с); для тиосульфат-ионов при $D_{\text{Ts}} = 1.61 \cdot 10^{-5}$ см²/с [115] и $[\text{Ts}] = 0.25$ М – $1.69 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм²·с)), то процесс растворения не может быть лимитирован диффузией подводимых реагентов. Единственным диффузионным процессом, который способен тормозить массообмен, является диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска.

Расчет диффузионного потока от поверхности диска в объем раствора не проводили ввиду отсутствия значений коэффициентов диффузии продуктов взаимодействия.

Таким образом, растворение золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов Fe(III)ЭДТА в качестве окислителя протекает в диффузионном режиме и определяется скоростью диффузии продуктов реакции в объем раствора.

3.1.1.6 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов, которая составляла 0.25 М (таблица 3.5 и рисунок 3.7).

Таблица 3.5 – Влияние концентрации тиомочевины на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиосульфат-ионов; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(\text{Tu}), \text{ M}$	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$W \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0,001	1,704	2,951	3,605	3,831	4,251	5,109	6,036

По данным таблицы 3.5 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов.

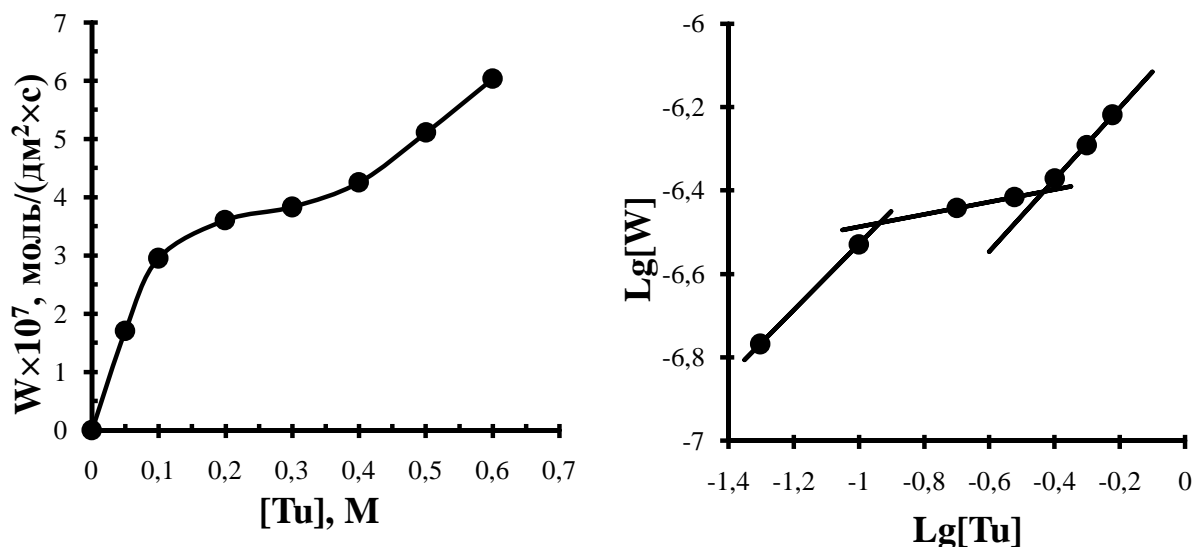


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.5)

Из рисунка 3.7 видно, что в присутствии 0.25 М тиосульфат-ионов и в отсутствие тиомочевины (первая точка на графике) скорость растворения золота низкая. Добавление в раствор тиомочевины приводит к непрерывному росту скорости растворения. Как видно из рисунка 3.7, в исследуемой зависимости можно выделить три участка с разными значениями порядков скорости по концентрации тиомочевины: при концентрации менее 0.1 М ($W \sim [Tu]^{0.79}$), в интервале 0.1 – 0.4 М ($W \sim [Tu]^{0.15}$) и выше 0.4 М ($W \sim [Tu]^{0.86}$). Подобный ход кривой может свидетельствовать о смене макромеханизма исследуемого процесса растворения по мере роста концентрации тиомочевины.

3.1.1.7 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины, которая составляла 0.25 М (таблица 3.6 и рисунок 3.8).

Таблица 3.6 – Влияние концентрации тиосульфат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиомочевины; $[Tu] = 0.25$ М; $[Fe(III)ЭДТА] = 0.01$ М; $pH = 5.00$; $T = 298$ К; $n = 10$ с⁻¹

C(Ts), М	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
W·10⁷, моль/(дм²·с)	0,12	1,70	2,54	3,37	4,12	3,75	4,38	4,14

По данным таблицы 3.6 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины.

Из рисунка 3.8 видно, что в присутствии 0.25 М тиомочевины и в отсутствие тиосульфат-ионов (первая точка на графике) скорость растворения золота низкая. Добавление в раствор тиосульфат-ионов приводит к росту скорости растворения. При концентрации тиосульфат-ионов менее 0.3 М порядок скорости по тиосульфату составляет 0.49, дальнейшее повышение концентрации тиосульфат-ионов почти не влияет на скорость растворения золота, порядок по тиосульфат-ионам приближается к нулю.

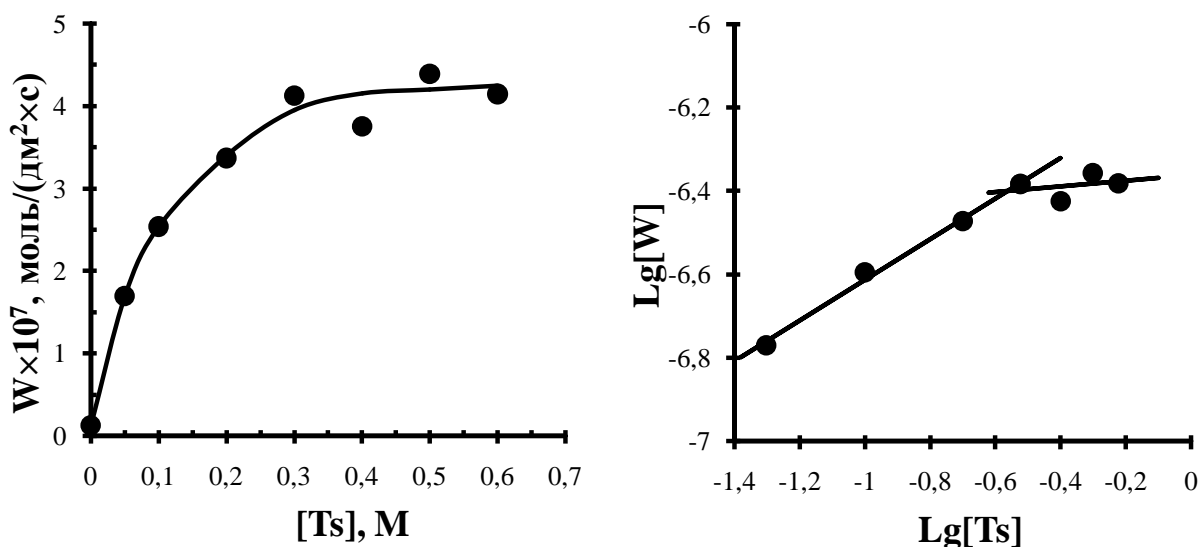


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.6)

3.1.1.8 С целью вскрыть ранее обнаруженный эффект синергетического увеличения скорости растворения золота в присутствии двух лигандообразующих веществ (рисунок 3.3) исследовали зависимость скорости растворения от концентрации лигандов визомолярной серии опытов. Такая серия опытов отражает зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения лигандообразующих реагентов при их постоянной суммарной концентрации, т.е. изомолярность относится только к концентрациям лигандообразующих веществ. Зависимость скорости растворения золота в изомолярной серии при использовании тиомочевины и тиосульфат-ионов с их суммарной концентрацией 0.5 М представлено в таблице 3.7 и на рисунке 3.10.

Таблица 3.7 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиомочевины и тиосульфат-ионов при их постоянной суммарной концентрации; [Tu] + [Ts] = 0.5 М; [Fe(III)ЭДТА] = 0.01 М; рН = 5.00; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

C(Ts), М	0,5	0,4	0,3	0,25	0,2	0,1	0,0
C(Tu), М	0,0	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
W·10 ⁷ , моль/(дм ² ·с)	0,002	3,874	4,211	4,074	3,885	2,563	0,395

По приведенным в таблице 3.7 результатам построен график зависимости скорости растворения золота от молярного соотношения тиомочевины и тиосульфат-ионов в изомолярном растворе.

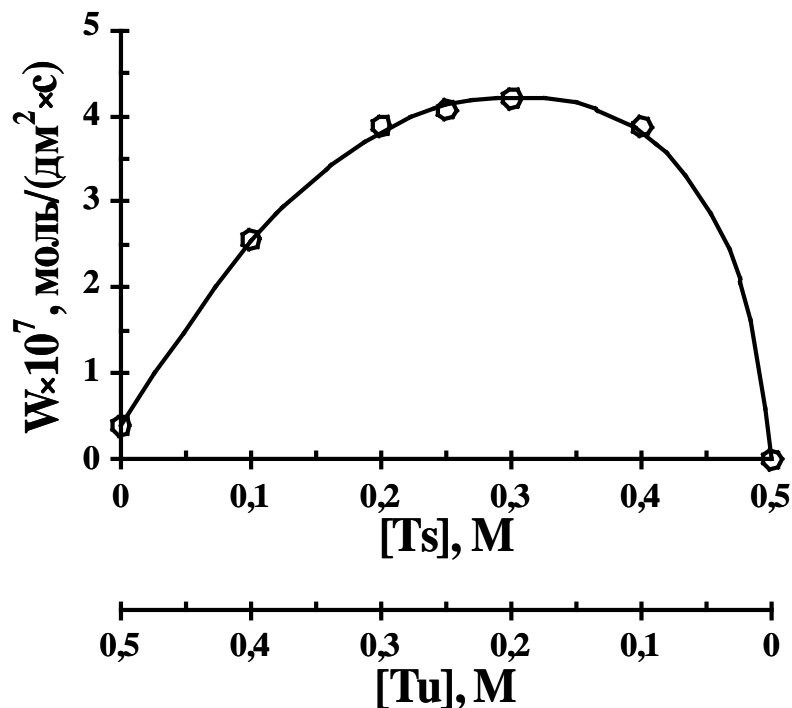


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.7)

Из рисунка 3.10 видно, что в проведенном эксперименте при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов изомолярная кривая выпуклая, т.е. значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика, в которых растворение осуществляется лишь за счет одного из лигандообразующих веществ. Увеличение скорости растворения от присутствия второго лигандообразующего реагента (по сравнению со скоростями в крайних точках графика, где растворение осуществляется лишь за счет одного из реагентов) проявляется во всем диапазоне соотношений концентраций тиомочевины и тиосульфат-ионов и достигает максимального значения при соотношении молярных концентраций близком 1:1.

Подобный (выпуклый) тип изомолярной кривой теоретически возможен в случае отсутствия какого-либо взаимного влияния лигандообразующих реагентов на скорость растворения золота (т.е. процесс растворения не осложнен такими явлениями как пассивация поверхности металла, синергетический эффект, образование промежуточных твердых продуктов и др.), и выпуклость кривой образована лишь за счет значений порядков скорости реакции по концентрации лигандообразующих реагентов. На рисунке 3.11 проиллюстрирован теоретически возможный характер изомолярных кривых в зависимости от порядков скорости реакции растворения по концентрации лигандообразующих веществ в отсутствие взаимного влияния этих реагентов на скорость растворения золота.

В отсутствие взаимного влияния лигандообразующих реагентов величина скорости растворения металла определяется простым суммированием величин скорости растворения в присутствии каждого из реагентов по отдельности. При условии первого порядка и отсутствии взаимного влияния изомолярная зависимость « $W-[L]$ » линейна, ее иллюстрирует рисунок 3.11а. Для значений порядка по концентрации лигандообразующих реагентов менее единицы изомолярная кривая будет выпуклой (рисунок 3.11б), и значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика.

Однако, в изомолярной серии (рисунок 3.10) выпуклый характер кривой обусловлен главным образом не порядками лигандообразующих реагентов, а синергетическим эффектом при их совместном присутствии. Явление синергетического эффекта в присутствии двух лигандообразующих веществ подтверждено и представлено ранее на рисунке 3.3. Кроме того, такой эффект хорошо просматривается непосредственно из зависимости скорости растворения золота в изомолярной серии (рисунок 3.10). В отсутствие взаимного влияния лигандообразующих реагентов и порядках по концентрации этих лигандообразующих реагентов менее единицы скорость

растворения золота смешанным составом максимально может достичь лишь величины равной сумме скоростей в крайних точках графика, в которых растворение осуществляется за счет одного из лигандообразующих веществ. Величина максимума скорости растворения в изомолярной кривой (рисунок 3.10) примерно в 30 раз выше значения суммы скоростей крайних точек графика, что невозможно объяснить суммированием независимого действия каждого из реагентов, следовательно, имеет место синергетический эффект.

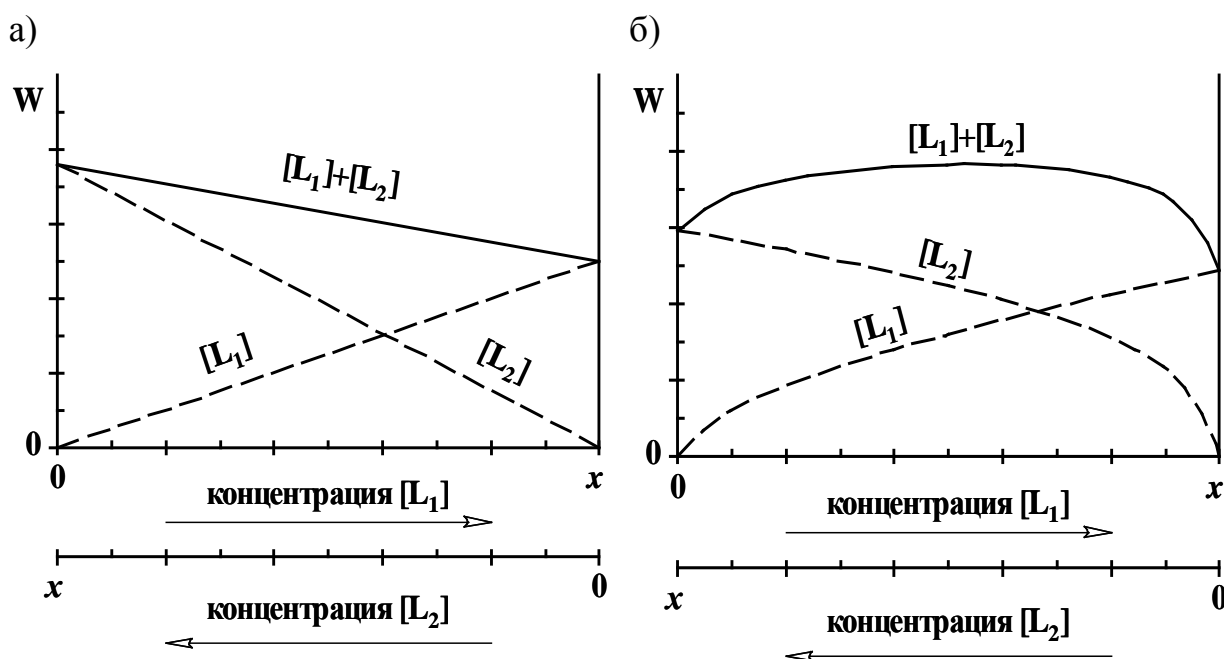


Рисунок 3.11 – Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

а) первый порядок; б) порядки ниже первого

Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов связано с образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными) и большей степенью протекания реакции окисления, что приводит к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор.

3.1.1.9 С целью получения более полной информации о роли гетеролигандных комплексов в процессе растворения золота построена

математическая модель, которая описывает зависимость удельной скорости растворения от концентраций лигандообразующих реагентов (тиомочевины и тиосульфат-ионов). Модель базируется на основном постулате химической кинетики (согласно которому скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в соответствующих степенях) и имеет вид:

$$W = k_1[\text{Tu}]^h + k_2[\text{Ts}]^m + k_3[\text{Tu}]^q[\text{Ts}]^r \quad (3.15)$$

где k_1 , k_2 – константы скорости реакции образования гомолигандных комплексов золота; k_3 – константа скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота. Подобная модель способна адекватно описывать только процессы растворения золота, в которых скорость растворения определяется химическими этапами взаимодействия. Значения констант и порядков реакции рассчитаны методом нелинейной аппроксимации по алгоритму Левенберга – Марквардта (встроенная функция ПО для анализа и визуализации научных и статистических данных SigmaPlot) используя величины скорости растворения золота в изомолярной серии (таблица 3.7).

Математическая модель процесса растворения золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов Fe(III)ЭДТА в качестве окислителя имеет вид:

$$W = 5.64 \cdot 10^{-8} [\text{Tu}]^{0.16} + 4.12 \cdot 10^{-6} [\text{Tu}]^{0.67} [\text{Ts}]^{1.06} \quad (3.16)$$

С целью проверки степени адекватности полученной математической модели на рисунке 3.12 проведено сравнение экспериментальных значений скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными составами в изомолярной серии (таблица 3.7) со значениями скорости растворения, которые рассчитаны согласно математической модели (уравнение (3.16)). Экспериментальные значения скорости растворения золота отмечены

знаками (●); скорость растворения, рассчитанная согласно математической модели, обозначена линией (—).

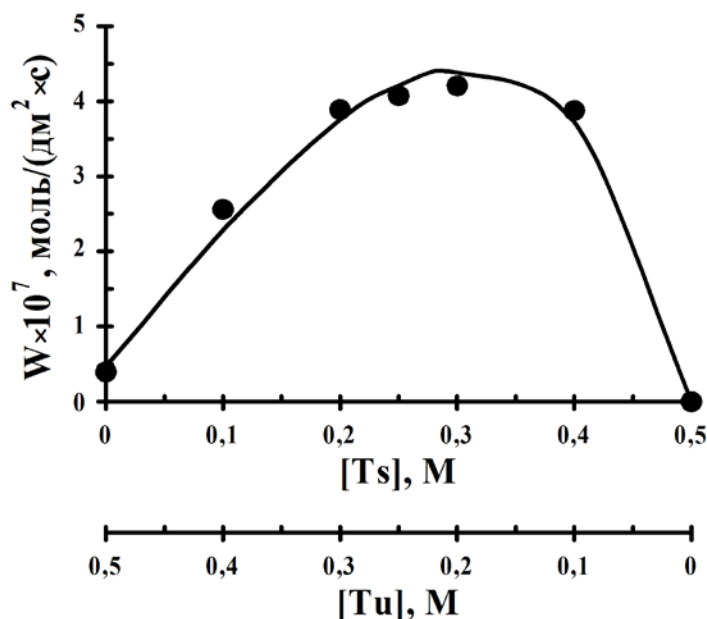


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от их молярного соотношения; (●) – экспериментальные точки (таблица 3.7); (—) – математическая модель (уравнение (3.16))

Из рисунка 3.12 очевидно, что чисто визуальное сравнение значений скорости реального процесса растворения золота тиомочевинно-тиосульфатными составами со значениями скорости растворения золота, полученных в результате математического моделирования, свидетельствует о достаточно высокой степени адекватности модели.

Для подтверждения высказанного предположения о справедливости математической модели проведена оценка ее адекватности по критерию Фишера, который предназначен для сравнения дисперсий. Математическая модель адекватно представляет процесс, если дисперсия воспроизводимости параллельных измерений (разность которых обусловлена случайными факторами) сравнима с квадратом стандартного отклонения между экспериментальными и расчетными значениями (дисперсия адекватности модели), т.е. расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}}$ должно быть меньше

его табличного значения $F_{\text{табл}}(\alpha, f_1, f_2)$ для данных условий (где α – доверительная вероятность; f_1 и f_2 – число степеней свободы) [117-119].

Дисперсия воспроизводимости величины скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов ($S_{\text{воспр}}^2$) определена по экспериментальным данным в результате проведения N параллельных опытов по формуле:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_i - W_{\text{ср}})^2}{(N - 1)} \quad (3.17)$$

где $W_{\text{ср}}$ – среднее значение скорости растворения золота W по данным N параллельных опытов. Данные для расчета $S_{\text{воспр}}^2$ представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Расчет дисперсии воспроизводимости скорости растворения золота при [Tu] = 0.25 М; [Ts] = 0.25 М; [Fe(III)ЭДТА] = 0.01 М; рН = 5.00; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

№ опыта	$W \cdot 10^7$, моль/(дм ² ·с)	$ (W - W_{\text{ср}}) \cdot 10^7 $, моль/(дм ² ·с)	$(W - W_{\text{ср}})^2 \cdot 10^{16}$
1	4.074	0.027	0.074
2	3.762	0.285	8.108
3	4.218	0.171	2.933
4	4.133	0.086	0.744
$W_{\text{ср}}$	4.047	Сумма	11.859

Величина дисперсии воспроизводимости результатов эксперимента по определению скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов составляет:

$$S_{\text{воспр}}^2 = 11.859 \cdot 10^{-16} / (4 - 1) = 3.95 \cdot 10^{-16}$$

Дисперсия адекватности модели ($S_{\text{ад}}^2$) рассчитана по формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i,\text{расч}} - W_{i,\text{эксп}})^2}{(N - f - 1)} \quad (3.18)$$

где $W_{i,\text{расч}}$ – расчетное значение отклика в i -ом опыте; $W_{i,\text{эксп}}$ – соответствующее экспериментальное значение; f – число влияющих факторов (равно 1, поскольку концентрации лигандообразующих реагентов

находятся в изомолярной зависимости друг к другу). Данные для расчета $S_{ад}^2$ представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Расчет дисперсии адекватности модели при $[Fe(III)ЭДТА] = 0.01 \text{ M}$; $pH = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(Tu),$ M	$C(Ts),$ M	$W_{расч} \cdot 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$W_{эксп} \cdot 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$ (W_{расч} - W_{эксп}) \cdot 10^7 ,$ моль/(дм ² ·с)	$(W_{расч} - W_{эксп})^2 \cdot 10^{16}$
0.0	0.5	0.000	0.002	0.002	0.000
0.1	0.4	3.731	3.874	0.143	2.053
0.2	0.3	4.357	4.211	0.146	2.121
0.25	0.25	4.206	4.074	0.132	1.745
0.3	0.2	3.815	3.885	0.070	0.486
0.4	0.1	2.438	2.563	0.125	1.556
0.5	0.0	0.504	0.395	0.109	1.189
Сумма					9.149

Величина дисперсии адекватности модели:

$$S_{ад}^2 = 9.149 \cdot 10^{-16} / (7 - 1 - 1) = 1.83 \cdot 10^{-16}$$

Расчетная величина критерия Фишера:

$$F_{расч} = S_1^2 / S_2^2 \quad (3.19)$$

где $S_1^2 \geq S_2^2$.

Поскольку $S_{воспр}^2 \geq S_{ад}^2$ то

$$F_{расч} = S_{воспр}^2 / S_{ад}^2 = 3.95 \cdot 10^{-16} / 1.83 \cdot 10^{-16} = 2.16 \quad (3.20)$$

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч} = 2.16$ меньше его табличного значения $F_{табл}(0.95; 3; 5) = 5.41$, следовательно, математическая модель адекватно описывает процесс растворения золота в представленных условиях.

Из выражения математической модели (уравнение (3.16)) видно, что при отображении процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов отсутствует слагаемое, представляющее вклад реакции образования монолигандных тиосульфатных комплексов в суммарную скорость растворения золота. Отсутствие этого слагаемого обусловлено низким значением коэффициента скорости образования монолигандных тиосульфатных комплексов реакции (k_2), величина которого ниже погрешности расчета (т.е. $k_2 = 0$).

Несмотря на то, что представленная модель отражает зависимость скорости растворения золота в ограниченном интервале концентраций реагентов, она позволяет оценить степень вовлеченности гетеролигандных комплексов в процесс растворения золота. Величина коэффициента скорости образования гетеролигандных комплексов ($k_3 = 4.12 \cdot 10^{-6}$), представленная в математической модели (уравнение (3.16)), почти на два порядка превышает значение коэффициентов скорости образования гомолигандных комплексов (наибольший из которых равен $k_1 = 5.64 \cdot 10^{-8}$), т.е. растворение золота происходит преимущественно за счет образования его гетеролигандных комплексов.

3.1.2 Твердые продукты реакции на поверхности золота

Процесс растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем Fe(III)ЭДТА сопровождается образованием различной визуальной пленки адсорбированных или химически связанных с поверхностью металла соединений. Поскольку растворение золота при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов протекает в диффузионном режиме при лимитирующей стадии отвода продуктов реакции в объем раствора, то можно предположить, что среди поверхностных соединений преобладают твердые продукты реакции окисления золота. Для идентификации этих продуктов получены ИК-спектры отражения полированной поверхности золота после контакта с растворами лигандообразующих веществ.

На рисунке 3.13 представлены ИК-спектры поверхности золотого диска, которые регистрировали после проведения опытов по определению скорости растворения золота в различных составах лигандообразующих веществ при одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.13). Продолжительность обработки составляла около 20 мин, после чего диск промывали дистиллированной водой и высушивали без нагревания. Спектры регистрировали в интервале волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ относительно золотого диска, который не подвергался обработке растворами. Таким образом, на спектрах присутствуют только полосы, соответствующие новой фазе.

Полученные ИК-спектры (рисунок 3.13) обладают низкой интенсивностью поглощения вследствие небольшой толщины пленок, находящихся на поверхности золота. Из-за низкой интенсивности поглощения в ИК-спектрах могут отсутствовать некоторые характеристические линии поглощения.

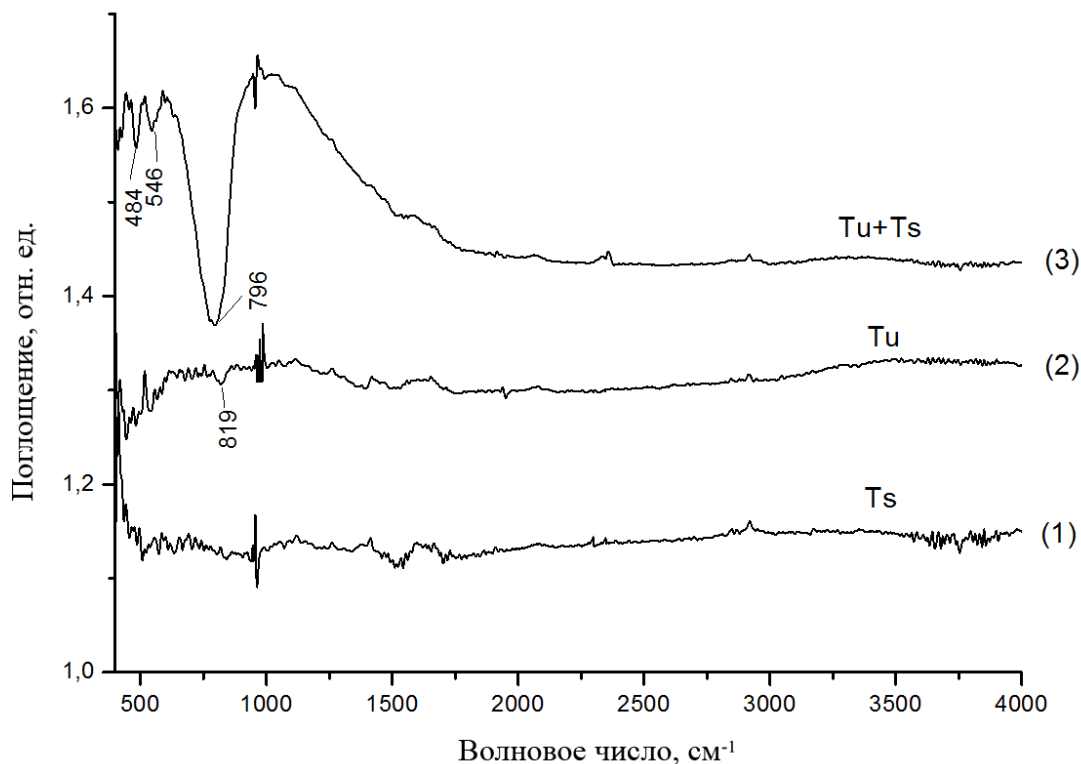


Рисунок 3.13 – ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки тиомочевинным, тиосульфатным и тиомочевино-тиосульфатным составами при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

Из рисунка 3.13 видно, что после растворения в присутствии только тиосульфат-иона в ИК-спектре (1) поверхности золотого диска отсутствуют явно выраженные полосы поглощения. После растворения в присутствии только тиомочевины на ИК-спектре (2) также отсутствуют явные полосы поглощения, за исключением слабой полосы при 819 см^{-1} . При совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов (3) наблюдается сильная полоса поглощения при 796 см^{-1} , а также слабые полосы поглощения при 546 и 484 см^{-1} . Сопоставление этих полос с полосами поглощения на ИК-спектрах комплексных соединений металлов, в составе которых присутствуют тиомочевинные и тиосульфатные лиганды [120-125], показывает, что полоса 484 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связей $\delta(\text{NCN})$ тиомочевины; полоса поглощения при 546 см^{-1} , вероятно, образована наложением полос деформационных колебаниями связи $\delta(\text{CS})$ тиомочевины и деформационных колебаний связи $\delta(\text{SO})$ тиосульфатного лиганда; сильная полоса поглощения в области 796 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\nu(\text{CS})$ молекул тиомочевины и продуктов ее окисления.

На рисунках 3.14, 3.15 и 3.16 показаны изменения в ИК-спектрах пленок, которые образуются на поверхности золота после растворения в тиомочевино-тиосульфатных растворах, в зависимости от условий проведения процесса: влияние различных соотношений концентраций тиомочевины и тиосульфат-ионов (рисунки 3.14 и 3.15); влияние различных температур (рисунок 3.16). Пленки получены на поверхности золотого диска в результате проведения экспериментов по определению скорости растворения золота (продолжительность обработки тиомочевино-тиосульфатным составом около 20 мин).

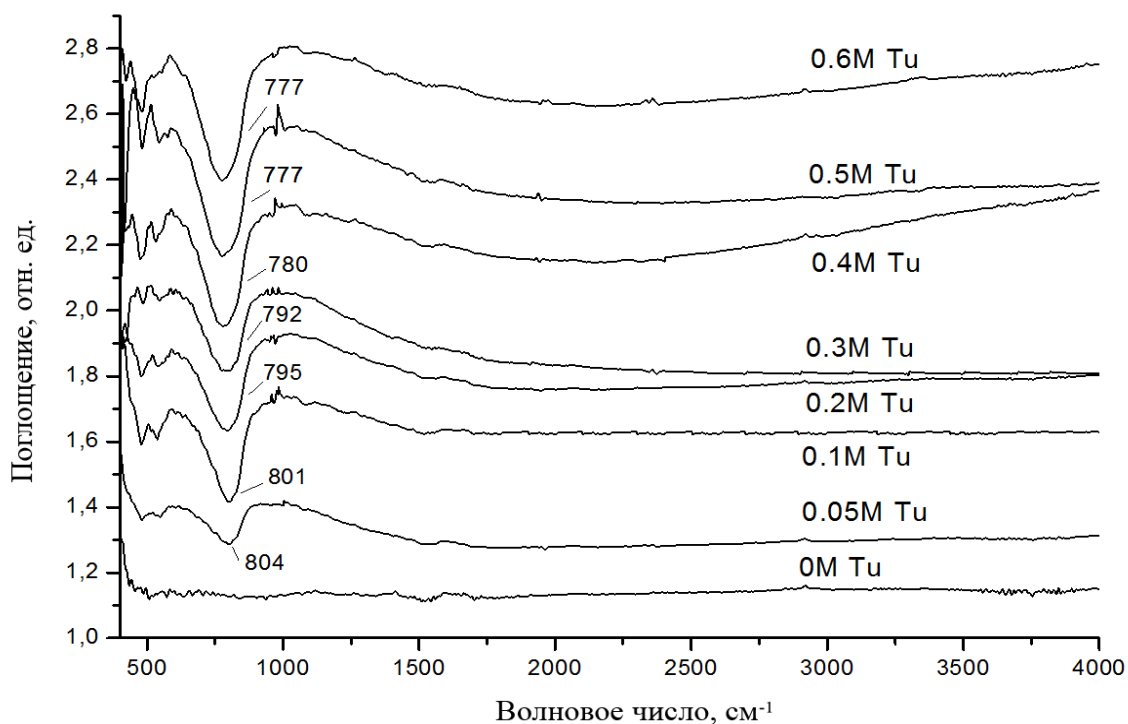


Рисунок 3.14 – ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки растворами с различной концентрацией тиомочевины и фиксированной концентрацией тиосульфат-ионов при $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

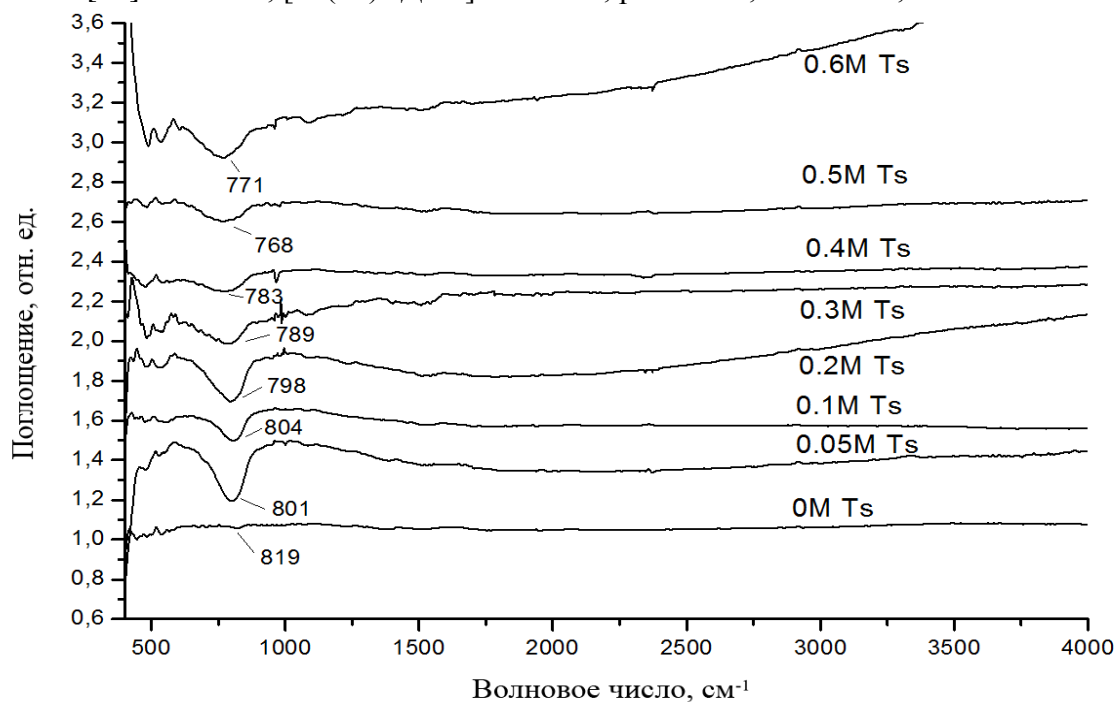


Рисунок 3.15 – ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки растворами с различной концентрацией тиосульфат-ионов и фиксированной концентрацией тиомочевины при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe(III)ЭДТА}] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

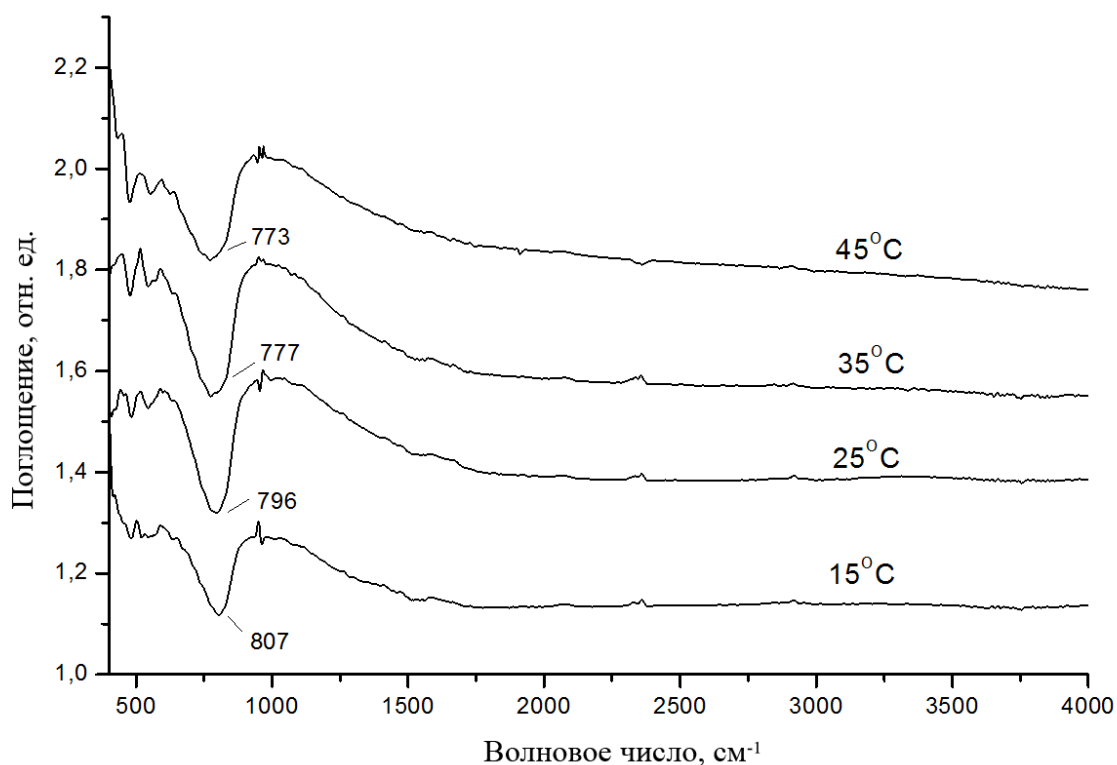


Рисунок 3.16 – Влияние температуры на ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки в тиомочевино-тиосульфатных растворах при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[Fe(III)ЭДТА] = 0.01 \text{ M}$; $pH = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

По данным ИК-спектров, представленных на рисунках 3.14, 3.15 и 3.16, видно, что максимум полосы поглощения, которая связана с валентными колебаниями связи $\nu(CS)$ молекул тиомочевины, смещается в зависимости от условий взаимодействия тиомочевино-тиосульфатного состава с золотом и находится в области $819 - 771 \text{ cm}^{-1}$. При совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов увеличение концентрации лигандообразующих веществ (не важно какого, тиомочевины или тиосульфат-ионов) приводит к снижению волнового числа полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(CS)$. Также при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов к снижению волнового числа полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(CS)$ приводит повышение температуры, при которой происходит взаимодействие.

Смещение полос валентных колебаний связей $\nu(CS)$ тиомочевины, находящейся на поверхности золота, в область меньших волновых чисел может быть вызвана такими факторами как степень окисления металла,

природы других координированных лигандов (в данном случае тиосульфат-ионов) и стерические взаимодействия. По мнению авторов работ [121,124], смещение полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{CS})$ является одними из признаков уменьшения прочности связи C-S в координированных молекулах тиомочевины. Прочность связи C-S уменьшается за счет перераспределения электронной плотности из-за увеличения прочности связи золота с серой.

Таким образом, можно предположить, что увеличение скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов при увеличении концентрации лигандообразующих веществ и температуры частично связано с образованием более прочных комплексов золота.

3.1.3 Регенерация окислителя

В результате окислительного растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов происходит восстановление окислителя, Fe(III)ЭДТА , до состояния Fe(II)ЭДТА . Известно, что комплексопат железа(II) в растворах легко окисляется кислородом воздуха до комплекса железа(III) [126].

С целью подтверждения перспективности использования комплексов железа(III) с ЭДТА в замкнутом цикле изучена возможность повторного окисления Fe(II)ЭДТА (регенерация Fe(III)ЭДТА) кислородом воздуха в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов. Раствор, содержащий тиомочевину (0.25 М), тиосульфат-ионы (0.25 М) и ионы железа(II) в виде комплексов с ЭДТА (0.01 М) при $\text{pH} = 5.0$, продували воздухом в течение заданных промежутков времени для регенерации Fe(III)ЭДТА . После чего методом вращающегося диска проводили экспериментальное определение скорости растворения золота в этом растворе (т.е. непосредственно во время эксперимента продувка не осуществлялась). Зависимость скорости растворения золота от продолжительности предварительного барботирования воздуха представлена в таблице 3.10 и на рисунке 3.17.

Таблица 3.10 – Влияние продолжительности предварительного барботирования воздуха на скорость растворения золота при $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

t , мин	20	40	60	90
$W \cdot 10^7$, моль/(дм ² ·с)	0,35	1,86	2,28	2,43

По данным таблицы 3.10 построен график зависимости скорости растворения золота в тиомочевино-тиосульфатных растворах от продолжительности предварительного барботирования воздуха.

Из рисунка 3.17 видно, что скорость растворения золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов Fe(II)ЭДТА возрастает с увеличением продолжительности предварительной продувки раствора воздухом. Возрастание скорости растворения золота связано главным образом с окислением комплексов Fe(II)ЭДТА до (Fe(III)ЭДТА) кислородом воздуха.

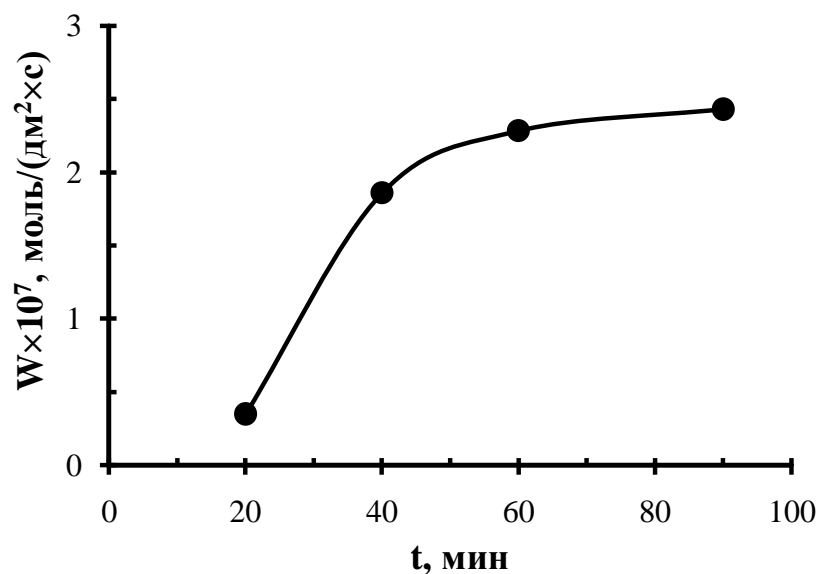


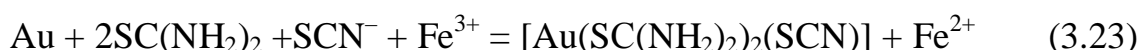
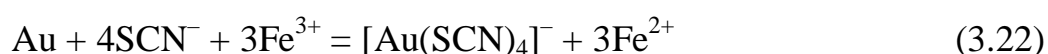
Рисунок 3.17 – Зависимость скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатным раствором от продолжительности предварительного барботирования кислорода воздуха через этот раствор для регенерации Fe(III)ЭДТА (таблица 3.10)

Сопоставление полученной зависимости (рисунок 3.17) с данными скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от концентрации окислителя (Fe(III)ЭДТА) (таблица 3.2 и рисунок 3.2) показывает, что через 90 мин величина скорости растворения

золота сопоставима с ее значением когда около 60% от 0.01 М из присутствующих комплексов железа с ЭДТА находилось бы в степени окисления 3+. Таким образом, присутствие тиомочевины и тиосульфат-ионов не препятствует окислению кислородом воздуха комплексов двухзарядного железа до Fe(III)ЭДТА. В этих условиях обеспечивается регенерация окислителя.

3.2 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с катионами Fe³⁺ в качестве окислителя

При совместном присутствии в растворе тиомочевины (Tu), тиоцианат-ионов (Tcy) и ионов трехвалентного железа (Fe³⁺) в качестве окислителя растворение золота является результатом вклада в основном трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиомочевинных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (3.21) и (3.22)) и гетеролигандного комплекса золота (уравнение (3.23)). По мнению авторов работ[99,101] гетеролигандный комплекс золота имеет вид Au(SC(NH₂)₂)₂(SCN).



Уравнения (3.21) – (3.23) упрощены, в них не показано комплексообразование ионов Fe³⁺ с молекулами воды и другими лигандами.

Необходимую концентрацию тиоцианат-ионов обеспечивали добавлением расчетного количества тиоцианата калия; катионов Fe³⁺ – добавлением сульфата железа. Применение ионов Fe(III) требует использования кислой среды для их стабилизации, поддержание которой осуществляли путем добавления серной кислоты (во всех опытах ее концентрация составляет 0.05 М).

3.2.1 Влияние основных факторов на скорость растворения золота

3.2.1.1 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации окислителя (катионов Fe^{3+}) при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов. Эксперимент проведен при удалении из раствора кислорода путем барботирования азота за 5 минут до начала и в течение всего опыта. Результаты исследования представлены в таблице 3.11 и на рисунке 3.18.

Таблица 3.11 – Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.3 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.2 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(Fe^{3+}),$ M	0.001	0.002	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2
$W \cdot 10^6,$ моль/(дм ² ·с)	0.003	0.152	0.609	1.653	1.902	2.207	2.694	2.522	3.001

По данным таблицы 3.11 построен график зависимости скорости растворения золота в тиомочевино-тиоцианатных растворах от концентрации окислителя ионов $Fe(III)$.

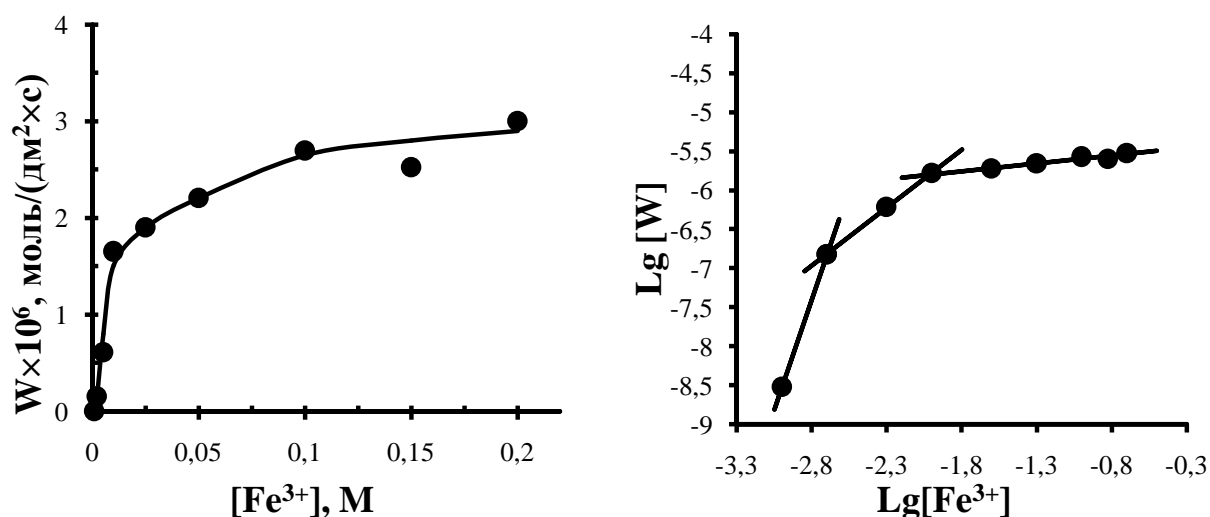


Рисунок 3.18 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.11)

Из рисунка 3.18 следует, что в исследуемой зависимости можно выделить три участка с разными значениями порядков скорости по

концентрации ионов Fe^{3+} : при концентрации менее 0.002 М ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{5.66}$), в интервале 0.002 – 0.01 М ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{1.48}$) и выше 0.01 М ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{0.20}$). Подобный ход кривой может свидетельствовать о смене макромеханизма исследуемого процесса растворения по мере роста концентрации окислителя. Как видно из рисунка 3.18 концентрация ионов Fe^{3+} равная 0.05 М является достаточной для эффективного растворения золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации лигандов проводились при этой концентрации Fe^{3+} .

3.2.1.2 Определено влияние совместного присутствия тиомочевины и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота (рисунок 3.19). Зависимость скорости растворения золота от состава присутствующих лигандообразующих веществ изучали в одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.19). Экспериментально определена зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.19а), в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Путем сложения двух зависимостей «Q – t», которые находятся на рисунке 3.19а, рассчитана скорость растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, но отсутствии их взаимного влияния на скорость растворения (зависимость 1 (○) на рисунке 3.19б). Зависимость 2 (●), которая находится на том же рисунке 3.19б, показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов и ее величина определена непосредственно в результате эксперимента по растворению золота в присутствии смешаннолигандного состава.

Из рисунка 3.19 видно, что величина скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов (получена экспериментально и равна $1.77 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с)) ниже, чем ее значение, которое получено простым суммированием скоростей растворения в присутствии только одного из лигандообразующих реагентов при прочих равных условиях ($2.06 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с)). Этот эффект может быть объяснен

частичной пассивацией или образованием на поверхности диска труднорастворимых продуктов взаимодействия с золотом.

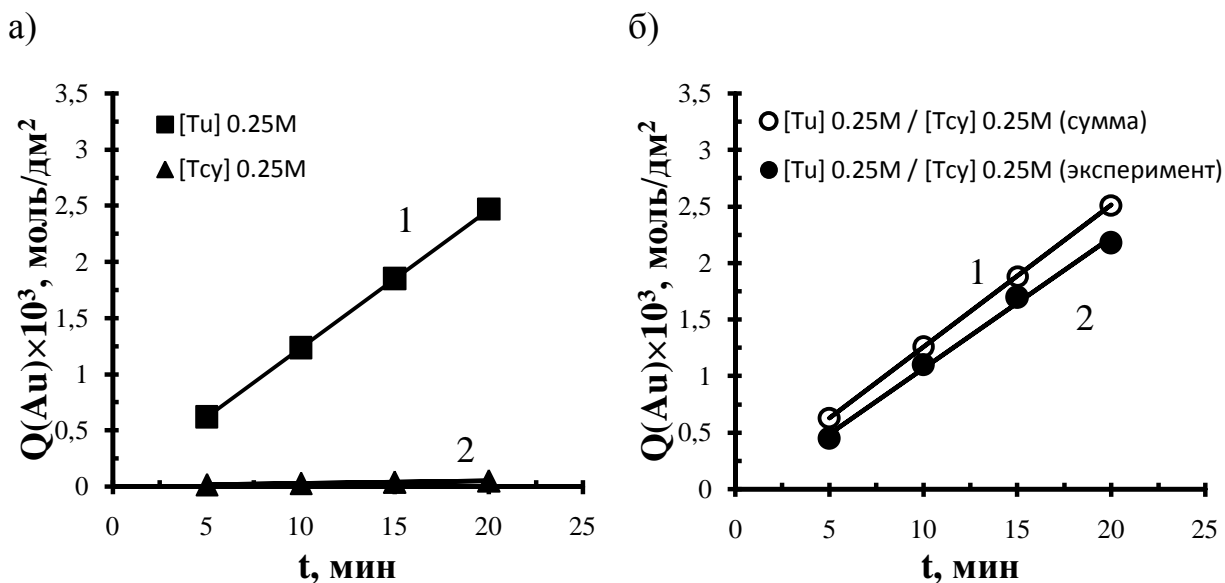


Рисунок 3.19 – Зависимость скорости растворения золота от природы лигандообразующих веществ при их отдельном и совместном присутствии $[\text{Tu}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Tcy}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Отметим, что согласно данным публикаций [80, 99] при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов наблюдается синергетическое увеличение скорости растворения золота. Расхождение в оценке влияния одновременного присутствия разнородных лигандообразующих веществ на скорость растворения золота, которое отмечено в работах [80, 99] и на рисунке 3.19, вероятно вызвано различием выбранного соотношения концентраций этих лигандообразующих веществ. В работах [80, 99] использованы более высокие концентрации тиоцианат-ионов относительно концентрации тиомочевины.

Исследовано влияние соотношения концентраций тиомочевины и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота при их одновременном присутствии. Измерение скорости растворения проводили в одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.20). Экспериментально определена скорость растворения золота (рисунок 3.20а) в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Путем сложения двух зависимостей « $Q - t$ », которые находятся на рисунке 3.20а,

рассчитана скорость растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, но отсутствии их взаимного влияния на скорость растворения (зависимость 1 (○) на рисунке 3.20б). Зависимость 2(●), которая находится на том же рисунке 3.20б, показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов и ее величина определена непосредственно в результате эксперимента по растворению золота в присутствии смешаннолигандного состава.

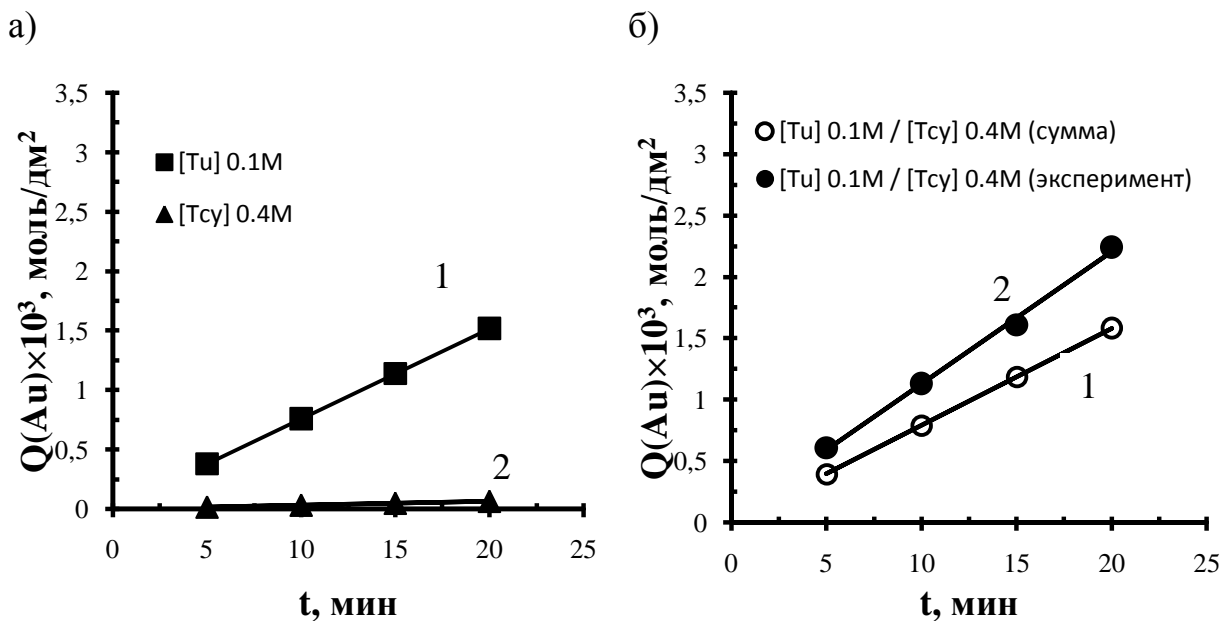


Рисунок 3.20 – Зависимость скорости растворения золота от природы лигандообразующих веществ при их отдельном и совместном присутствии [Tu] = 0.1 М; [Tcy] = 0.4 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

Из рисунка 3.20б видно, что при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиомочевино-тиоцианатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Так, скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (●) (получена экспериментально и равна $1.88 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с)) более чем в 1.4 раз выше скорости, соответствующей отрезку 1 (○) ($1.32 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с)). Увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием

гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

3.2.1.3 *Определен режим процесса растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов в равных молярных концентрациях с окислителем катионами Fe^{3+} . Для выявления режима процесса растворения необходим комплексный анализ влияния температуры и частоты вращения золотого диска на скорость растворения.*

Зависимость скорости растворения от температуры исследована в интервале 20 – 40°C (таблица 3.12 и рисунок 3.21).

Таблица 3.12 – Влияние температуры на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Т, К	293	298	303	308	313
$W \cdot 10^6$, моль/(дм ² ·с)	1.42	1.77	1.92	2.19	2.60

По данным таблицы 3.12 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоциантными растворами от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$.

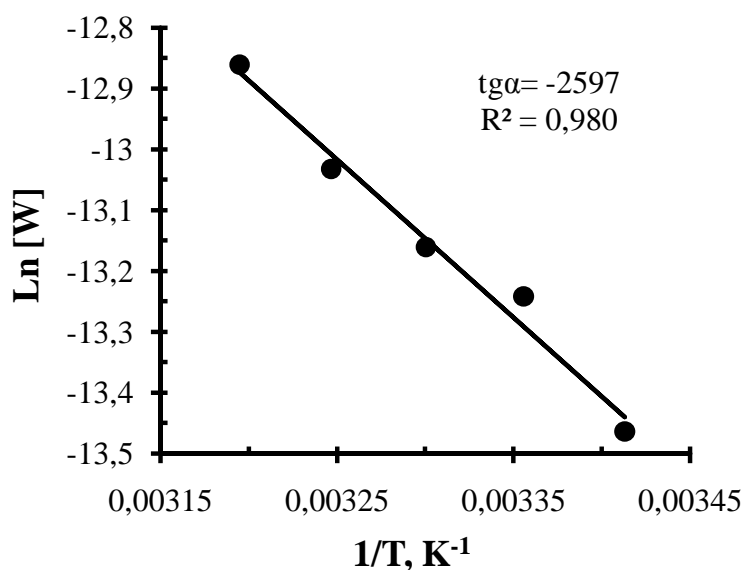


Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.12)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$ (рисунок 3.21) рассчитана экспериментальная энергия активации, которая составляет 21.6 кДж/моль. Эта величина типична для процессов лимитируемых диффузией.

Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота измеряли в диапазоне $1.6 - 25 \text{ с}^{-1}$ (таблица 3.13 и рисунок 3.22).

Таблица 3.13 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[Tu] = 0.25 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$

$n, \text{ с}^{-1}$	1.6	4	10	25
$W \cdot 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	1.19	1.35	1.77	2.18

По данным таблицы 3.13 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоциантными растворами от частоты вращения диска в логарифмических координатах.

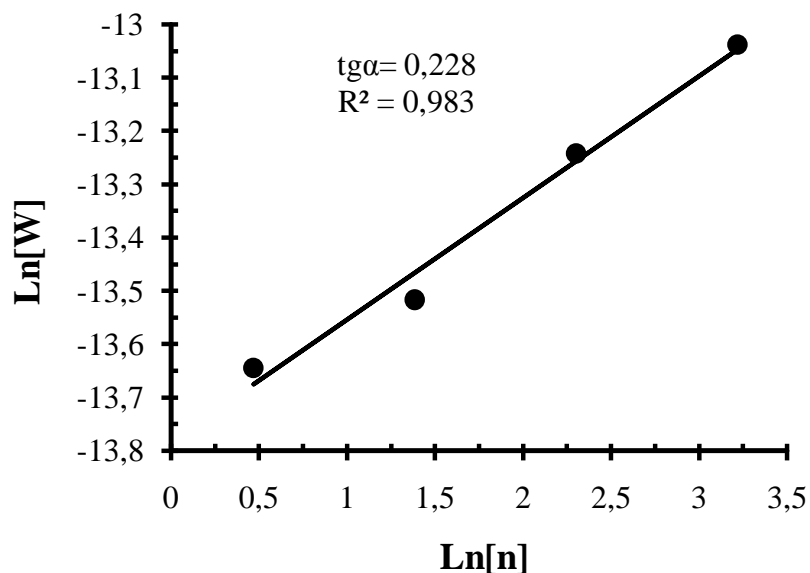


Рисунок 3.22 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.13)

Из зависимости на рисунке 3.22 следует, что порядок скорости растворения по частоте вращения диска равен 0.23. Согласно уравнению Левича для процессов, протекающих в диффузионном режиме, скорость

растворения пропорциональна частоте вращения диска в степени 1/2 ($W \sim n^{0.5}$).

Анализ величин экспериментальной энергии активации и порядка по частоте вращения диска показывает, что растворение золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с окислителем катионами Fe^{3+} протекает в близком к смешанному диффузионном режиме.

Для уточнения сделанного вывода о режиме процесса проведено сравнение вклада диффузионной и кинетической составляющей скорости растворения золота. Значения диффузионной и кинетической составляющих скорости оценивали на основе уравнения Левича для смешанного режима [5]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_D} \quad (3.24)$$

где j – суммарный поток растворенного вещества; j_K – предельное значение скорости реакции; j_D – предельный поток диффузии. Модифицированное уравнения Левича для смешанного режима имеет вид[83]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{кин}} + \frac{1}{W_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.25)$$

где n – частота вращения диска. Значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$ (кинетическая и диффузионная составляющие скорости) определяются из графика зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоцианатными растворами от частоты вращения диска в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$ (таблица 3.13, 3.14 и рисунок 3.23).

По данным таблиц 3.13 и 3.14 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоцианатными растворами от частоты вращения диска в координатах $1/W - 1/n^{0.5}$ при температурах 298 и 313 К.

Таблица 3.14 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при [Tu] = 0.25 М; [Tcy] = 0.25 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 313 К

n, с ⁻¹	1.6	4	10	25
W·10 ⁶ , моль/(дм ² ·с)	1.912	2,722	2,597	2,721

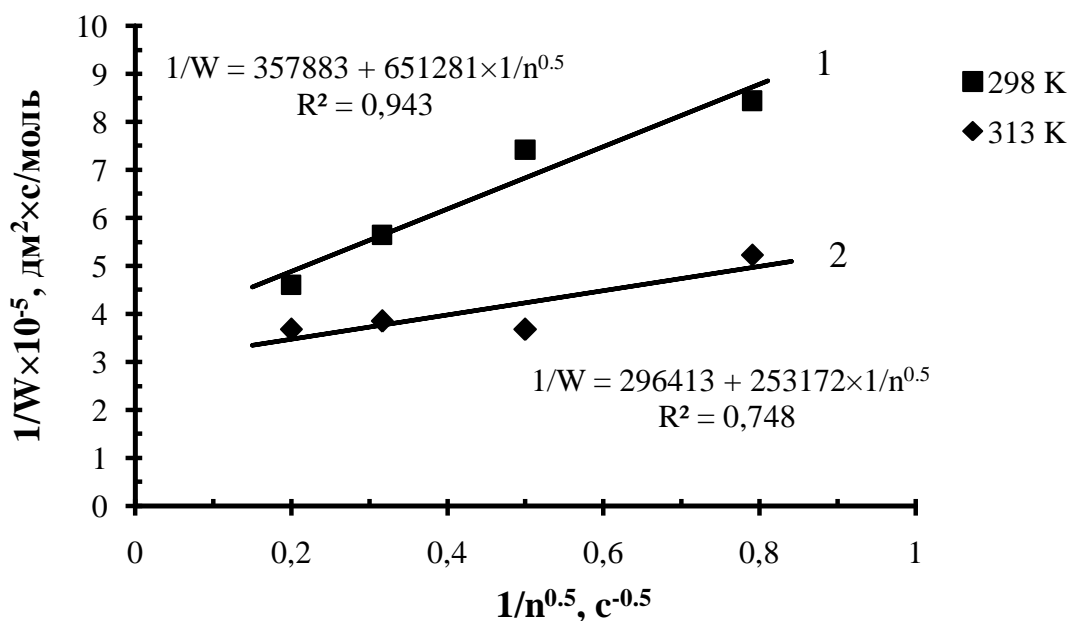


Рисунок 3.23 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска при [Tu] = 0.25 М; [Tcy] = 0.25 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М

Представленные на рисунке 3.23, линейные зависимости (1) и (2) описываются следующими уравнениями:

для 298 К (1)

$$\frac{1}{W} = 357883 + 651281 \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.26)$$

для 313 К (2)

$$\frac{1}{W} = 296413 + 253172 \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.27)$$

По величинам коэффициентов в уравнениях линейной зависимости (3.26) и (3.27) рассчитаны значения $W_{кин}$ и $W_{диф}$ при 298 и 313 К. Исходя из уравнения (3.25) и используя коэффициенты в уравнении (3.26), получаем

соотношение $1/W_{кин} = 357883$, решение которого показывает, что кинетическая слагаемая скорости растворения золота при 298 К имеет значение $2.79 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Согласно соотношению $1/W_{диф} = 651281$ диффузионная составляющая скорости при 298 К равна $1.54 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Аналогичным образом (исходя из уравнения (3.25) и используя коэффициенты в уравнении (3.27)) из соотношений $1/W_{кин} = 296413$ и $1/W_{диф} = 253172$ рассчитаны кинетическая и диффузионная составляющие скорости при температуре 313 К, которые составляют $3.37 \cdot 10^{-6}$ и $3.95 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с) соответственно. Величины кинетической и диффузионной составляющих скорости процесса растворения для каждой отдельно взятой температуры близки, что характерно для смешанных режимов.

Для более взвешенной оценки вклада кинетической и диффузионной составляющих скорости построен график, который показывает зависимость $W_{кин}$ и $W_{диф}$ (каждой в отдельности) от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$ (рисунок 3.24). График построен по значениям кинетической и диффузионной составляющих скорости при различных температурах.

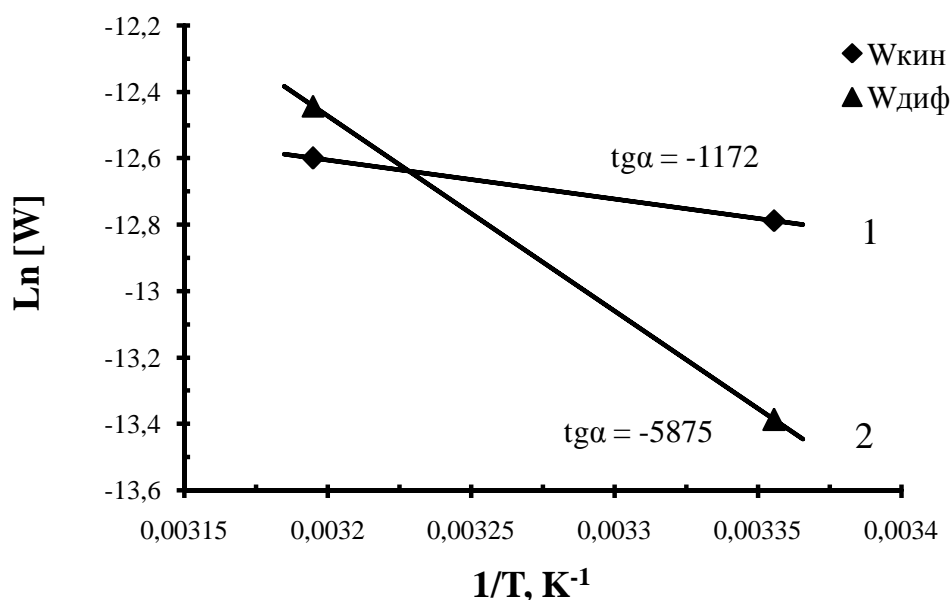


Рисунок 3.24 – Зависимость логарифма кинетической и диффузионной составляющих скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса при $[Tu] = 0.25$ М; $[Tcy] = 0.25$ М; $[Fe^{3+}] = 0.05$ М; $[H_2SO_4] = 0.05$ М

Из рисунка 3.24 видно, что диффузионная составляющая скорости (2) обладает большей чувствительностью к изменению температуры, чем такая же зависимость для кинетической составляющей (1). Поскольку диффузионная составляющая процесса растворения (2) более чувствительна к изменению температуры, можно предположить, что диффузия наиболее медленная стадия растворения золота в этих условиях.

Лимитирующей стадией при диффузионном режиме может быть как доставка реагентов к поверхности, так и отвод продуктов реакции в объем раствора. Для определения направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока подводимых реагентов по формуле:

$$j = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (3.28)$$

(кинематическая вязкость $\nu = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$, частота вращения диска 10 с^{-1} или 62.8 рад/с). Для ионов железа при $C(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ и $D_{\text{Fe}^{3+}} = 4.67 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [72] диффузионный поток составляет $2.96 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})}$. Это значение более чем в 1.6 раза выше экспериментальной скорости растворения, которая составляет $1.77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})}$ при тех же условиях. Поскольку диффузионный поток лигандообразующих веществ еще выше (для тиомочевины при $D_{\text{Tu}} = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [78] и $[\text{Tu}] = 0.25 \text{ М}$ диффузионный поток равен $1.31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})}$; для тиоцианат-ионов при $D_{\text{Tcy}} = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [83] и $[\text{Tcy}] = 0.25 \text{ М}$ – $1.80 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})}$), то процесс растворения не может быть лимитирован диффузией подводимых реагентов. Единственным диффузионным процессом, который способен тормозить массообмен, является диффузия продуктов реакции от поверхности вращающегося диска. Расчет диффузионного потока от поверхности диска в объем раствора не проводили ввиду отсутствия значений коэффициентов диффузии продуктов взаимодействия.

Таким образом, растворение золота в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} в качестве окислителя протекает в

диффузионном режиме и определяется скоростью диффузии продуктов реакции в объем раствора.

3.2.1.4 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины, которая составляла 0.325 М (таблица 3.15 и рисунок 3.25).

Таблица 3.15 – Влияние концентрации тиоцианат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиомочевины; [Tu] = 0.325 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

С(Тсу), М	0.0	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.25	0.4	0.5
W·10 ⁶ , моль/(дм ² ·с)	3.468	2.670	1.977	2.305	2.902	2.573	2.432	2.678	2.328	2.274

По данным таблицы 3.15 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоцианатными растворами от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины.

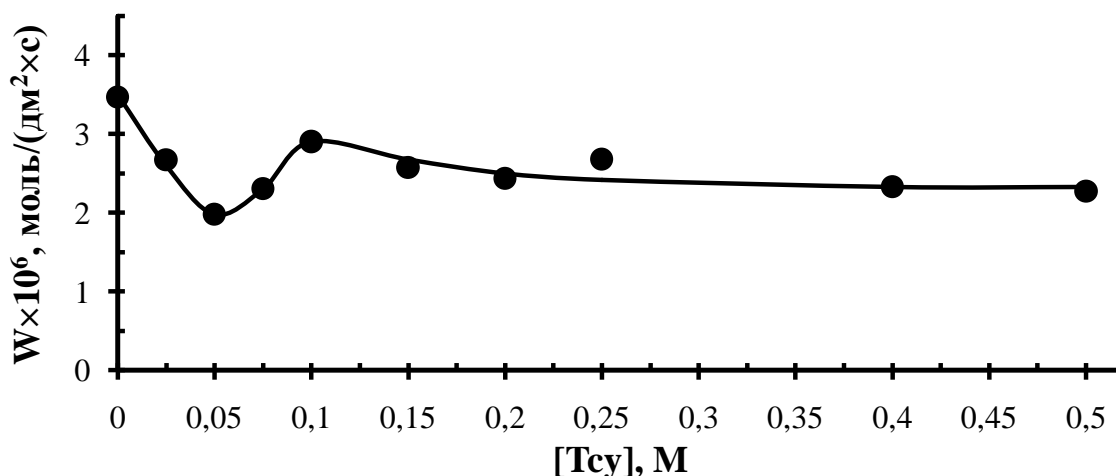


Рисунок 3.25 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины (таблица 3.15)

Из рисунка 3.25 видно, что в присутствии 0.325 М тиомочевины и в отсутствие тиоцианат-ионов (первая точка на графике) скорость растворения золота достаточно высокая. Добавление небольшого количества тиоцианат-ионов приводит к снижению скорости растворения, достигая минимума при

концентрации SCN^- 0.05 М, после чего следует увеличение скорости растворения, а затем относительная ее стабилизация. Наблюдаемый характер зависимости можно объяснить образованием осадка на поверхности золотого диска труднорастворимых продуктов реакции, растворяющихся в дальнейшем при повышении концентрации лигандов. Поэтому увеличение концентрации тиоцианат-ионов в растворе приводит к растворению блокирующей пленки продуктов реакции и увеличению скорости растворения золота.

3.2.1.5 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов, которая составляла 0.5 М (таблица 3.16 и рисунок 3.26).

Таблица 3.16 – Влияние концентрации тиомочевины на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиоцианат-ионов; $[\text{Tcy}] = 0.5 \text{ М}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ М}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ М}$; $T = 298 \text{ К}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

C(Tu), М	0,0	0,05	0,1	0,15	0,325	0,5
W·10⁶, моль/(дм²·с)	0.14	0.76	1.56	2.16	2.27	2.22

По данным таблицы 3.16 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиоцианатными растворами от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов.

Из рисунка 3.26 видно, что в присутствии 0.5 М тиоцианат-ионов и в отсутствие тиомочевины (первая точка на графике) скорость растворения золота низкая. Добавление в раствор тиомочевины приводит к росту скорости растворения. При концентрации тиомочевины менее 0.15 М порядок скорости по тиомочевине близок к первому, дальнейшее повышение концентрации тиомочевины почти не влияет на скорость растворения золота (порядок по тиомочевине равен нулю).

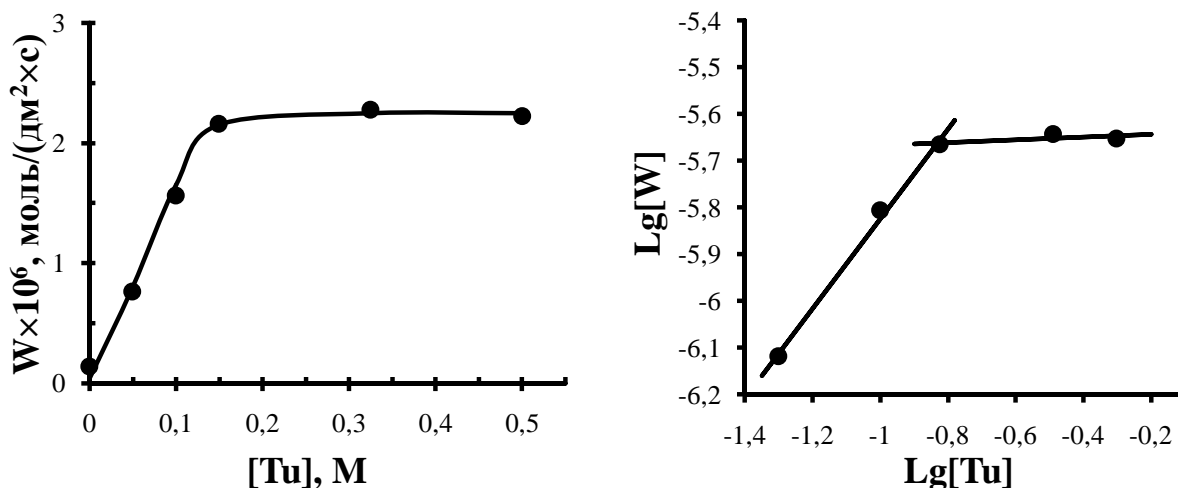


Рисунок 3.26 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.16)

3.2.1.6С целью вскрыть влияние совместного присутствия двух лигандообразующих веществ (тиомочевины и тиоцианат-ионов) на скорость растворения золота исследовали зависимость скорости растворения от концентрации лигандов в изомолярной серии опытов. Такая серия опытов отражает зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения лигандообразующих реагентов при их постоянной суммарной концентрации, т.е. изомолярность относится только к концентрациям лигандообразующих веществ. Зависимость скорости растворения золота в изомолярной серии от соотношения $[Tu] / [Tcy]$ при использовании тиомочевины и тиоцианат-ионов с их суммарной концентрацией 0.5 М представлено в таблице 3.17 и на рисунке 3.27.

Таблица 3.17 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиомочевины и тиоцианат-ионов при их постоянной суммарной концентрации: $[Tu] + [Tcy] = 0.5 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

C(Tcy), M	0.5	0.45	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.0
C(Tu), M	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45	0.5
W·10⁶, моль/(дм²·с)	0.14	0.87	1.88	1.96	2.11	2.15	2.09	3.62

По приведенным в таблице 3.17 данным построен график зависимости скорости растворения золота от концентрации тиомочевины и тиоцианат-ионов в изомолярном растворе (рисунок 3.27).

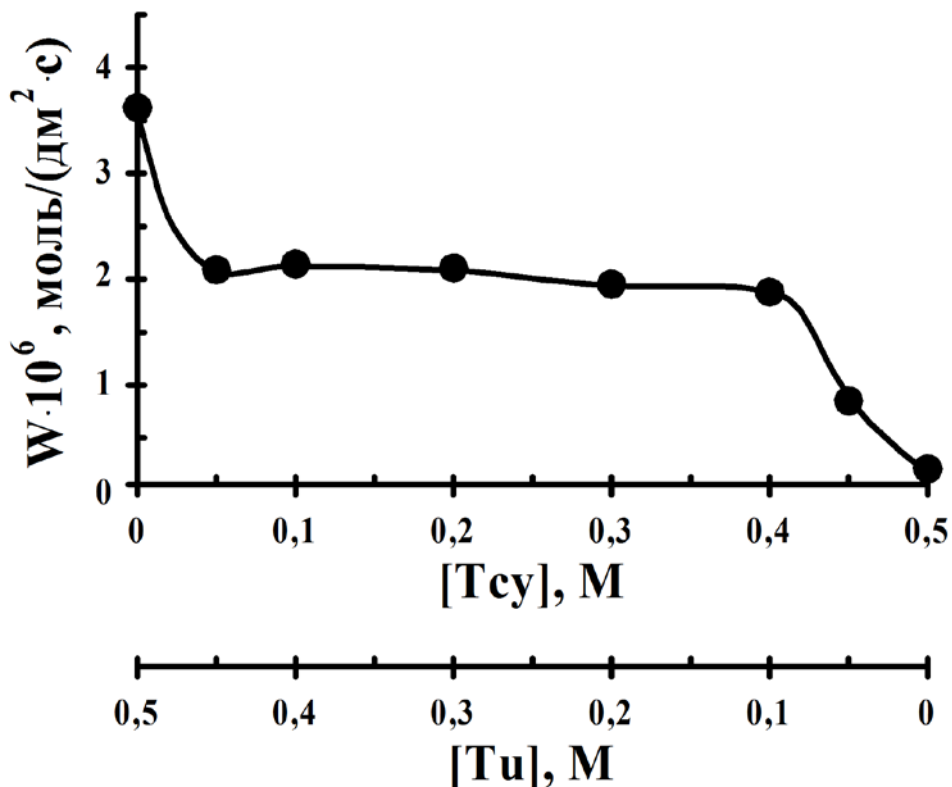


Рисунок 3.27 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.17)

Представленная на рисунке 3.27 зависимость имеет сложную структуру. Наибольшее значение скорости растворения золота в исследуемых условиях соответствует крайней левой точки графика, где растворение осуществляется в присутствии только тиомочевины. Наименьшее значение скорости растворения золота соответствует крайней правой точке графика, где растворение осуществляется в присутствии только тиоцианат-ионов. В средней части графика, где одновременно присутствуют тиомочевина и тиоцианат-ионы в сравнимых концентрациях, отсутствует существенное изменение скорости растворения золота. Подобный тип изомолярной кривой невозможно получить при отсутствии взаимного влияния лигандообразующих реагентов на скорость растворения золота.

На рисунке 3.28 проиллюстрирован возможный характер изомолярных кривых в зависимости от порядков скорости реакции растворения по концентрации лигандообразующих веществ в отсутствие взаимного влияния этих реагентов на скорость растворения золота.

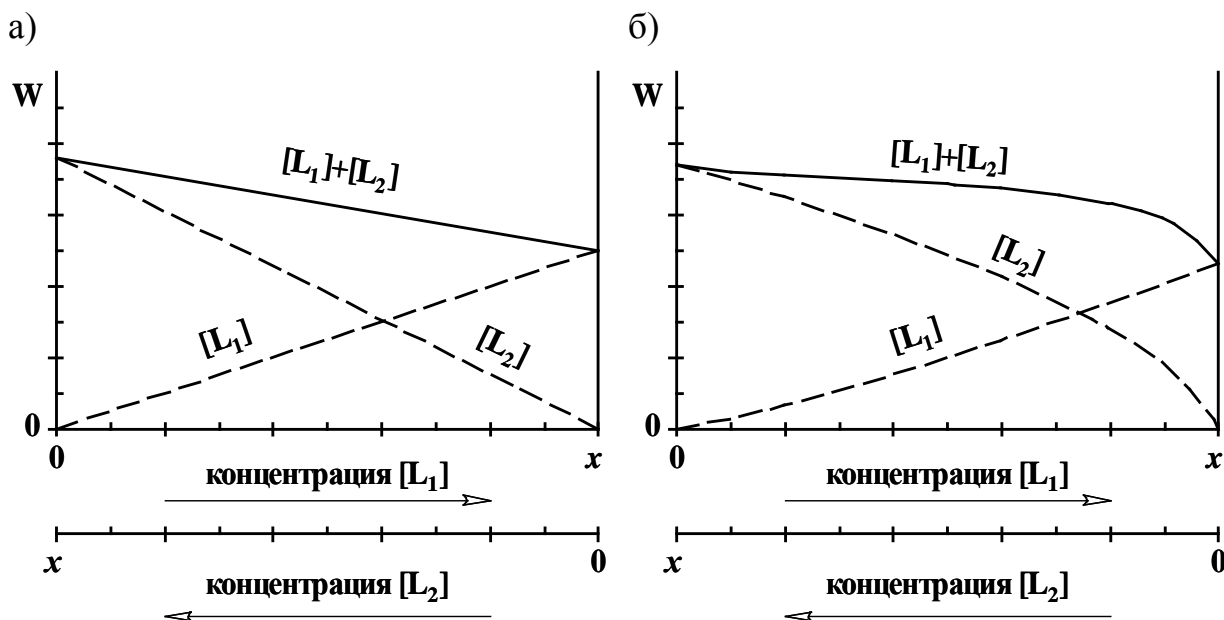


Рисунок 3.28 – Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

а) первый порядок; б) смешанные порядки ($[L_1]$ выше первого, $[L_2]$ ниже первого)

В отсутствие взаимного влияния лигандообразующих реагентов величина скорости растворения металла определяется простым суммированием величин скорости растворения в присутствии каждого из реагентов по отдельности. При условии первого порядка и отсутствии взаимного влияния изомолярная зависимость «W–[L]» линейна, ее иллюстрирует рисунок 3.28а. Если порядок по лиганду $[L_1]$ больше 1, а по лиганду $[L_2]$ меньше, то суммарная зависимость получается выпуклой (т.е. значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика) (рисунок 3.28б).

Несмотря на некоторое сходство тиомочевина-тиоцианатной изомолярной кривой (рисунок 3.27) с теоретической изомолярной кривой, которая представлена на рисунке 3.28б, они имеют существенные различия, т.е. форма тиомочевина-тиоцианатной кривой (рисунок 3.27) обусловлена

взаимным влиянием лигандообразующих реагентов на величину скорости растворения золота. Взаимное влияние на скорость растворения в присутствии двух лигандообразующих веществ подтверждено и представлено ранее на рисунках 3.19 и 3.20.

При совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов скорость растворения золота в изомолярной серии (рисунок 3.27) определяется характером взаимного влияния. Взаимное влияние лигандообразующих реагентов на скорость растворения проявляется как результат противоположного вклада синергетического эффекта, который увеличивает скорость процесса растворения золота, и процесса образования блокирующей пленки труднорастворимых продуктов реакции, которая уменьшает скорость растворения золота. Причиной, как появления синергетического эффекта, так и роста блокирующей пленки является образование гетеролигандных комплексов золота. Синергетическое увеличение скорости растворения золота при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов связано с образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными) и большей степенью протекания реакции окисления, что приводит к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор. Однако, растворимость гетеролигандных комплексов золота сильно зависит от концентрации тиоцианат-ионов и молярного соотношения тиомочевина:тиоцианат-ионы (подтверждают данные, приведенные на рисунке 3.25). При высоком содержании (явном преобладании) тиоцианат-ионов относительно концентрации тиомочевины растворимость гетеролигандных комплексов высока и скорость диффузии этих комплексов в объем раствора превышает скорость их образования на поверхности металла. Это приводит к синергетическому увеличению скорости, что подтверждают данные, приведенные на рисунке 3.20.

С повышением содержания тиомочевины в соотношении концентраций тиомочевина:тиоцианат-ионы растворимость гетеролигандных комплексов

золота понижается и скорость диффузии этих комплексов в объем раствора становится ниже скорости их образования. Это приводит к росту количества гетеролигандных комплексов на поверхности металла и образованию блокирующей пленки. Блокирующая пленка труднорастворимых продуктов реакции значительно замедляет процесс растворения золота, и величина скорости процесса растворения становится даже ниже уровня, наблюдаемого при отсутствии взаимного влияния разнородных лигандообразующих веществ на скорость растворения (рисунок 3.19).

Для большей части изомолярной кривой (рисунок 3.27) взаимное влияние тиомочевины и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота имеет отрицательный характер (т.е. наблюдаемая величина скорости растворения ниже значения скорости, которое должно быть в отсутствие взаимного влияния). Синергетическое увеличение скорости в присутствии двух разнородных лигандообразующих реагентов прослеживается лишь при явном преобладании концентрации тиоцианат-ионов над концентрацией тиомочевины.

Вышеописанные закономерности, вызванные взаимным влиянием лигандообразующих реагентов на скорость растворения золота, справедливы не только для изомолярной серии опытов (рисунок 3.27), но и для всего процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с окислителем ионами Fe^{3+} .

3.2.2 Твердые продукты реакции на поверхности золота

Процесс растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов с окислителем катионами Fe^{3+} сопровождается образованием различной визуальной пленки адсорбированных или химически связанных с поверхностью металла соединений. Поскольку растворение золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов протекает в диффузионном режиме при лимитирующей стадии отвода продуктов реакции в объем раствора, то можно предположить, что среди поверхностных соединений преобладают твердые продукты реакции окисления золота.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и отражательной ИК-спектроскопии проведено исследование природы промежуточных твердых продуктов, образующихся на поверхности золота при контакте с тиомочевино-тиоцианатными составами.

На рисунке 3.29 представлен обзорный РФЭС спектр поверхности золотой пластинки после обработки в тиомочевино-тиоцианатном растворе с окислителем катионами Fe^{3+} . Продолжительность обработки составляла около часа.

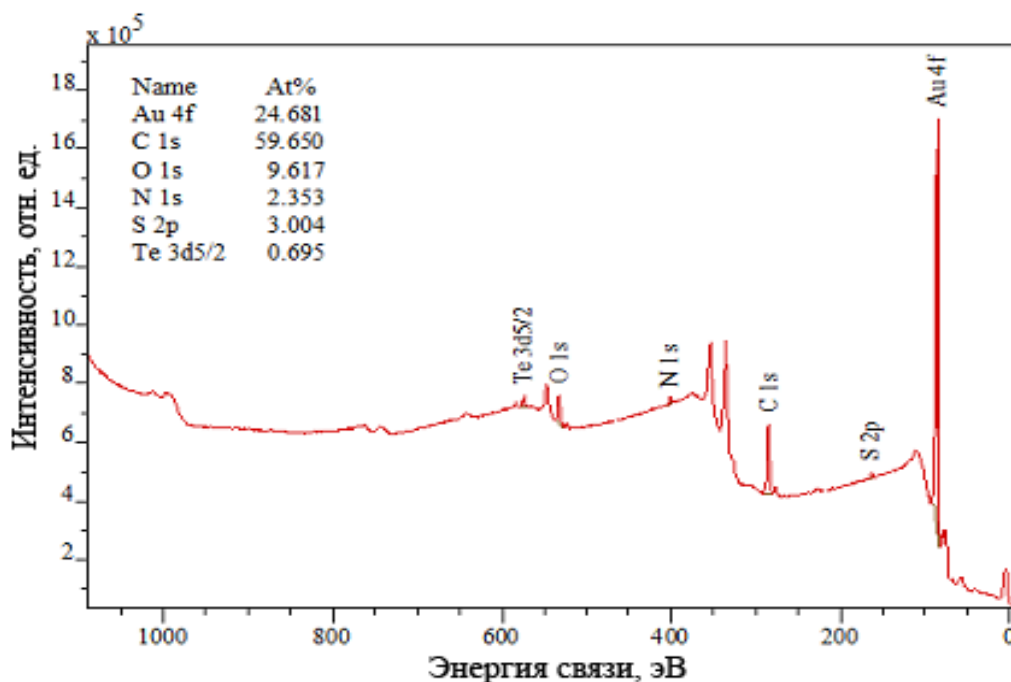


Рисунок 3.29 – Обзорный фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота [Tu] = 0.25 M; [Tcy] = 0.25 M; [Fe³⁺] = 0.05 M; [H₂SO₄] = 0.05 M; T = 298 K

На РФЭС спектре поверхности золотой пластинки (рисунок 3.29) присутствуют пики соответствующие 4f 7/2 электронам золота, 2p электронам серы, 1s электронам азота, 1s электронам углерода, 1s электронам кислорода, а также, примеси теллура. Наибольший интерес представляют пики серы (рисунок 3.30) и азота (рисунок 3.31).

Пики в области энергии связи 2p-электронов серы соответствуют атомам серы в различных валентных состояниях: гидросульфид (162,92 эВ), сера (164,12 эВ), тиомочевина (N,N'-дифенилтиомочевины 161,43 эВ) и дисульфид (162,63 эВ) [113]. В спектрах в области энергии связи 1s-

электронов азота наблюдаются пики электронов азота в группах $-NH$ (400,20 эВ) и $-CN$ ($-SCN$) (397,89 эВ) [113]. Эти данные подтверждают наличие на поверхности золота соединений, содержащих тиомочевину.

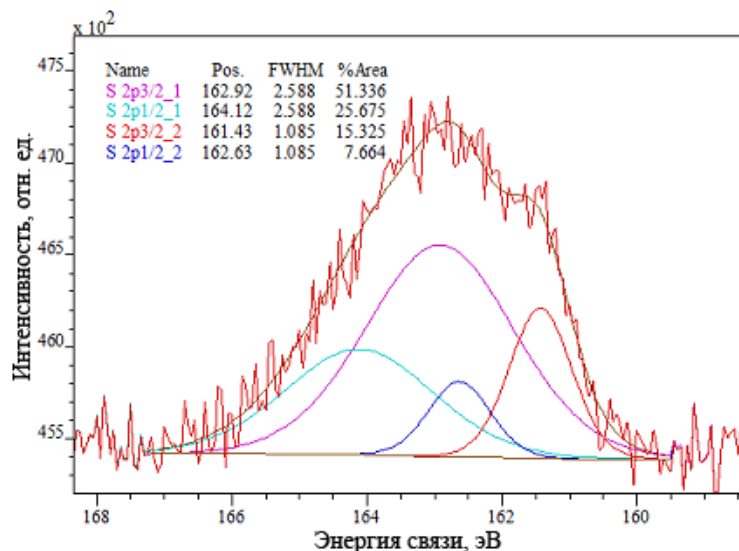


Рисунок 3.30 – Фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота в области энергии связи 2р-электронов серы

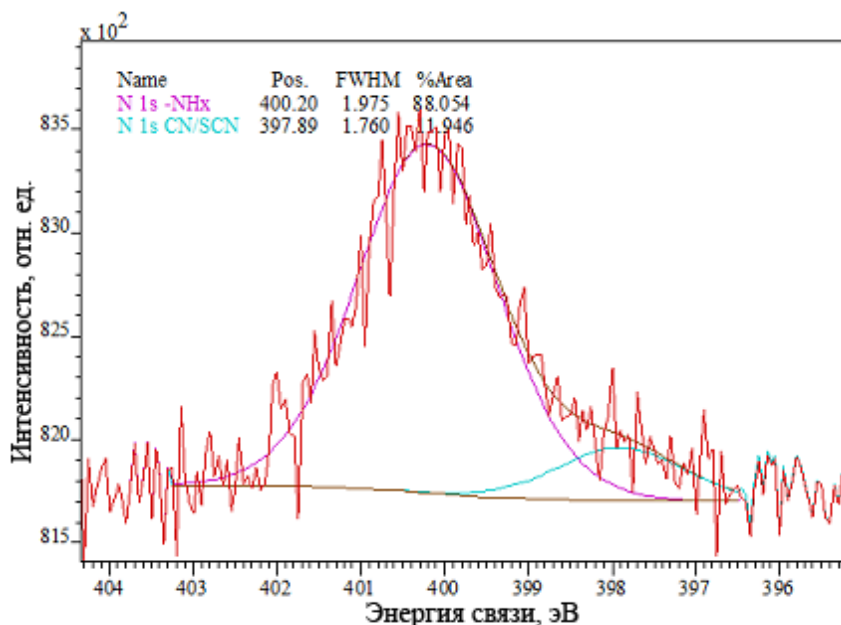


Рисунок 3.31 – Фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота в области энергии связи 1s-электронов азота

На рисунке 3.32 приведены ИК-спектры отражения поверхности золотого диска, которые регистрировали после проведения опытов по

определению скорости растворения золота в различных составах лигандообразующих веществ при одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.32). Продолжительность обработки составляла около 20 мин, после чего диск промывали дистиллированной водой и высушивали без нагревания. Спектры регистрировали в интервале волновых чисел 400 – 4000 см^{-1} относительно золотого диска, который не подвергался обработке растворами. Таким образом, на спектрах присутствуют только полосы, соответствующие новой фазе.

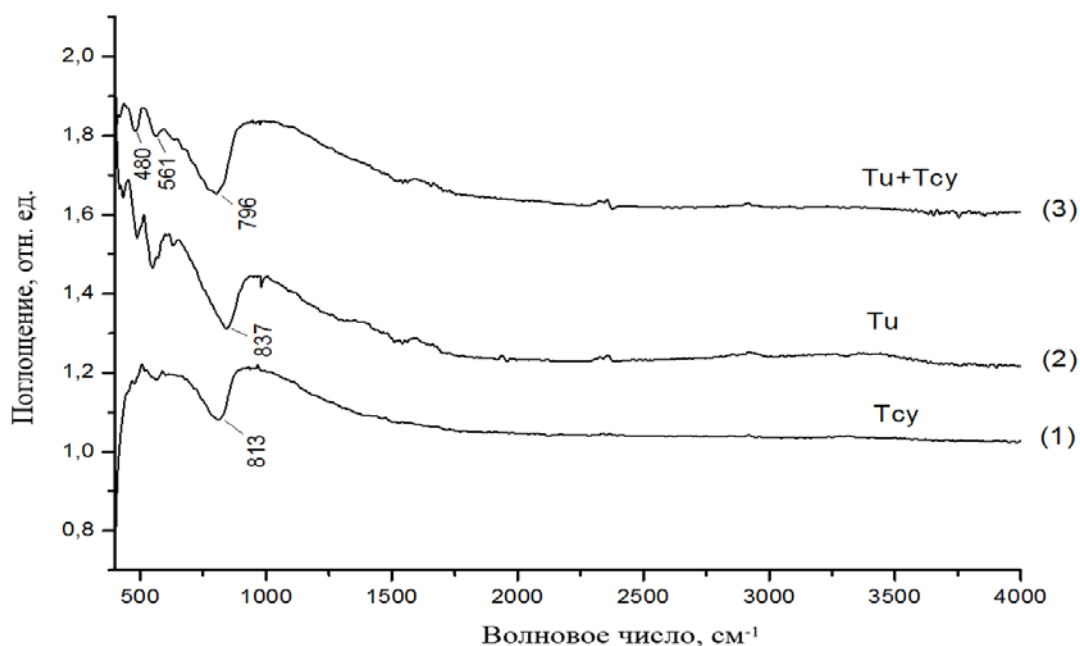


Рисунок 3.32 – ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки тиомочевинным, тиоцианатным и тиомочевино-тиоцианатным составами при $[\text{Tu}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Tcy}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

Полученные ИК-спектры (рисунок 3.32) обладают низкой интенсивностью поглощения вследствие небольшой толщины пленок, находящихся на поверхности золота. Из-за низкой интенсивности поглощения в ИК-спектрах могут отсутствовать некоторые характеристические линии поглощения.

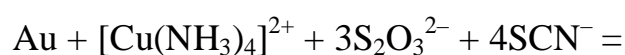
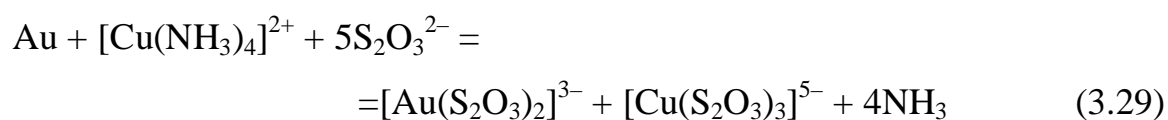
Из рисунка 3.32 видно, что после растворения на всех ИК-спектрах присутствует сильная полоса поглощения в диапазоне $857 - 776 \text{ см}^{-1}$. В присутствии только тиоцианат-ионов (1) максимум полосы поглощения равняется 813 см^{-1} ; в присутствии только тиомочевины (2) – 837 см^{-1} ; при

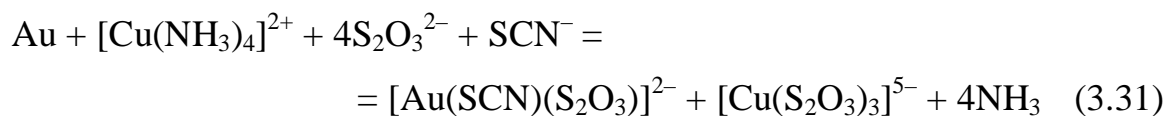
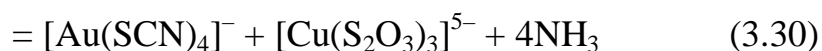
совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов (3) максимум полосы поглощения наблюдается при 796 см^{-1} . Сопоставление этих полос с полосами поглощения на ИК-спектрах комплексных соединений металлов, в составе которых присутствуют тиомочевинные и тиоцианатные лиганды [120-124], показывает, что эти полосы поглощения связаны с валентными колебаниями связи $\nu(\text{CS})$ молекул тиомочевины и ионов тиоцианата. Также в присутствии тиомочевины, на ИК-спектрах (2) и (3), наблюдаются слабые полосы поглощения при 561 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям связи $\delta(\text{CS})$ тиомочевины, и 480 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям связей $\delta(\text{NCN})$ тиомочевины [121-124].

Смещение полосы валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ на ИК-спектре (3), при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов, в область меньших волновых чисел (относительно ИК-спектров (1) и (2)), может быть вызвана такими факторами как степень окисления металла, природы других координированных лигандов (в данном случае тиоцианат-ионов) и стерические взаимодействия.

3.3 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-, тиоцианат-ионов и комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя

3.3.1 При совместном присутствии тиосульфат-ионов (Ts), тиоцианат-ионов (Tcy) и комплексов ионов меди(II) с аммиаком ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) в качестве окислителя растворение золота является главным образом вкладом трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиосульфатных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (3.29) и (3.30)) и гетеролигандного (вероятно двухкоординационного) комплекса золота (уравнение (3.31)).





Необходимую концентрацию тиосульфат-ионов обеспечивали добавлением расчетного количества тиосульфата натрия; тиоцианат-ионов – добавлением тиоцианата калия.

3.3.2 Важным фактором, который оказывает существенное влияние на процесс растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов, является концентрация аммиака. При растворении золота в присутствии тиосульфат-ионов аммиак выполняет ряд взаимосвязанных функций:

– Придание водному раствору щелочной среды. Щелочная среда препятствует протонной деструкции тиосульфат-ионов, которая протекает согласно уравнению (3.32)[115].



– Комплексообразование с ионами Cu^{2+} . Известно, что тиосульфат-ионы обладают восстановительными свойствами и окисляются катионами меди(II). Образование аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ уменьшает окислительную активность ионов Cu^{2+} и, следовательно, деструкцию тиосульфат-ионов. Уменьшение скорости деструкции обеспечивает снижение убыли концентрации тиосульфат-ионов в растворе и количества продуктов деструкции, которые могут пассивировать поверхность золота. Кроме того, образование аммиачного комплекса обеспечивает растворимость ионов меди в щелочной среде.

– Удаление с поверхности золота промежуточных продуктов взаимодействия, содержащих серу [37,40].

Исследована зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов от концентрации аммиака. Результаты исследования представлены в таблице 3.18 и на рисунке 3.33.

Таблица 3.18 – Результаты опытов по изучению влияния концентрации аммиака на скорость растворения золота при $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(NH_3), \text{ M}$	0.118	0.177	0.237	0.355	0.473	0.710	0.946
$W \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.58	0.77	0.94	1.02	1.21	1.17	1.20

По данным таблицы 3.18 построен график зависимости скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от концентрации аммиака.

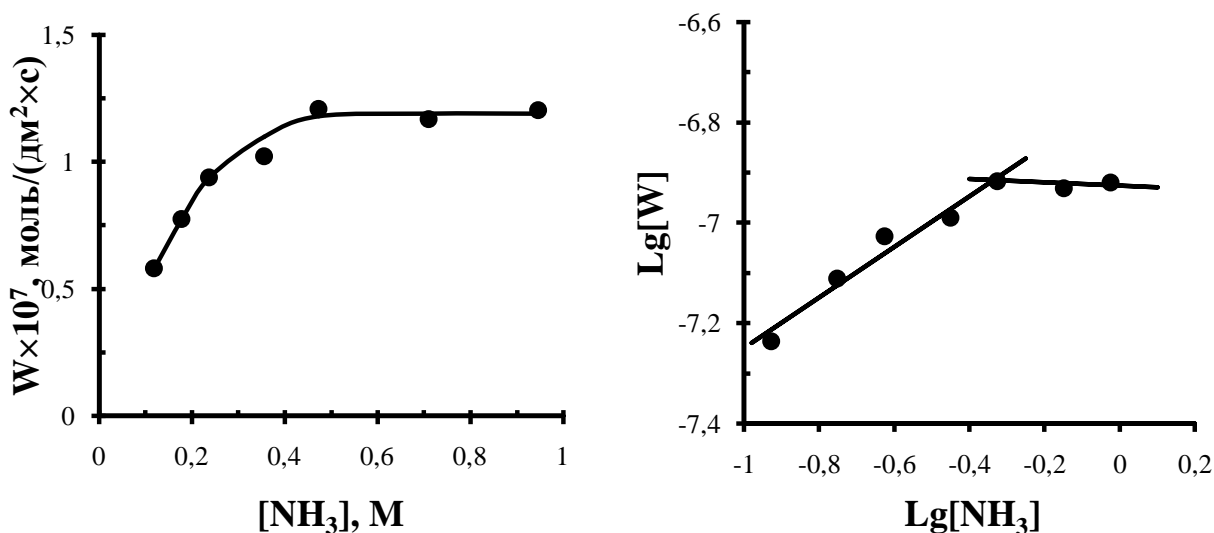


Рисунок 3.33 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от концентрации аммиака в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.18)

Из рисунка 3.33 следует, что при концентрациях аммиака ниже 0.47 M наблюдается порядок скорости по его концентрации равный 0.5. При дальнейшем увеличении концентрации аммиака скорость процесса растворения золота практически не изменяется и порядок скорости по его концентрации близок нулю. Как видно из рисунка 3.33 концентрация аммиака равная 0.5 M является достаточной для эффективного растворения золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости

скорости растворения золота от концентрации различных реагентов проводились при этой концентрации аммиака.

3.3.3 *Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации окислителя (ионов Cu^{2+}).* Исследование проводилось при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов в равных молярных концентрациях. Катионы Cu^{2+} в присутствии аммиака находятся в виде аммиачных комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Существенное влияние на скорость растворения золота тиосульфато-тиоцианатными составами с окислителем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ оказывает кислород воздуха, который присутствует в растворе. Скорость растворения обладает высокой чувствительностью даже к неодинаковой остаточной концентрации кислорода при удалении его из раствора барботированием инертным газом. Используемое оборудование не позволяет с достаточной точностью получать одинаковую остаточную концентрацию кислорода в экспериментах, что в итоге приводит к плохой воспроизводимости значений скорости растворения золота. По причине плохой воспроизводимости результатов экспериментов, изучение влияния концентрации катионов Cu^{2+} на скорость растворения золота проведено без удаления из жидкой фазы растворенного кислорода воздуха. Результаты исследования представлены в таблице 3.19 и на рисунке 3.34.

Таблица 3.19 – Результаты опытов по изучению влияния концентрации окислителя на скорость растворения золота при $[\text{Ts}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Tcy}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$\text{C}(\text{Cu}^{2+}), \text{M}$	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05
$\text{W} \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.77	1.08	1.18	1.23	1.29	1.48

По данным таблицы 3.19 построен график зависимости скорости растворения золота в тиосульфато-тиоцианатных растворах от концентрации окислителя ионов $\text{Cu}(\text{II})$.

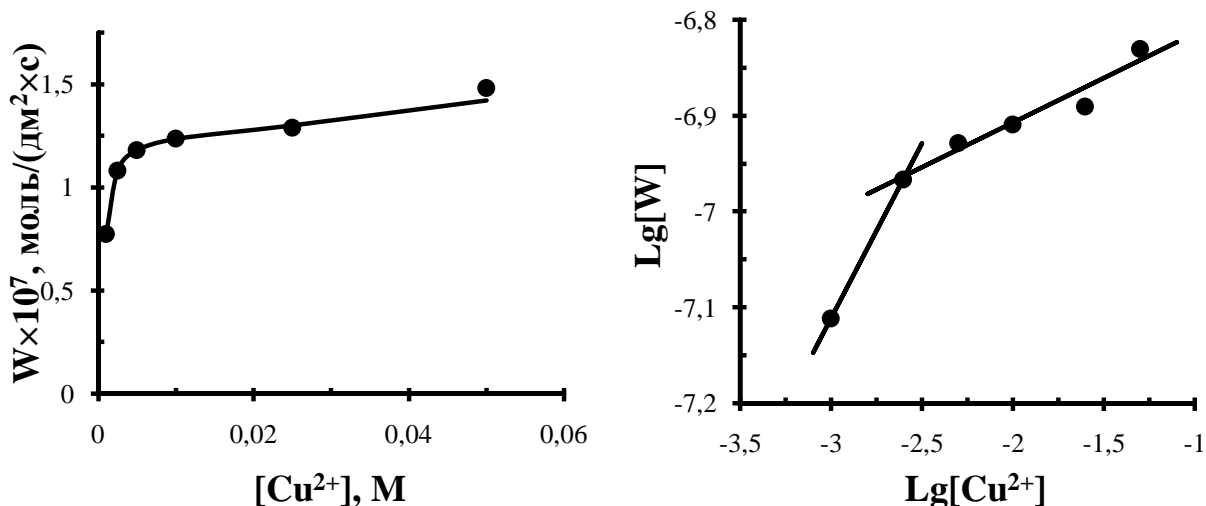


Рисунок 3.34 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.19)

Из рисунка 3.34 следует, что при концентрации окислителя ниже 0.0025 М наблюдается порядок скорости по его концентрации равный 0.36. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Cu^{2+} величина порядка скорости по его концентрации уменьшается ($W \sim [\text{Cu}^{2+}]^{0.09}$). Как видно из рисунка 3.34 концентрация Cu^{2+} равная 0.01 М является достаточной для эффективного растворения золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации лигандов проводились при этой концентрации Cu^{2+} .

3.3.4 *Определено влияние совместного присутствия тиосульфат- и тиоцианат-ионов на скорость растворения золота (рисунок 3.35). Зависимость скорости растворения золота от состава присутствующих лигандообразующих веществ изучали в одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.35). Экспериментально определена зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.35а), в присутствии только тиосульфат-ионов (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Путем сложения двух зависимостей «Q – t», которые находятся на рисунке 3.35а, рассчитана скорость растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, но отсутствии их взаимного влияния на скорость растворения (зависимость 1 (○) на рисунке 3.35б).*

Зависимость 2 (●), которая находится на том же рисунке 3.35б, показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов и ее величина определена непосредственно в результате эксперимента по растворению золота в присутствии смешаннолигандного состава.

Из рисунка 3.35б видно, что при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. величина скорости растворения золота тиосульфато-тиоцианатным раствором выше, чем ее значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях.

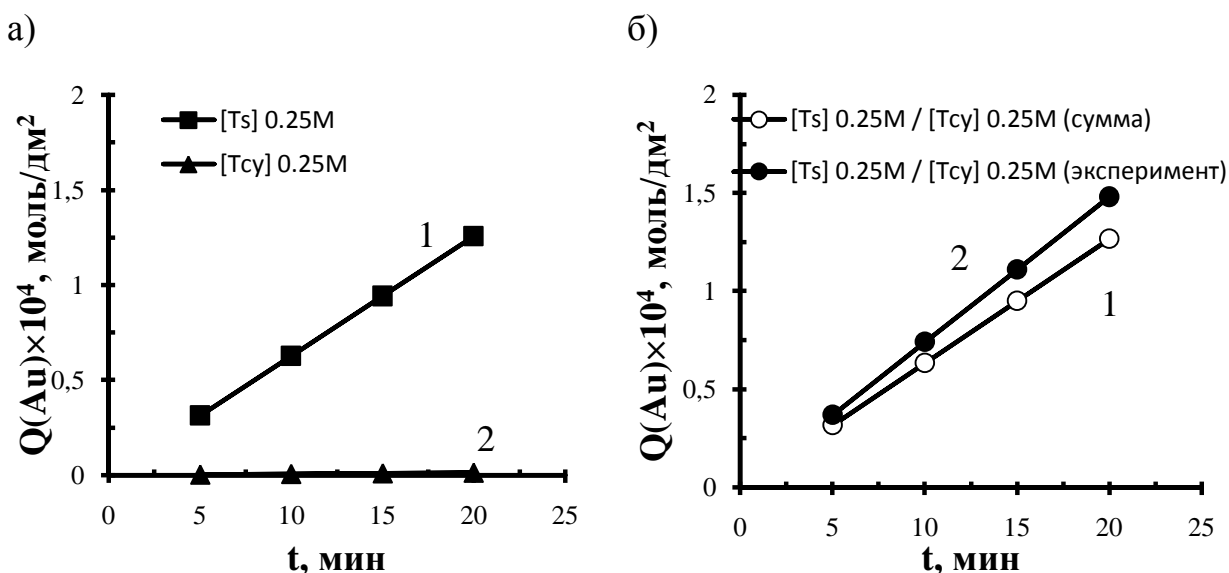


Рисунок 3.35 – Зависимость скорости растворения золота от природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии $[\text{Ts}] = 0.25\text{M}$; $[\text{Tcy}] = 0.25\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01\text{M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5\text{M}$; $T = 298\text{K}$; $n = 10\text{c}^{-1}$

Так, скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (●) (получена экспериментально и равна $1.23 \cdot 10^{-7}$ моль/(дм²·с)) почти в 1.2 раз выше скорости, соответствующей отрезку 2 (○) ($1.06 \cdot 10^{-6}$ моль/(дм²·с)). Увеличение скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

3.3.5 *Определен режим процесса растворения золота при одновременном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов в равных молярных концентрациях с окислителем катионами Cu^{2+} . Для выявления режима процесса растворения необходим комплексный анализ влияния температуры и частоты вращения золотого диска на скорость растворения.*

Зависимость скорости растворения от температуры исследована в интервале 15 – 30°C (таблица 3.20 и рисунок 3.36).

Таблица 3.20 – Результаты опытов по изучению влияния температуры на скорость растворения золота при $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

T, K	288	293	298	303
$W \cdot 10^7$, моль/(дм²·с)	0.61	0.83	1.23	1.44

По данным таблицы 3.20 построен график зависимости скорости растворения золота тиосульфато-тиоциантными растворами от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$.

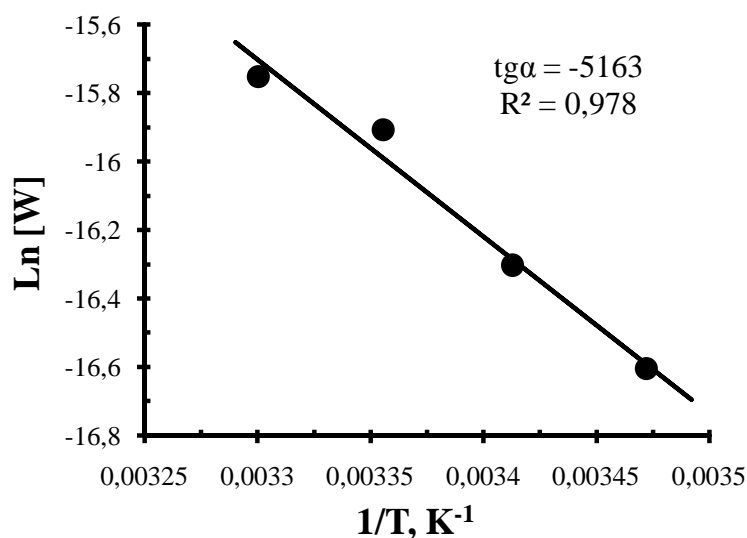


Рисунок 3.36 – Зависимость логарифма скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.20)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$ (рисунок 3.36) рассчитана экспериментальная

энергия активации, которая составляет 42.9 кДж/моль. Эта величина типична для кинетических режимов.

Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота измеряли в диапазоне 1.6 – 25 с⁻¹ (таблица 3.21 и рисунок 3.37).

Таблица 3.21 – Результаты опытов по изучению влияния частоты вращения диска на скорость растворения золота при [Ts] = 0.25 М; [Tcy] = 0.25 М; [Cu²⁺] = 0.01 М; [NH₃] = 0.5 М; T = 298 К

$n, \text{с}^{-1}$	1.6	4	10	25
$W \cdot 10^7, \text{моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.97	1.24	1.23	1,46

По данным таблицы 3.21 построен график зависимости скорости растворения золота тиосульфато-тиоциантными растворами от частоты вращения диска в логарифмических координатах.

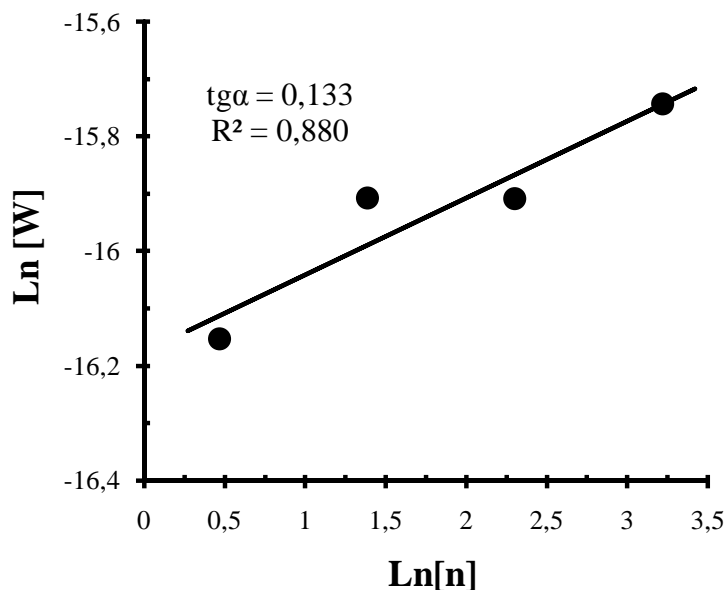


Рисунок 3.37 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.21)

Из зависимости на рисунке 3.37 следует, что порядок скорости растворения по частоте вращения диска равен 0.13. Согласно уравнению

Левича для процессов, протекающих в кинетическом режиме, скорость растворения не зависит от частоты вращения диска ($W \sim n^0$).

Анализ величин экспериментальной энергии активации и порядка по частоте вращения диска показывает, что растворение золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов с окислителем $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ протекает в кинетическом режиме.

3.3.6 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов, которая составляла 0.25 М (таблица 3.22 и рисунок 3.38).

Таблица 3.22 – Влияние концентрации тиоцианат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиосульфат-ионов $[\text{Ts}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(\text{Tcy}), \text{ M}$	0.0	0.1	0.25	0.5
$W \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	1.05	1.15	1.23	1.33

По данным таблицы 3.22 построен график зависимости скорости растворения золота тиосульфато-тиоцианатными растворами от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов.

Из рисунка 3.26 видно, что в присутствии 0.25 М тиосульфат-ионов в отсутствие тиоцианат-ионов (первая точка на графике) скорость растворения золота достаточно высокая. Добавление в раствор тиоцианат-ионов приводит к непрерывному, но медленному росту скорости растворения. Порядок скорости по концентрации тиоцианат-ионов равен 0.1.

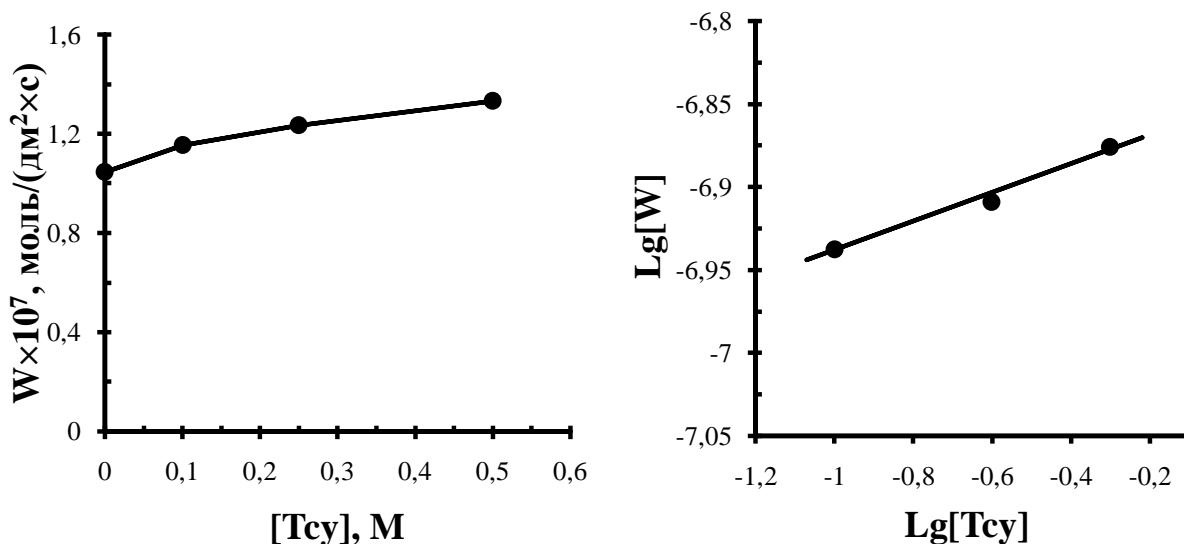


Рисунок 3.39 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.22)

3.3.7 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов, которая составляла 0.25 М (таблица 3.23 и рисунок 3.40).

Таблица 3.23 – Результаты опытов по изучению влияния концентрации тиосульфат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиоцианат-ионов

$[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(Ts), \text{ M}$	0.0	0.1	0.2	0.35	0.5
$W \cdot 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.00	0.74	0.96	1.12	1.31

По данным таблицы 3.23 построен график зависимости скорости растворения золота тиосульфато-тиоцианатными растворами от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов.

Из рисунка 3.40 видно, что в присутствии 0.25 М тиоцианат-ионов и в отсутствие тиосульфат-ионов (первая точка на графике) скорость растворения золота низкая. Добавление в раствор тиосульфат-ионов приводит к росту скорости растворения и порядок скорости по тиосульфату составляет 0.35.

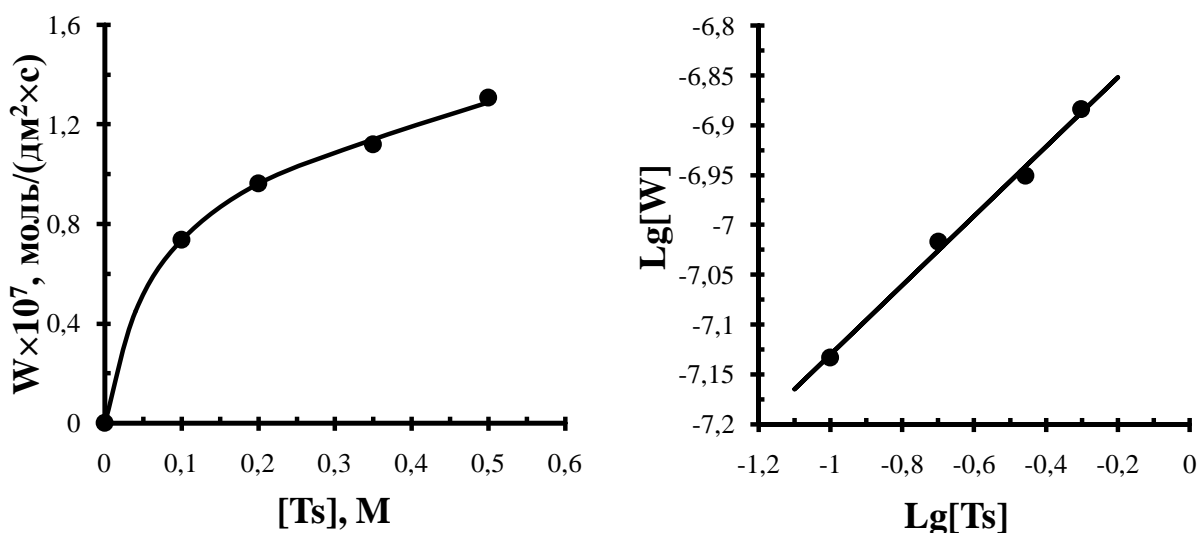


Рисунок 3.40 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.23)

3.3.8 С целью вскрыть ранее обнаруженный эффект синергетического увеличения скорости растворения золота при одновременном присутствии тиосульфат и тиоцианат-ионов (рисунок 3.35) в более широком диапазоне концентраций лигандов исследовали зависимость скорости растворения от концентрации лигандов в изомолярной серии опытов. Такая серия опытов отражает зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения лигандообразующих реагентов при их постоянной суммарной концентрации, т.е. изомолярность относится только к концентрациям лигандообразующих веществ. Зависимость скорости растворения золота в изомолярной серии при использовании тиосульфат и тиоцианат-ионов с их суммарной концентрацией 0.5 М представлено в таблице 3.24 и на рисунке 3.41.

По приведенным в таблице 3.24 результатам построен график зависимости скорости растворения золота от молярного соотношения тиосульфат- и тиоцианат-ионов в изомолярном растворе.

Таблица 3.24 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиосульфат- и тиоцианат-ионов при их постоянной суммарной концентрации

$[Ts] + [Tcy] = 0.5 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

C(Ts), M	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5
C(Tcy), M	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.0
W·10⁷, моль/(дм²·с)	0.00	0.87	1.14	1.23	1.18	1.29	1.31	1.45

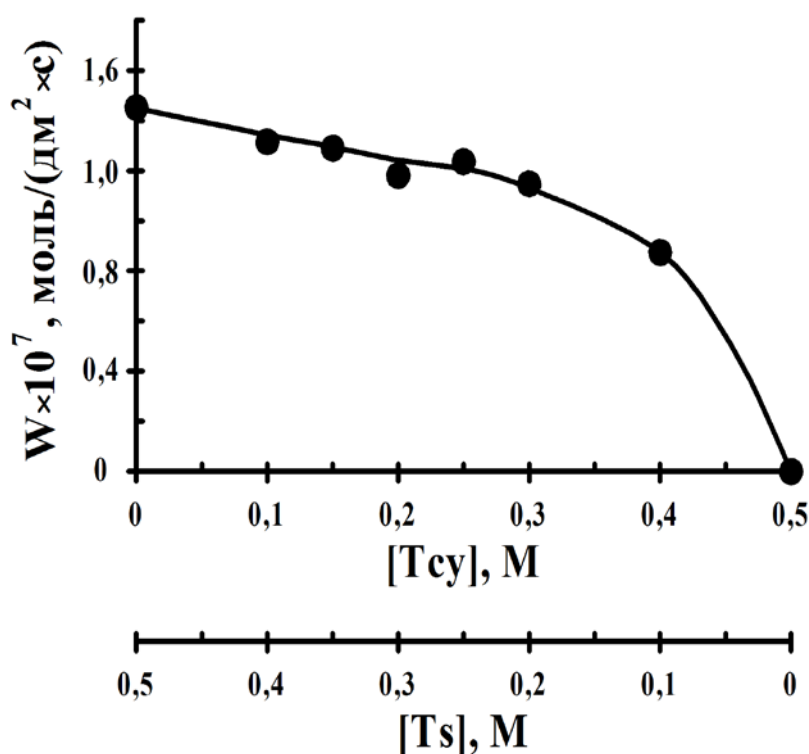


Рисунок 3.41 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.24)

Из рисунка 3.41 видно, что в проведенном эксперименте при одновременном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов изомолярная кривая выпуклая, т.е. значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика, в которых растворение осуществляется лишь за счет одного из лигандообразующих веществ.

Подобный (выпуклый) тип изомолярной кривой возможен в случае отсутствия какого-либо взаимного влияния лигандообразующих реагентов на

скорость растворения золота (т.е. процесс растворения не осложнен такими явлениями как пассивация поверхности металла, синергетический эффект, образование промежуточных твердых продуктов и др.), и выпуклость кривой образована лишь за счет значений порядков скорости реакции по концентрации лигандообразующих реагентов. На рисунке 3.42 проиллюстрирован теоретически возможный характер изомолярных кривых в зависимости от порядков скорости реакции растворения по концентрации лигандообразующих веществ в отсутствие взаимного влияния этих реагентов на скорость растворения золота.

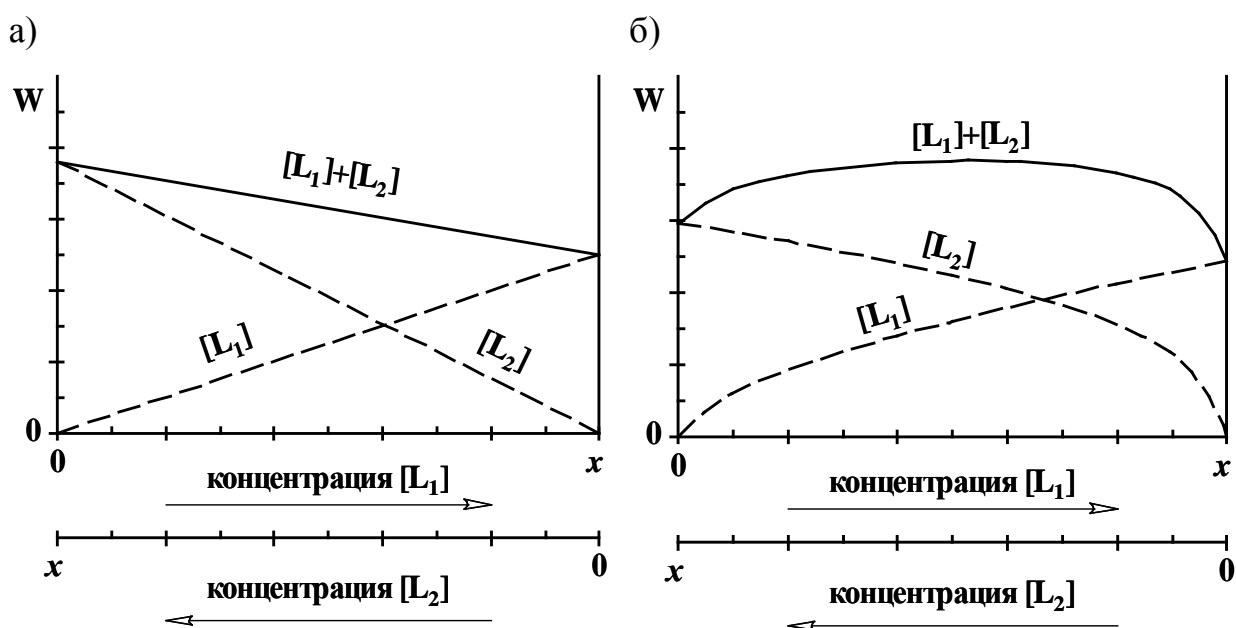


Рисунок 3.42 – Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

а) первый порядок; б) порядки ниже первого

В отсутствие взаимного влияния лигандообразующих реагентов величина скорости растворения металла определяется простым суммированием величин скорости растворения в присутствии каждого из реагентов по отдельности. При условии первого порядка и отсутствии взаимного влияния изомолярная зависимость « $W-[L]$ » линейна, ее иллюстрирует рисунок 3.42а. Для значений порядка по концентрации лигандообразующих реагентов менее единицы изомолярная кривая будет

выпуклой (рисунок 3.42б), и значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика.

Однако, в изомолярной серии (рисунок 3.41) выпуклый характер кривой обусловлен главным образом не порядками лигандообразующих реагентов, а синергетическим эффектом при их совместном присутствии. Явление синергетического эффекта в присутствии двух лигандообразующих веществ подтверждено и представлено ранее на рисунке 3.35.

При совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов происходит снижение энергии активации процесса растворения из-за образования более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными), что в итоге приводит к увеличению скорости процесса растворения золота.

3.3.9 *С целью получения более полной информации о роли гетеролигандных комплексов в процессе растворения золота построена математическая модель, которая описывает зависимость удельной скорости растворения от концентраций лигандообразующих реагентов (тиосульфат- и тиоцианат-ионов). Модель базируется на основном постулате химической кинетики (согласно которому скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в соответствующих степенях) и имеет вид:*

$$W = k_1[Ts]^h + k_2[Tcy]^m + k_3[Ts]^q[Tcy]^r \quad (3.33)$$

где k_1 , k_2 – константы скорости реакции образования гомолигандных комплексов золота; k_3 – константа скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота. Подобная модель способна адекватно описывать только процессы растворения золота, в которых скорость растворения определяется химическими этапами взаимодействия. Значения констант и порядков реакции рассчитаны методом нелинейной

аппроксимации по алгоритму Левенберга – Марквардта (встроенная функция ПО для анализа и визуализации научных и статистических данных SigmaPlot) используя величины скорости растворения золота в изомолярной серии (таблица 3.24).

Математическая модель процесса растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя имеет вид:

$$W = 2.05 \cdot 10^{-7} [\text{Ts}]^{0.49} + 5.29 \cdot 10^{-7} [\text{Ts}]^{0.64} [\text{Tcy}]^{1.95} \quad (3.34)$$

С целью проверки степени адекватности полученной математической модели на рисунке 3.43 проведено сравнение экспериментальных значений скорости растворения золота тиосульфато-тиоцианатными составами в изомолярной серии (таблица 3.24) со значениями скорости растворения, которые рассчитаны согласно математической модели (уравнение (3.33)). Экспериментальные значения скорости растворения золота отмечены знаками (●); скорость растворения, рассчитанная согласно математической модели, обозначена линией (—).

Из рисунка 3.43 очевидно, что чисто визуальное сравнение значений скорости реального процесса растворения золота тиосульфато-тиоцианатными составами со значениями скорости растворения золота, полученных в результате математического моделирования, свидетельствует о достаточно высокой степени адекватности модели.

Для подтверждения высказанного предположения о справедливости математической модели проведена оценка ее адекватности по критерию Фишера, который предназначен для сравнения дисперсий. Математическая модель адекватно представляет процесс, если дисперсия воспроизводимости параллельных измерений (разность которых обусловлена случайными факторами) сравнима с квадратом стандартного отклонения между экспериментальными и расчетными значениями (дисперсия адекватности модели), т.е. расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}}$ должно быть меньше

его табличного значения $F_{\text{табл}}(\alpha, f_1, f_2)$ для данных условий (где α – доверительная вероятность; f_1 и f_2 – число степеней свободы) [117-119].

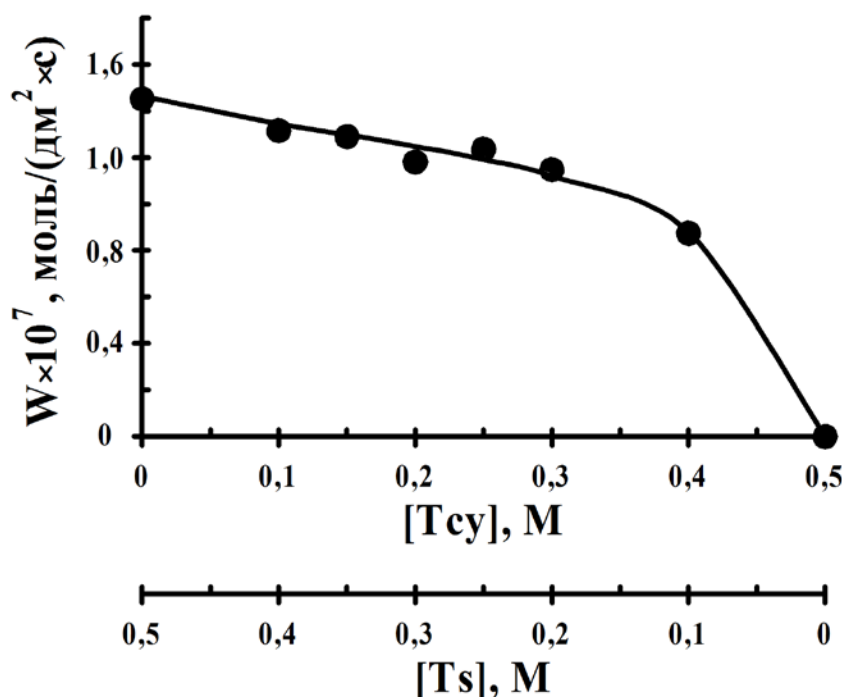


Рисунок 3.43 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (●) – экспериментальные точки (таблица 3.24); (—) – математическая модель (уравнение (3.34))

Дисперсия воспроизводимости величины скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов ($S^2_{\text{воспр}}$) определена по экспериментальным данным в результате проведения N параллельных опытов по формуле:

$$S^2_{\text{воспр}} = \frac{\sum_{i=1}^N (W_i - W_{\text{cp}})^2}{(N - 1)} \quad (3.35)$$

где W_{cp} – среднее значение скорости растворения золота W по данным N параллельных опытов. Данные для расчета $S^2_{\text{воспр}}$ представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Расчет дисперсии воспроизводимости скорости растворения золота при $[Ts] = 0.25 \text{ M}$; $[Tcy] = 0.25 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

№ опыта	$W \cdot 10^7$, моль/(дм ² ·с)	$ (W - W_{cp}) \cdot 10^7 $, моль/(дм ² ·с)	$(W - W_{cp})^2 \cdot 10^{16}$
1	1.233	0.062	0.381
2	1.055	-0.116	1.351
3	1.208	0.037	0.135
4	1.189	0.018	0.032
W_{cp}	1.171	Сумма	1.899

Величина дисперсии воспроизводимости результатов эксперимента по определению скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов составляет:

$$S_{\text{воспр}}^2 = 1.899 \cdot 10^{-16} / (4 - 1) = 6.33 \cdot 10^{-17}$$

Дисперсия адекватности модели ($S_{\text{ад}}^2$) рассчитана по формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i,\text{расч}} - W_{i,\text{эксп}})^2}{(N - f - 1)} \quad (3.36)$$

где $W_{i,\text{расч}}$ – расчетное значение отклика в i -ом опыте; $W_{i,\text{эксп}}$ – соответствующее экспериментальное значение; f – число влияющих факторов (равно 1, поскольку концентрации лигандообразующих реагентов находятся в изомолярной зависимости друг к другу). Данные для расчета $S_{\text{ад}}^2$ представлены в таблице 3.26.

Величина дисперсии адекватности модели:

$$S_{\text{ад}}^2 = 8.59 \cdot 10^{-17} / (7 - 1 - 1) = 1.43 \cdot 10^{-17}$$

Расчетная величина критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (3.37)$$

где $S_1^2 \geq S_2^2$.

Таблица 3.9 – Расчет дисперсии адекватности модели при $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$C(Ts),$ М	$C(Tcy),$ М	$W_{расч} \cdot 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$W_{эксп} \cdot 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$ (W_{расч} - W_{эксп}) \cdot 10^7 ,$ моль/(дм ² ·с)	$(W_{расч} - W_{эксп})^2 \cdot 10^{17}$
0.0	0.5	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1	0.4	0.875	0.874	0.001	0.001
0.2	0.3	1.121	1.142	-0.021	0.449
0.25	0.25	1.193	1.233	-0.040	1.563
0.3	0.2	1.250	1.180	0.070	4.941
0.35	0.15	1.300	1.288	0.012	0.153
0.4	0.1	1.348	1.314	0.034	1.164
0.5	0.0	1.465	1.447	0.018	0.338
Сумма					8.591

Поскольку $S_{воспр}^2 \geq S_{ад}^2$ то

$$F_{расч} = \frac{S_{воспр}^2}{S_{ад}^2} = 6.33 \cdot 10^{-17} / 1.43 \cdot 10^{-17} = 4.42 \quad (3.38)$$

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч} = 4.42$ меньше его табличного значения $F_{табл}(0.95; 3; 6) = 4.76$, следовательно, математическая модель адекватно описывает процесс растворения золота в представленных условиях.

Из выражения математической модели (уравнение (3.34)) видно, что при отображении процесса растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов отсутствует слагаемое, представляющее вклад реакции образования монолигандных тиоцианатных комплексов в суммарную скорость растворения золота. Отсутствие этого слагаемого обусловлено низким значением коэффициента скорости образования монолигандных тиоцианатных комплексов реакции (k_2), величина которого ниже погрешности расчета (т.е. $k_2 = 0$).

Несмотря на то, что представленная модель отражает зависимость скорости растворения золота в ограниченном интервале концентраций

реагентов, она позволяет оценить степень вовлеченности гетеролигандных комплексов в процесс растворения золота. Величина коэффициента скорости образования гетеролигандных комплексов ($k_3 = 5.29 \cdot 10^{-7}$), представленная в математической модели (уравнение (3.34)), более чем в два раза превышает значение коэффициентов скорости образования гомолигандных комплексов (наибольший из которых равен $k_1 = 2.05 \cdot 10^{-7}$), т.е. растворение золота во многом происходит за счет образования его гетеролигандных комплексов.

Заключение и выводы

Исследована кинетика гетерофазного окислительного растворения золота в смешанных составах; тиомочевина–тиоцианат– Fe^{3+} , тиомочевина–тиосульфат– Fe(III)ЭДТА и тиосульфат–тиоцианат– $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ методом вращающегося диска в условиях равнодоступной поверхности.

Изучены зависимости удельной скорости этих процессов от концентрации реагентов, pH раствора, температуры и интенсивности перемешивания.

Установлены детали механизма изученных процессов и режимы взаимодействия.

Отмечено образование промежуточных твердых продуктов реакции на поверхности золотого диска.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате исследования кинетики растворения золота в растворах тиомочевина–тиоцианат, тиомочевина–тиосульфат и тиосульфат–тиоцианат подтверждено образование гетеролигандных комплексов: $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{SCN}]$, $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ и $[\text{Au}(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$.

2. Взаимодействие золота с кислыми растворами тиомочевины и тиоцианата в присутствии окислителя иона Fe^{3+} протекает в смешанном режиме, когда диффузионная и кинетическая стадии сравнимы по скорости. Экспериментальная энергия активации составляет 21.6 кДж/моль, порядок по частоте вращения диска – 0.23.

3. Взаимодействие золота с растворами тиомочевины и тиосульфата в присутствии окислителя комплекса Fe(III)ЭДТА протекает в диффузионном режиме. Скорость лимитирована диффузией продуктов реакции в объем раствора. Экспериментальная энергия активации составляет 28.1 кДж/моль, порядок по частоте вращения диска – 0.35.

4. Показана эффективность регенерации окислителя Fe(III)ЭДТА в присутствии тиомочевины и тиосульфата кислородом воздуха.

5. Взаимодействие золота с растворами тиосульфата и тиоцианата в присутствии окислителя комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ протекает в кинетическом режиме. Экспериментальная энергия активации составляет 42.9 кДж/моль, порядок по частоте вращения диска – 0.13.

6. Доказано, что образование гетеролигандных комплексов синергетически увеличивает скорость растворения золота в смешанных растворах комплексообразующих реагентов.

7. Обнаруженные кинетические закономерности процессов могут быть использованы для разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения золота из золотосодержащего сырья.

Список использованных источников

1. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин. – Л.: Химия, 1971. – 248 с.
3. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
4. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
5. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.
6. Кинетика процессов растворения / И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. – М.: Metallurgy, 1975. – 224 с.
7. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.
8. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.
9. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 432с.
10. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
11. Химия золота / Р. Паддефет. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
12. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г.Г. Минеев, А.Ф. Панченко. – М.: Metallurgy, 1994. – 241 с.
13. Metallurgy благородных металлов / И.Н. Плаксин. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 367 с.
14. Хлоридная metallurgy золота / М.Н. Зырянов, С.Б. Леонов. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1997. – 288 с.

15. *Металлургия благородных металлов* / Л.В. Чугаев, И.Н. Масленицкий, В.Ф. Борбат. – М.: *Металлургия*, 1987. – 432 с.
16. Hilson G., Monhemius A.J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? // *Journal of Cleaner Production*. – 2006. – Vol. 14. P. 1158–1167.
17. Aylmore M.G. Alternative lixivants to cyanide for leaching gold ores // *Developments in Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 15. P. 501–539.
18. Senanayake G. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications // *Minerals Engineering*. – 2004. – Vol. 17. P. 785–801.
19. Rolia E., Tan K.G. The generation of thiosalts in mills processing complex sulphide ores // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1985. – Vol. 24. No. 4. P. 293–302.
20. Peters E. Direct leaching of sulfides: chemistry and applications // *Metallurgical transactions*. – 1976. – Vol. 7B. No. 4. P. 505–517.
21. Webster J.G. The solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulfide bearing fluids at 25 and 90°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1990. – Vol. 54. No. 4. P. 1009–1017.
22. Luther G.W. Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – Vol. 51. No. 12. P. 3193–3199.
23. Mishra K.K., Osseo-Asare K. Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS_2) // *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*. – 1988. – Vol. 135. P. 2502–2509.
24. Sitando O., Senanayake G., Dai X., Nikoloski A.N., Breuer P. A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ generation of thiosulfate // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 178. P. 151–175.

25. Melashvili M., Fleming C., Dymov I., Matthews D., Dreisinger D. Dissolution of gold during pyrite oxidation reaction // *Minerals Engineering*. – 2016. – Vol. 87. P. 2–9.
26. Webster J.G. The solubility of gold and silver in the system gold-silver-sulfur-oxygen-water at 25°C and 1 atm // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – Vol. 50. P. 1837–1845.
27. *Comprehensive coordination chemistry*. Vol 5 / G. Wilkinson. – Pergamon Press, 1987. – 1258 p.
28. Zhang X.M., Senanayake G., Nicol M.J. A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 74. P. 243–257.
29. Senanayake G. A surface adsorption/reaction mechanism for gold oxidation by copper(II) in ammoniacal thiosulfate solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 286. P. 253–257.
30. Senanayake G., Zhang X.M. Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part II: Effect of residual Cu(II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 115–116. P. 21–29.
31. Jeffrey M.I. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia-thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2001. – Vol. 60. P. 7–16.
32. Molleman E., Dreisinger D. The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 66. P. 1–21.
33. Muir D.M., Aylmore M.G. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing – issues and impediments // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2004. – Vol. 113. P. 2–12.
34. Wan R.-Y., LeVier K.M. Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 72. P. 311–322.

35. Senanayake G. Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 75. P. 55–75.
36. Breuer P.L., Jeffrey M.I. Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions // *Minerals Engineering*. – 2003. – Vol. 16. P. 21–30.
37. Zhang S., Nikol M.J. An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part I: Alkaline solutions // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol. 33. P. 767–775.
38. Senanayake G. Catalytic role of ammonia in the anodic oxidation of gold in copper-free thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 77. P. 287–293.
39. Senanayake G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold // *Gold Bulletin*. – 2005. – Vol. 38. No. 4. P. 170–179.
40. Baron J.Y., Mirza J., Nicol E.A., Smith S.R., Leitch J.J., Choi Y., Lipkowski J. SERS and electrochemical studies of the gold–electrolyte interface under thiosulfate based leaching conditions // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 111. No. 4. P. 390–399.
41. Smith S.R., Zhou C., Baron J.Y., Choi Y., Lipkowski J. Elucidating the interfacial interactions of copper and ammonia with the sulfur passive layer during thiosulfate mediated gold leaching // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 210. P. 925–934.
42. Senanayake G. Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 115–116. P. 1–20.
43. Senanayake G. Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of $MS_2O_3^-$ ion-pair // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 76. P. 233–238.

44. Feng D., Van Deventer J.S.J. Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 105. P. 120–126.
45. Chandra I., Jeffrey M.I. An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 73. P. 305–312.
46. Perera W.N., Senanayake G. The ammine, thiosulfato, and mixed ammine/thiosulfato complexes of silver(I) and gold(I) // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Vol. 43. P. 3048–3056.
47. Jeffrey M.I., Breuer P.L., Chu C.K. The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 72. P. 323–330.
48. Боос Г.А., Яркова Э.Г., Прибылов К.П. Исследование разнолигандного аммиачно-тиосульфатного комплекса ионов меди(II) // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. – 1984. – Т 27. С. 6–8.
49. Senanayake G. Gold leaching by thiosulphate solutions: a critical review on copper(II)–thiosulphate–oxygen interactions // *Minerals Engineering*. – 2005. – Vol. 18. P. 995–1009.
50. Breuer P.L., Jeffrey M.I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia // *Minerals Engineering*. – 2000. – Vol. 13. No. 10–11. P. 1071–1081.
51. Ha V.H., Lee J., Huynh T.H., Jeong J., Pandey B.D. Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 149. P. 118–126.
52. González-Lara J.M., Roca A., Cruells M., Patiño M. The oxidation of thiosulfates with copper sulfate. Application to an industrial fixing bath // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 95. P. 8–14.
53. Arima H., Fujita T., Yen W-T. Using nickel as a catalyst in ammonium thiosulfate leaching for gold extraction // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45. No. 2. P. 516–526.

54. Xu B., Yang Yo., Li Q., Jiang T., Li G. Stage leaching of a complex polymetallic sulfide concentrate: Focus on the extraction of Ag and Au // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 159. P. 87–94.
55. Feng D., Van Deventer J.S.J. The role of heavy metal ions in gold dissolution in the ammoniacal thiosulphate system // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 64. P. 231–246.
56. Liu X., Xu B., Yang Y., Li Q., Jiang T., He Y. Thermodynamic analysis of ammoniacal thiosulphate leaching of gold catalysed by Co(III)/Co(II) using E_h -pH and speciation diagrams // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 178. P. 240–249.
57. Chandra I., Jeffrey M.I. A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 77. P. 191–201.
58. Heath J.A., Jeffrey M.I., Zhang H.G., Rumball J.A. Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems // *Minerals Engineering*. – 2008. – Vol. 21. P. 424–433.
59. Chandra I., Jeffrey M.I. An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 73. P. 305–312.
60. Zelinsky A.G., Novgorodtseva O.N. Effect of thiourea on the rate of anodic processes at gold and graphite electrodes in thiosulfate solutions // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 109. P. 482–488.
61. Livingstone S.E. Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium, or tellurium as donor atoms // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. – 1965. – Vol. 19. P. 386–425.
62. Gaspar V., Mejerovich A.S., Meretukov M.A., Schmiedl M.A. Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS(NH₂)₂-H₂O and Ag-CS(NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution // *Hydrometallurgy*. – 1994. – Vol. 34. P. 369–381.

63. Эрдэнэчимэг Д., Дорж Д., Энхтуяа Д. Некоторые закономерности процесса тиокарбамидного растворения золота // Вестник Бурятского государственного университета. 2010. № 3. С. 52–56.
64. Tremblay L., Deschignes G., Ghali E., McMullen J., Lanouette M. Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea // International Journal of Mineral Processing. – 1996. – Vol. 48. P. 225–244.
65. Hiskey J.B., Atluri V.P. Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 1988. – Vol. 4. P. 95–134.
66. Rio L.G., Munkley C.G., Stedman G. Kinetic study of the stability of $(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2^{2+}$ // Journal of the Chemical Society. – 1996. – Vol. 2. P. 159–162.
67. Zheng S., Wang Y.-y., Chai L.-y. Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution // Minerals Engineering. – 2006. – Vol. 19. P. 1301–1306.
68. Кучное выщелачивание благородных металлов / М.И. Фазлуллин. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 647 с.
69. Zhu T. The redox reaction between thiourea and ferric iron and catalysis of sulphide ores // Hydrometallurgy. – 1992. – Vol. 28. P. 381–397.
70. Li J., Miller J.D. A review of gold leaching in acid thiourea solutions // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2006. – Vol. 27. P. 177–214.
71. Li J., Miller J.D. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 89. P. 279–288.
72. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков / Д. Добош. – М: Мир, 1980. – 368 с.
73. Козин Л.Ф., Бережной Е.О., Богданова А.К. Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиокарбамида с окислителем // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. № 9. С. 1577–1588.

74. Hoffmann M., Edwards J.O. Kinetics and mechanism of the oxidation of thiourea and N,N'-dialkylthioureas by hydrogen peroxide // *Inorganic Chemistry*. – 1977. – Vol. 16. No. 12. P. 3333–3338.

75. Wang W.-f., Schuchmann M.N., Schuchmann H.-P., Knolle W., von Sonntag J., von Sonntag C. Radical cations in the OH-radical-induced oxidation of thiourea and tetramethylthiourea in aqueous solution // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121. P. 238–245.

76. Groenewald T. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea // *Hydrometallurgy*. – 1976. – Vol. 1. P. 277–290.

77. Farinha P.A., Correia M.J.N., Carvalho J.R. Leaching of gold from a Portuguese concentrate with thiourea // *Minerals Engineering*. – 1992. – Vol. 5. No. 8. P. 953–959.

78. Li J., Miller J.D. Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 63. P. 215–223.

79. Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier K.M., Dietrich M., Wan R.Y. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 113–114. P. 1–9.

80. Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier K.M., Dietrich M., Wan R.Y. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: The leaching kinetics // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 113–114. P. 10–18.

81. Li J., Safarzadeh M.S., Moats M.S., Miller J.D., LeVier K.M., Dietrich M., Wan R.Y. Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part III: Thiocyanate stability // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 113–114. P. 19–24.

82. Broadhurst J.L., du Preez J.G.H. A thermodynamic study of the dissolution of gold in an acidic aqueous thiocyanate medium using iron (III) sulphate as an oxidant // *Hydrometallurgy*. – 1993. – Vol. 32. P. 317–344.

83. Чурсанов Ю.В., Гамаюнова Е.Ю., Каковский И.А. Растворение золота в кислотных растворах роданидов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1993. № 4. С. 54–58.
84. Kholmogorov A.G., Kononova O.N., Pashkov G.L., Kononov Y.S. Thiocyanate solutions in gold technology // Hydrometallurgy. – 2002. – Vol. 64. P. 43–48.
85. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Громова С.В. Кинетика растворения золота и серебра в водно-ацетоновых растворах тиоцианата калия // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. № 8. С. 1397–1400.
86. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. Кинетика окислительного растворения золота и серебра в неводных и смешанных растворах // Вестник Тверского государственного технического университета. – 2012. № 20. С. 120–122.
87. Чурсанов Ю.В., Поташников Ю.М., Горцевич С.Л. Окисление золота гексацианоферратом (III) калия в растворах тиоцианатов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2008. № 7. С. 66–71.
88. Aksu S., Doyle F.M. Electrochemistry of copper in aqueous glycine solutions // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148. P. 51–57.
89. Миронов И.В. Устойчивость глицинатных комплексов золота(I) в водном растворе // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. № 5. С. 857–858.
90. Perea C.G., Restrepo O.J. Use of amino acids for gold dissolution // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 177. P. 79–85.
91. Eksteen J.J., Oraby E.A. The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 70. P. 36–42.

92. Oraby E.A., Eksteen J.J. The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 152. P. 199–203.

93. Oraby E.A., Eksteen J.J. The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 150. P. 14–19.

94. 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. 1–3.

95. Поташников Ю.М., Чурсанов Ю.В., Горцевич С.Л. Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов // *Журнал физической химии*. – 2000. – Т. 74. № 9. С. 1593–1596.

96. Marco D., Bellomo A., DeRobertis A. Formation and thermodynamic properties of Ag(I) complexes with $S_2O_3^{2-}$, SCN_2H_4 and SCN^- as ligands // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1980. – Vol. 42. No 4. P. 599–609.

97. Perera W.N., Senanayake G., Nicol M.J. Interaction of gold(I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems // *Inorganica Chimica Acta*. – 2005. – Vol. 358. P. 2183–2190.

98. Бектурганов Н.С., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Мукушева А.С., Койжанова А.К., Осиповская Л.Л. Расчет термодинамических свойств комплексов золота и серебра смешанного состава // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59. № 4. С. 492–499.

99. Yang X., Moats M.S., Miller J.D., Wang X., Shi X., Xu H. Thiourea-thiocyanate leaching system for gold // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 106. P. 58–63.

100. Zhang J., Shen Sh., Cheng Y., Lan H., Hu X., Wang F. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 144–145. P. 114–123.

101. Yang X., Moats M.S., Miller J.D. Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. P. 3643–3649.
102. Гудков А.С., Жучков И.А., Минеев Г.Г. Термодинамика взаимодействия сульфит–тиосульфатных растворов с благородными металлами // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2010. № 3. С. 35–39.
103. Гудков А.С., Жучков И.А., Минеев Г.Г. Механизм и кинетика сульфит–тиосульфатного растворения золота // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2010. № 5. С. 17–21.
104. Гудков А.С., Жучков И.А., Минеев Г.Г. Оценка автоклавного окисления сульфидных концентратов применительно к последующему сульфит–тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2010. № 6. С. 30–33.
105. 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.
106. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример. – М.: Металлургия, 1965. – 440 с.
107. Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В. Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электротермической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуrom // *Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия*. – 2013. № 15. С. 18–24.
108. Красильникова Ю.А., Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Луцик В.И. Фотометрическое определение золота с тиокетоном Михлера и предварительным выделением соосаждением с теллуrom // *Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия*. – 2016. № 3. С. 119–125.
109. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2 / Ф. Бимиш. – М.: Мир, 1969. – 399 с.

110. Методика выполнения измерений содержания золота, палладия в пробах минерального сырья, горных пород и технологических растворах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Спираль-17»: МВИ № 40-21/2005. – Екатеринбург: ООО МПФ «Спектр», 2004. – 16 с.
111. Физические методы исследования: учеб.пособие / А.В. Быков, Г.Н. Демиденко, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман. – Тверь: ТГТУ, 2010. – 160 с.
112. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. – Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. – 50 с.
113. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. – Perkin-Elmer Corporation, 1992. – 260 p.
114. Deutsch J.L., Dreisinger D.B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives Part II: Ferric complexes and the application to silver sulfide ore // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 137. P. 165–172.
115. Новый справочник химика и технолога. Т.1. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 1464 с.
116. Shimizu K., Hutcheson R., Engelmann M.D., Cheng I.F. Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III) ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 603. P. 44–50.
117. Введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1968. – 155 с.
118. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман и др. – М.: Мир, 1977. – 552 с.
119. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. – М.: МГУ им М.В. Ломоносова, 2012. – 47 с.
120. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

121. Егоров Н.Б., Еремин Л.П., Усов В.Ф., Ларионов А.М., Фитерер И.П. Исследование тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. № 1. С. 123–128.
122. Formation and characterization of bithiourea zinc formate. V.Z. Vassileva, P.P. Petrova // 2005. V. 78. P. 295–299.
123. Самофалова Т.В., Наумов А.В., Семенов В.Н., Лукин А.Н. Синтез, структура и оптические свойства пленок системы CdS-ZnS, полученных из роданидов кадмия и цинка // Вестник Воронежского гос. университета. Серия: Химия, Биология, Фармация. – 2013. № 1. С. 53–59.
124. Овечкина Н.М., Семенов В.Н., Лукин А.Н. Процессы комплексообразования при осаждении пленок SnS и SnS₂ // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. № 3. С. 234–238.
125. Freedman A.N., Straughan B.P. Vibrational spectra and structures of some thiosulphate complexes // Spectrochimica Acta. – 1971. – V. 27A. P. 1455–1465.
126. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.