

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Старовойтов Анатолий Владимирович

**КИНЕТИКА ГЕТЕРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗОЛОТА В
ТИОКАРБАМИДНО-ТИОЦИАНАТНЫХ, ТИОКАРБАМИДНО-
ТИОСУЛЬФАТНЫХ И ТИОЦИАНАТНО-ТИОСУЛЬФАТНЫХ
РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Луцик В.И.

Тверь – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	с.
ВВЕДЕНИЕ	3
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.....	35
2.1 Методика проведения эксперимента.....	35
2.2 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, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- в качестве окислителя.....	42
3.2 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} в качестве окислителя	70
3.3 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя	92
3.4 Обобщенная характеристика изученных процессов растворения золота	109
Заключение и выводы	114
Список использованных источников	116

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 свободны от недостатков присущих цианированию. 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 лигандообразующих реагентов и определение кинетических параметров процессов растворения золота в таких составах.

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]. Область исследований соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.04 «Физическая химия» пункты 7, 4, 10.

Цель работы – изучение влияния образования гетеролигандных комплексов на кинетику окислительного растворения золота в водных средах в присутствии разнородных лигандообразующих соединений и окислителя.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

– установлены кинетических закономерностей растворения золота в присутствии разнородных лигандообразующих соединений и окислителя на примере составов тиомочевина – тиосульфат-ионы – комплекс FeЭДТА^- , тиомочевина – тиоцианат-ионы – катионы Fe^{3+} и тиосульфат-ионы – тиоцианат-ионы – комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

– определены режимы протекания процессов растворения, детали механизма, лимитирующие стадии;

– выявлены общие черты, присущие процессам окислительного растворения золота смешаннолигандными составами.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов растворения золота в смешанных составах (тиомочевины и тиосульфат-ионов, тиомочевины и тиоцианат-ионов, тиосульфат- и тиоцианат-ионов) 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установленные кинетические закономерности процесса растворения золота в присутствии следующих пар лигандов и окислителей:

- тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- ;
- тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} ;
- тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2. Абсолютные значения величин удельной скорости перехода золота в раствор, порядки по реагентам, величины экспериментальной энергии активации, порядки по частоте вращения диска.

3. Выявленные детали макромеханизма перечисленных процессов, его лимитирующих стадий, установленный характер промежуточных твердых продуктов окисления золота.

4. Ускоряющий характер влияния на процесс растворения золота одновременного присутствия в растворе двух выбранных видов лигандообразующих веществ.

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.

Автор выражает благодарность доценту кафедры химии, к.х.н. Чурсанову Ю.В. за помощь в организации экспериментов, интерпретации полученных результатов, а также за ряд ценных замечаний, которые были учтены при подготовке окончательного варианта работы.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на следующих конференциях: Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии»: XXII Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2015); XVI Международная научно-практическая конференция «Научные перспективы

XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (Новосибирск, 2015); 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 12 печатных работах, в том числе 5 статьях рекомендованных ВАК (из них 2 индексированы в информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 134 страницах, содержит 41 рисунок, 26 таблиц и 3 приложения. Список использованных источников включает 130 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

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 – это гетерогенная химическая реакция, протекающая в системе твердое тело – жидкость. При этом обмен электронами совершается непосредственно между материалом твердого тела 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 твердого вещества и восстановления окислителя протекают сопряжено, но могут быть территориально разделены, протекая на разных участках поверхности [1, 8, 9].

Растворение металлов протекает по химическому или электрохимическому механизму и 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.

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.

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

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

Наиболее совершенным методом изучения кинетики и механизма процессов растворения является метод вращающегося диска, теоретическую основу которого разработал В.Г. Левич [5]. Метод вращающегося диска обеспечивает хорошую воспроизводимость кинетических данных, обладает лучшими показателями эффективности при определении влияния различных факторов (температуры, концентрации реагентов, рН, наличия пассивирующих и активирующих примесей и т.др.) на удельную скорость растворения.

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 [3, 5]:

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

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 [5]:

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

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 $\nu = \text{const}$ $\delta_d = \text{const}$.

– 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.

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.

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:



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

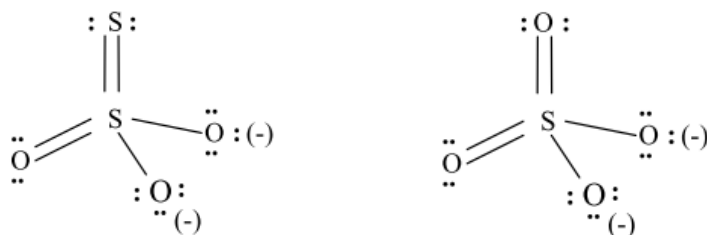
Выявлено достаточно большое количество соединений, которые способны растворять золото [16-19]. Однако, немногие из них представляют интерес с практической точки зрения, т.е. удовлетворяют одновременно таким требованиям, как нетоксичность (или малая токсичность), кинетическая активность, селективность, 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 лигандообразующего реагента 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 (рисунок 1.1).



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 обладает большей прочностью и имеет линейное строение (рисунок 1.2).

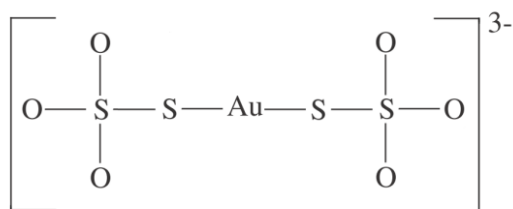


Рисунок 1.2 – Дитиосульфатоаурат(I)

В нем тиосульфат-ионы координированы с атомом золота через внешний атом серы [27].

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

Растворения золота тиосульфатными водными растворами осуществляется в щелочной среде. В качестве окислителя возможно использование кислорода. В этом случае взаимодействие описывается уравнением (1.7).



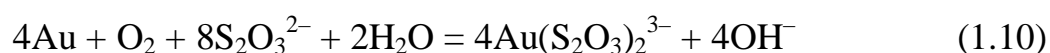
Однако, этот процесс протекает достаточно медленно [12, 28]. Для увеличения скорости процесса растворения золота эту реакцию, как правило, проводят в аммиачном растворе и присутствии ионов $Cu(II)$. Роль $Cu(II)$ двоякая: в одних работах утверждают, что он является окислителем [29, 30, 31], в других – 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 $Cu(II)$ из $Cu(I)$ (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 расходуется 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:

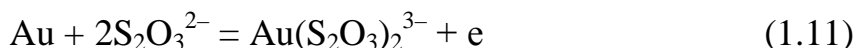


Основная роль аммиака при растворении золота щелочными тиосульфатными растворами в присутствии ионов меди(II) заключается в комплексообразовании с ними. В составе комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ повышается растворимость ионов меди в щелочной среде и понижается окислительная активность их в отношении тиосульфат-ионов [35, 36]. В тиосульфатных растворах благодаря способности аммиака ускорять растворение золота, даже в отсутствие 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 пленки серосодержащих соединений, которая может образоваться на поверхности золота в результате деструкции тиосульфат-ионов [37, 40, 41] и ускоряет растворение за счет образования поверхностных смешанных тиосульфато-аммиачных соединений золота [38, 40].

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:

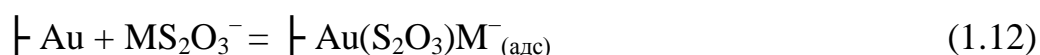


Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (**ОВП**) этой реакции равен 0.142 В [12].

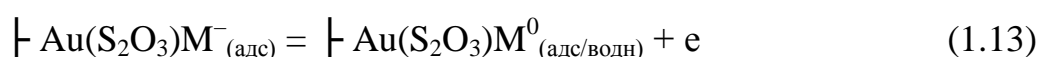
На практике детали взаимодействия тиосульфат-ионов с золотом на его анодных участках имеют различия в зависимости от того какой катион входит в состав соли тиосульфата и состава компонентов раствора.

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 $M\text{S}_2\text{O}_3^-$ выше концентрации свободного иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [43].

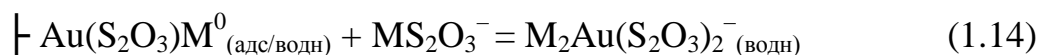
Адсорбция



Анодное окисление



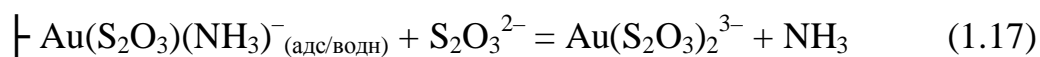
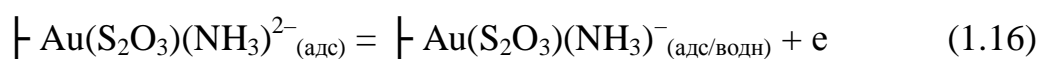
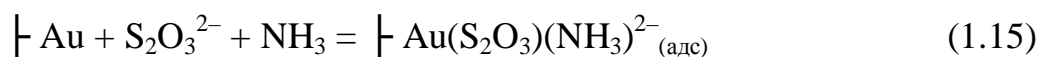
Десорбция/стабилизация



Вовлечение ионов щелочных металлов M^+ в промежуточное соединение $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)\text{M}^0_{(\text{адс/водн})}$ 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 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Ca}$.

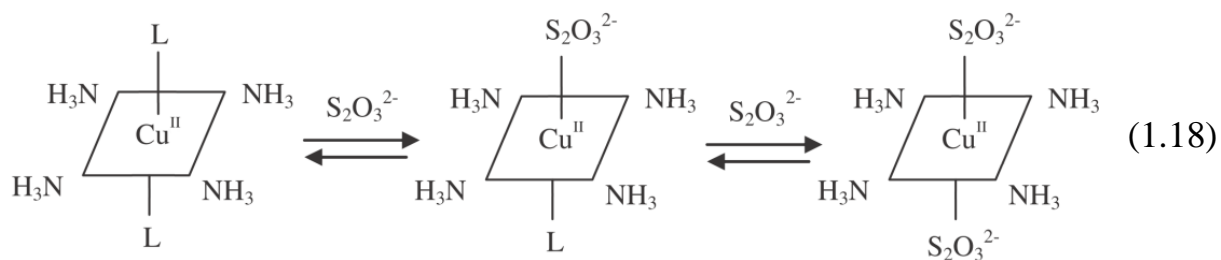
Скорость растворения золота в зависимости от вида катиона соли возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$ [39, 42-44].

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].



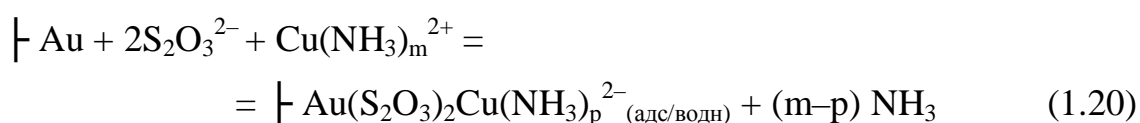
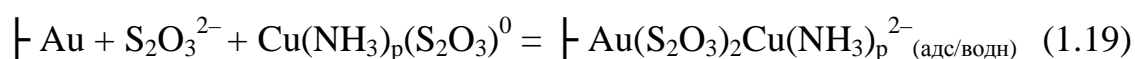
Исследование природы соединений, образующихся на поверхности золота при его растворении в тиосульфат-аммиачных растворах (в отсутствие соединений меди) подтверждает присутствие в их составе тиосульфат-аммиачного комплексов золота [40].

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. В этих смешанных комплексах меди, структура которых представлена уравнением:

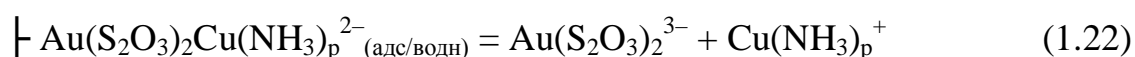


где L – H₂O, NH₃ и др.; тиосульфат-ионы координированы с центральным атомом в аксиальном положении [47] через атомы кислорода [48].

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 (уравнение 1.22) 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 Ni(III) 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].

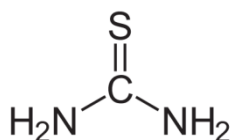


Рисунок 1.3 – Тиомочевина

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).

По мнению авторов работы [67] возможно использование щелочной среды для химического растворения золота в присутствии тиомочевины и

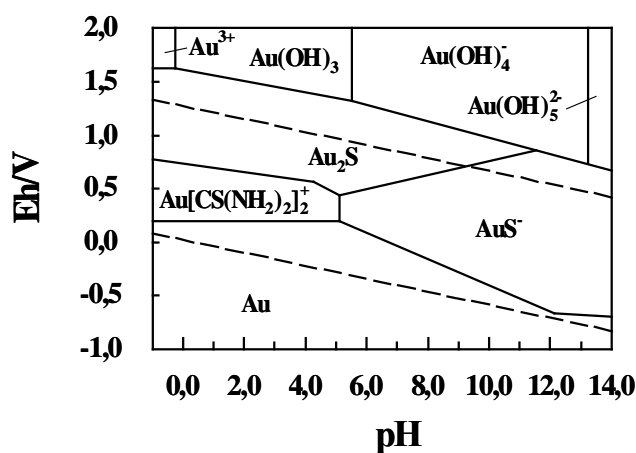


Рисунок 1.4 – Диаграмма Пурбе для системы Au-CS(NH₂)₂-H₂O [62]

Пунктирными линиями обозначена область устойчивости воды

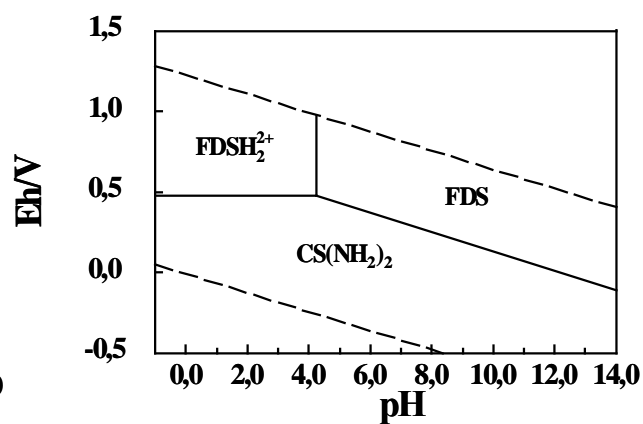


Рисунок 1.5 – Диаграмма Пурбе для системы CS(NH₂)₂-H₂O [65]

Пунктирными линиями обозначена область устойчивости воды

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].

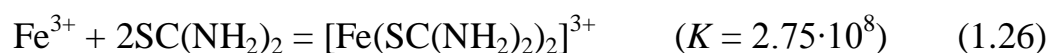
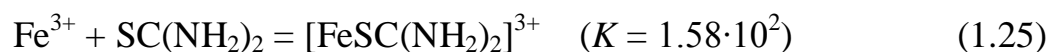
1.2.2.1 Растворение золота в присутствии тиомочевины и катионов Fe(III) в качестве окислителя

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

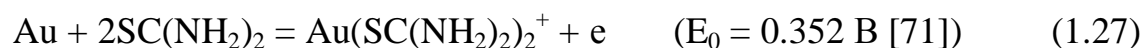


Необходимую для предупреждения деструкции тиомочевины и комплексов золота с тиомочевинной кислотность среды обеспечивают, как правило, введением серной кислоты, которая приводит к большей скорости процесса растворения золота, чем соляная или азотная [68].

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 8.38×10^{-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].

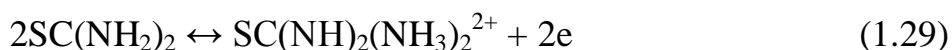


Скорость окислительного растворения золота в присутствии тиомочевины и ионов Fe(III) лимитирована химической реакцией. Экспериментальная энергия активации согласно данным [71] составляет 58.1 кДж/моль и пассивация не наблюдается, а по данным [73] – 42.8 кДж/моль и наблюдается частичная пассивация из-за 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 формы (**FDS**) (рисунок 1.6).

При pH < 4.3 тиомочевина окисляется с образованием формамидиндисульфида в виде протонированного соединения:



или

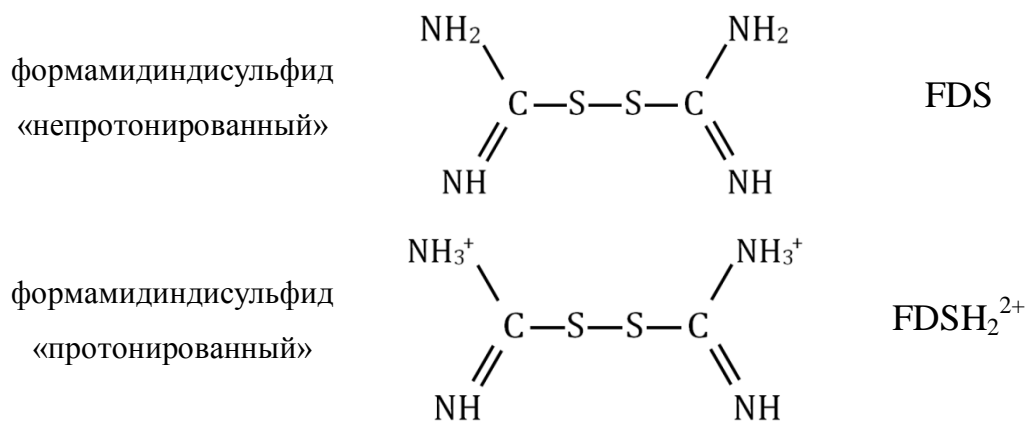
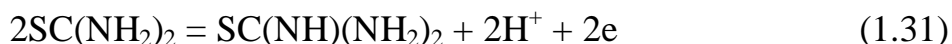
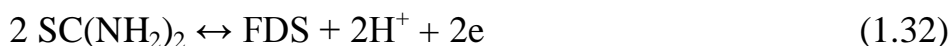


Рисунок 1.6 – Формамидиндисульфид

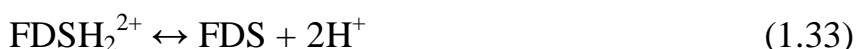
При $\text{pH} > 4.3$ окисление тиомочевины характеризуется образованием непротонированного дисульфид формамидина по следующей схеме:



или



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

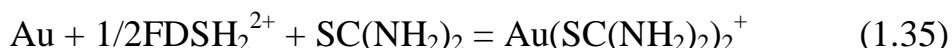


Образование формамидиндисульфида (уравнения (1.29) или (1.31)) является первым этапом окислительной деструкции тиомочевины, который обратим, и может идти в обратном направлении с регенерацией тиомочевины. Формамидиндисульфид является сильным окислителем. Стандартный ОБП пары $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{FDS}$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

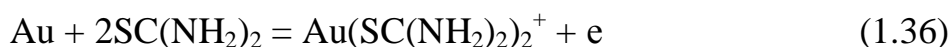
Растворение золота в кислой среде в присутствии тиомочевины и формамидиндисульфида можно представить в следующем виде [78]:



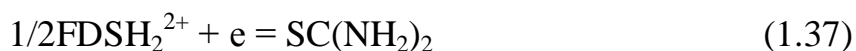
или



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



Катодная полуреакция – восстановление формамидиндисульфида:



Растворение золота в присутствии тиомочевины и дисульфида формамидина 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).

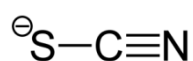


Рисунок 1.7 – Тиоцианат-ион

Тиоцианат-анионы, SCN^- , имеют линейную структуру с атомом углерода в центре и способны образовывать ковалентные соединения и комплексы. Свободные ионы можно рассматривать как две резонансные формы, $^{\ominus}\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ 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 (обозначающиеся как SCN^-) и изотиоцианаты, или N-тиоцианаты (обозначающиеся как NCS^-) [79]. 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.

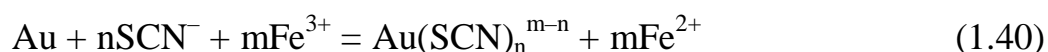
Тиоцианат-ион образует стабильные и растворимые комплексы с одновалентным золотом, $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ ($\log K = 17.2$ [18]) и трехвалентным золотом, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ ($\log K = 43.9$ [18]) (уравнения (1.38) и (1.39)).



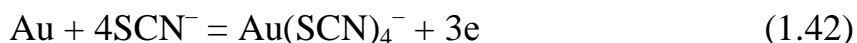
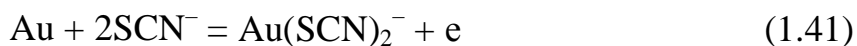
Соотношение образующихся комплексов $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ и/или $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ (уравнения (1.38) и (1.39)) зависит от концентрации тиоцианат-ионов и величины окислительного потенциала [79].

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, реакционную поверхность и промежуточное состояние. Это ведет к незначительному снижению энергии активации и увеличению диффузионной и кинетической констант скорости процесса.

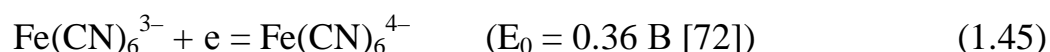
При объемном соотношении воды и ацетона 1:1 растворение золота протекает в кинетическом режиме, скорость растворения возрастает в 1.7 раза относительно водного раствора, экспериментальная энергия активации снижается до 29.5 кДж/моль (для водного раствора она составляет 32.5 кДж/моль) [85, 86].

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 ($K_3[Fe(CN)_6]$) представлено схемой [87]:



Повышение величины pH 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.



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, аминоэтановая кислота) – простейшая алифатическая аминокислота (рисунок 1.8).

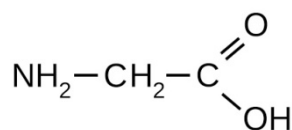
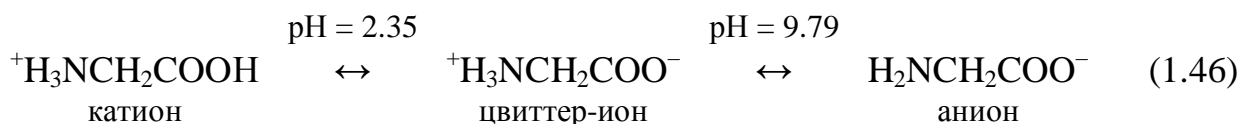


Рисунок 1.8 – Глицин

В водных растворах в зависимости от pH 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 amino- и карбоксильных групп (уравнение (1.46)).



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 1.10) [12].

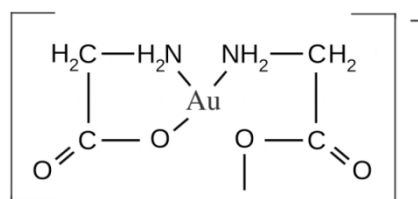
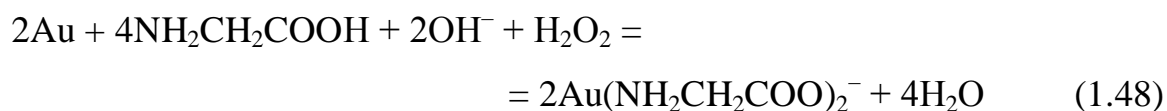


Рисунок 1.10 – Диглицинатный комплекс золота(I)

Стандартный ОВП пары Au(I)/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 раздельном использовании этих же лигандообразующих реагентов в аналогичных условиях). Причина увеличения скорости растворения металлов при использовании составов с разнородными лигандообразующими веществами связана с образованием гетеролигандных (разнолигандных, смешаннолигандных) комплексов, которые характеризуются более высокой прочностью, чем гомолигандные комплексы, образованные этими же лигандообразующими веществами [94, 95].

Вышеописанная взаимосвязь более высокой прочности гетеролигандных комплексов относительно соответствующих гомолигандных комплексов с увеличением скорости растворения металла 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].

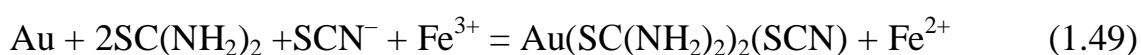
Увеличение скорости растворения золота благодаря образованию его гетеролигандных комплексов при использовании смеси разнородных лигандообразующих реагентов (аналогично серебру) исследовано недостаточно. Основная причина этого – ограниченность сведений о прочности гетеролигандных комплексов золота. Имеющиеся 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: $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})^-$, $\text{Au}(\text{CN})(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_3(\text{SCN})^-$, $\text{Au}(\text{CN})(\text{SCN})_3^-$, $\text{Au}(\text{CN})_2(\text{SCN})_2^-$ (*транс*), $\text{Au}(\text{CN})_3(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (*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 [38, 40], аммиак также препятствует появлению пленки серосодержащих соединений, которая может образоваться на поверхности золота в результате деструкции тиосульфат-ионов [37, 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

Зависимость скорости растворения золота от влияющих факторов изучали методом вращающегося диска. Схема установки вращающегося диска представлена на рисунке 2.1. Установка состоит из штатива с закрепленным на ней синхронным двигателем. Двигатель снабжен шестеренчатым редуктором, который способен обеспечить изменение частоты вращения диска в диапазоне от 1.6 до 25 оборотов в секунду. Необходимая температура раствора поддерживается с точностью 0.2°C при помощи нихромового нагревателя в рубашке из термостойкого стекла и контактного термометра.

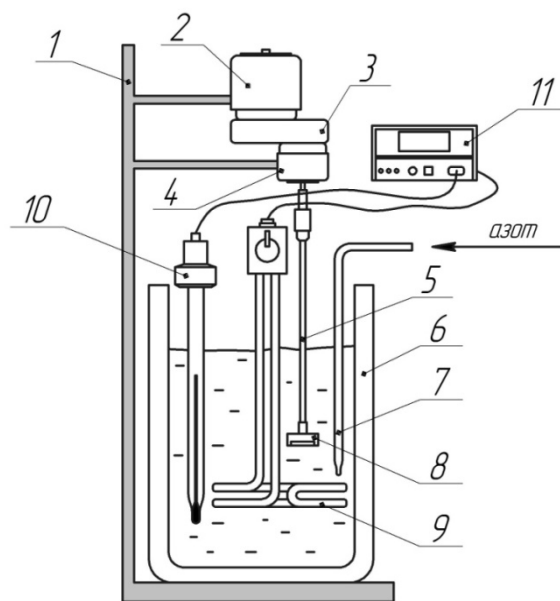


Рисунок 2.1 – Схема установки для исследования кинетики гетерогенных процессов методом вращающегося диска

- 1 – штатив; 2 – двигатель; 3 – редуктор; 4 – опора с подшипниками;
5 – вращающийся вал; 6 – реактор; 7 – капилляр для подвода инертного газа;
8 – оправка с диском из исследуемого металла; 9 – нагреватель;
10 – контактный термометр; 11 – термореле

Перед началом каждого опыта образец золота, который представляет собой металлический диск диаметром 25 мм (чистотой – 99,9%) вклеенный

во фторопластовую оправку, тщательно выравнивали и полировали используя водостойкую карбид кремниевую шлифовальную бумагу (Р 1500) [106] и промывали дистиллированной водой. Затем перед экспериментом по исследованию скорости растворения диск три минуты выдерживали в растворе (объемом 50 мл), который имеет такой же состав что и в предстоящем опыте. После чего его промывали дистиллированной водой и переносили в реактор с раствором заданного состава, который предварительно нагрет до заданной температуры. Во всех опытах использовали свежеприготовленные растворы. После начала опыта через выбранные промежутки времени отбирали пробы раствора, в которых определяли содержание металла.

Удельное количество растворенного золота, перешедшее в раствор с единицы реакционной поверхности вращающегося диска, Q_i (моль/дм²) определяли по формуле:

$$Q_i = \frac{m_i}{M \cdot S} \quad (2.1)$$

где m_i – общая масса растворенного металла к моменту отбора i -й пробы (с учетом его содержания в предыдущих пробах и изменения общего объема раствора), г; M – молярная масса металла, г/моль; S – площадь поверхности диска, дм².

По величинам удельного количества растворенного металла и продолжительности процесса строили график зависимости $Q_i = f(\tau)$. Тангенс угла наклона этой кинетической зависимости равен значению скорости растворения. Скорость процесса растворения золота W (моль·дм⁻²·с⁻¹) представляет собой количество вещества Δn (моль), переходящего в раствор с единицы площади поверхности S (дм²) за единицу времени $\Delta \tau$ (с):

$$W = \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \quad (2.2)$$

Обработка полученных результатов и построение на их основе моделей осуществлялось при помощи программных пакетов Microsoft Excel и SigmaPlot.

В некоторых случаях после проведения эксперимента на поверхности золотого диска образуются твердые промежуточные продукты взаимодействия. Анализ этих продуктов осуществляли методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии или ИК-спектроскопии.

2.2 Определение содержания золота в пробах

2.2.1 Подготовка проб к анализу

Подготовка проб заключается в удалении соединений, которые способны исказить результаты определения, и превращении 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 трижды добавляли по 5 мл концентрированной HCl и выпаривали почти досуха на песчаной бане, для удаления следов азотной кислоты. Затем отделяли золото методом соосаждения с теллуrom [107]. Для чего к образовавшимся после упаривания мокрым солям добавляли 50 мл 1 М HCl, 1 мл раствора тетрахлорида теллура с концентрацией 1 мг/мл (раствор, содержащий TeCl₄ с концентрацией 1 мг/мл, получали растворением Te чистотой 99,98% в азотной кислоте с последующим упариванием с концентрированной HCl). Полученный раствор нагревали почти до кипения, затем для восстановления Au и Te добавляли 5 мл 20%-ного раствора хлорида олова (II) в концентрированной соляной кислоте и продолжали нагревание до полной коагуляции теллура. Осадок, состоящий из золота и теллура, отделяли фильтрованием через стеклянный фильтр (Пор 40), промывали 0.1 М раствором HCl и растворяли в 3 мл царской водки.

Полученный раствор переносили в мерные колбы на 50 мл для проведения анализа и доводили до необходимого объема 0.1 М раствором HCl.

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/концентрирование золота методом соосаждения теллуrom использовали для последующего определения содержания золота либо методом атомно-абсорбционной спектроскопии [108] либо фотометрически с тиокетоном Михлера [109].

2.2.2 Атомно-абсорбционное определение золота

Определение концентрации золота в подготовленных пробах, полученных после кислотной обработки и отделения от матрицы при помощи соосаждения с теллуrom, осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Спираль-17». Атомно-абсорбционный спектрофотометр «Спираль-17» оснащен электротермическим спиральным вольфрамовым атомизатором и предназначен для определения массовой концентрации химических элементов в жидких пробах [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 содержания золота в растворах осуществляли по градуировочной зависимости, которая получена с помощью измерения величины поглощения стандартными растворами с известной концентрацией [108].

Стандартные растворы получены растворением металлического золота (99.9 %) в царской водке с последующим разбавлением их 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

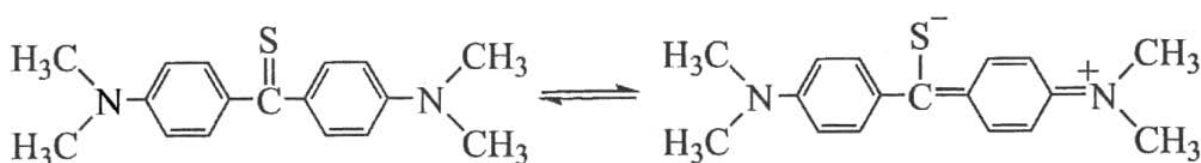


Рисунок 2.2 – Тиокетон Михлера

(4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон) представляет собой рубиново-красное кристаллическое вещество, обладающее восстановительными свойствами. Он практически нерастворим в воде, хорошо растворим в бензоле, кетонах, диметилформамиде, хлороформе и спиртах. С золотом этот реагент образует комплексное соединение, характеризующееся большой прочностью и высоким значением молярного коэффициента поглощения. Взаимодействие Au(III) с тиокетоном Михлера сопровождается восстановлением до Au(I) с последующим образованием комплекса [111].

Из подготовленного для анализа золота раствора (см. раздел 2.2.1) отбирали аликвоту, удаляли из нее следы азотной кислоты трехкратным выпариванием до мокрых солей с концентрированной HCl на песчаной бане. Затем добавляли реагенты в следующем порядке: 5 мл дистиллированной воды; 2.5 мл ацетатного буфера pH = 3.0; 1 мл раствора ТКМ в изопропаноле (10^{-3} M); 10 мл изопропилового спирта и доводили до суммарного объема 25 мл добавлением дистиллированной воды. На 15 мин оставляли в темноте и после этого определяли оптическую плотность. Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре «ПЭ-53008» в кювете 1 см при длине волны $\lambda = 540$ нм. Количественное определение золота

осуществляли по градуировочной зависимости, полученной с помощью измерения поглощения растворами с известной концентрацией [109].

2.3 Методы изучения твердых продуктов реакции

В результате растворения золота различными составами на поверхности диска возможно образование твердых продуктов реакции. Изучение природы образующихся соединений осуществляли методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-спектроскопии.

2.3.1 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Спектры РФЭС регистрировали с помощью спектрометра «ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН», который оснащен анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD (SPECS, Германия) и источником рентгеновских лучей XR-50 (SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK_{α} излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения составляет 100 Вт. Спектры регистрировали при давлении 2×10^{-6} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов.

Обзорные спектры регистрировали 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.

В методе РФЭС анализируется кинетическая энергия электронов эмитированных с поверхности образца под действием рентгеновских лучей определенной энергии. Уравнение фотоэлектронной эмиссии может быть записано следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi \quad (2.3)$$

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 [112-114].

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.

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 $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$; интерферометр с самокомпенсацией; детектор LiTaO_3 ; базовое программное обеспечение FSPEC; приставка скользящего отражения с углом 80° . Спектр регистрировали относительно золотого диска, не подвергавшегося травлению.

Спектроскопия зеркального отражения применяется для материалов, нанесённых на отражающие металлические поверхности или поверхности из другого материала, который отражает инфракрасное излучение. Суть метода заключается в том, что пучок излучения из ИК-спектрометра подаётся на изучаемую поверхность, где он проникает сквозь покрытие, отражается от подложки, снова проходит через покрытие и попадает на детектор прибора. Двойное прохождение через материал покрытия приводит к частичному поглощению ИК-излучения, что и даёт спектр поглощения для данного материала.

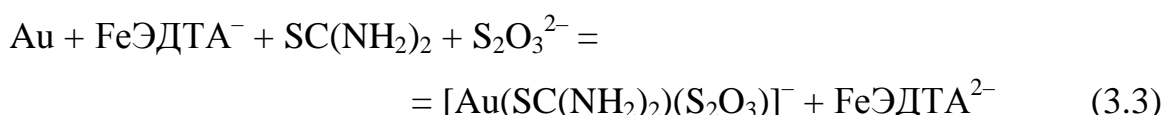
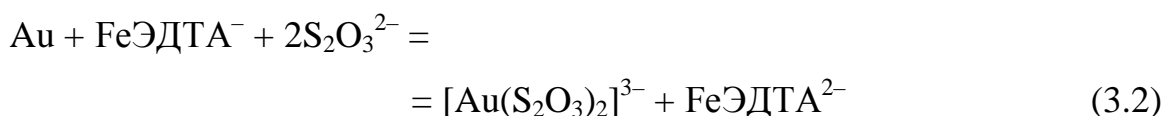
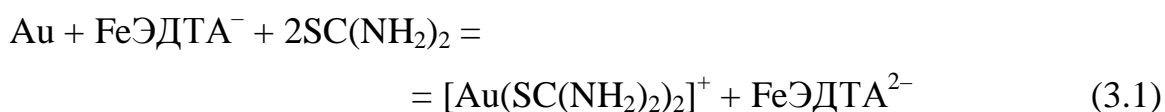
Методом зеркального отражения при углах падения, близких к нормальному (от 10 до 60 градусов), как правило, анализируются покрытия с диапазоном толщин $1 - 100 \text{ мкм}$ [115].

Для регистрации ИК-спектров более тонких покрытий, имеющих толщину $0.1 - 10 \text{ мкм}$ [115], используют метод «скользящего угла», при котором излучение падает на поверхность образца под углом от 60 до 85 градусов к нормали. Более высокая чувствительность этого метода связана с усилением поглощения благодаря увеличению пути луча через покрытие при увеличении угла падения.

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

3.1 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА⁻ в качестве окислителя

Растворение золота при совместном присутствии в растворе тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), тиосульфат-ионов ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и комплексов ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом (FeЭДТА^-) 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 $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{S}_2\text{O}_3)$.



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

Выбор окислителя золота для процесса его растворения в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов обусловлен требованием к его определенной окислительной способности, при которой он должен обеспечивать окисление металла, но не окислять лигандообразующие соединения. Таким требованиям соответствует FeЭДТА^- , который не окисляет тиосульфат-ионы [116] и тиомочевину [58]. Кроме того, нахождение

ионов Fe(III) в составе комплексов с ЭДТА позволяет избежать их гидролиза в слабокислых и нейтральных растворах.

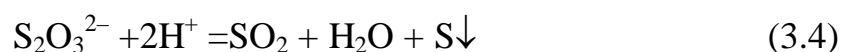
3.1.1 Влияние основных факторов на скорость растворения золота

3.1.1.1 Существенным фактором, который оказывает влияние на процесс растворения, является *pH среды*. Исследована зависимость скорости растворения золота (*W*) в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от величины pH. Коррекцию pH 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 – Влияние pH среды на скорость растворения золота при $[SC(NH_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[S_2O_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[FeЭДТА^-] = 0.01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

pH	9.19	7.13	6.30	4.74
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.19	2.06	3.64	4.31

Значения скорости растворения золота при $pH < 4.5$ не определяли по причине снижения в кислых растворах устойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются согласно уравнению (3.4) [117].



По данным таблицы 3.1 построен график зависимости скорости растворения золота в тиомочевино-тиосульфатных растворах от величины pH среды (рисунок 3.1). Наблюдаемое на этом рисунке падение скорости растворения золота по мере роста pH, вероятно, связано с уменьшением окислительной активности $FeЭДТА^-$ вследствие образования гидроксокомплексонатов железа(II) и (III), на существование которых указывают авторы работы [118].

Проведенное исследование показало, что минимально допустимая величина pH, которая в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов

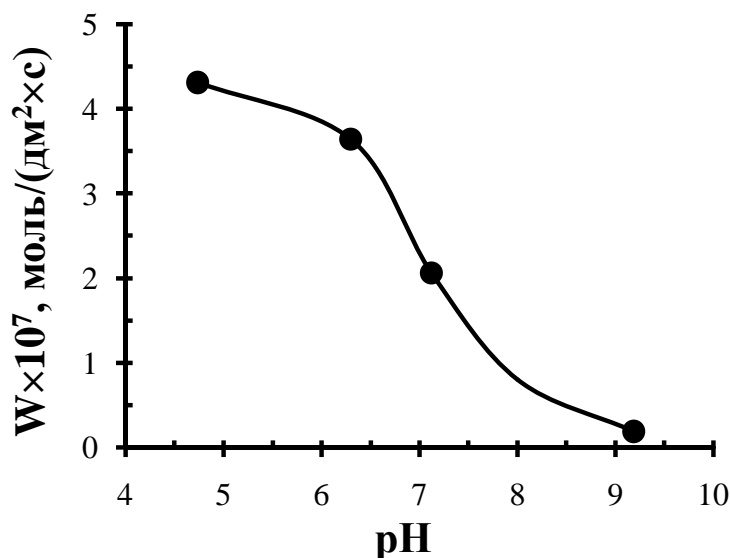


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от величины pH среды (таблица 3.1)

одновременно удовлетворяет требованиям высокой скорости растворения золота и достаточной стабильности реагентов, равна 5.0. Последующие эксперименты проведены при этой величине pH, которую поддерживали с помощью ацетатного буфера.

3.1.1.2 В качестве влияющего фактора на скорость растворения золота необходимо рассмотреть *окислительно-восстановительный потенциал пары FeЭДТА⁻/FeЭДТА²⁻* при pH = 5.00. Расчет величины этого потенциала проведен на основании следующих данных:

- для равновесия Fe³⁺/Fe²⁺ стандартный электродный потенциал E₀ = +0.771 В [72];
- для [FeЭДТА⁻] константа образования pK = 25.1 [117];
- для [FeЭДТА²⁻] константа образования pK = 14.3 [117].

В соответствии с соотношением

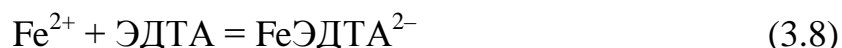
$$\Delta G = -nFE \quad (3.5)$$

рассчитана энергии Гиббса реакции



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

Изменение энергий Гиббса в реакциях

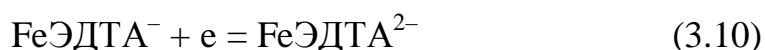


которые рассчитаны согласно зависимости

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

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 $\text{FeЭДТА}^-/\text{FeЭДТА}^{2-}$ при $pH = 5.00$ составляет $+0.134$ В. Поскольку при таком потенциале окислителя FeЭДТА^- происходит растворение золота в присутствии одновременно тиомочевины и тиосульфат-ионов, можно сделать вывод о высокой прочности комплекса Au^+ с этими лигандами, благодаря которой существенно снижается благородность металла в этой среде.

3.1.1.3 Исследована зависимость скорости растворения золота от концентрации окислителя (FeЭДТА^-) 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 – Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота при $[SC(NH_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[S_2O_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $pH = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[FeЭДТА^-], \text{ M}$	0.001	0.002	0.005	0.01	0.025	0.04
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	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 $FeЭДТА^-$.

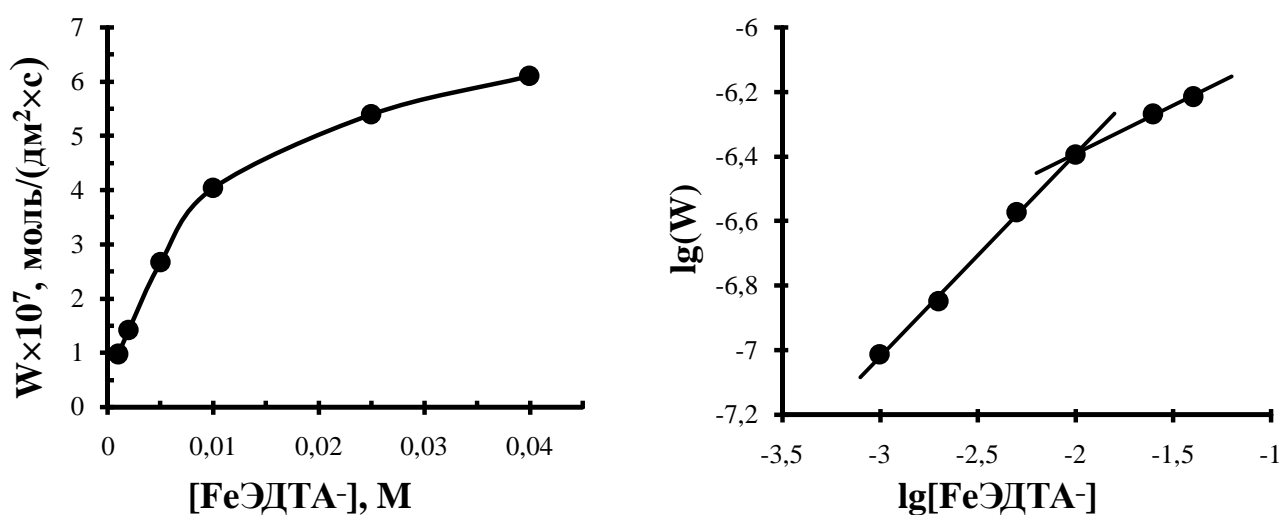


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.2)

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

3.1.1.4 Определено **влияние совместного присутствия тиомочевины и тиосульфат-ионов** на скорость растворения золота – рисунок 3.3. На нем показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.3а), в присутствии только

тиомочевины (1) и в присутствии только тиосульфат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных на рисунке 3.3а, дает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного влияния на скорость растворения (зависимость 1 на рисунке 3.3б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2 (рисунок 3.3б), показывает более высокую скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов.

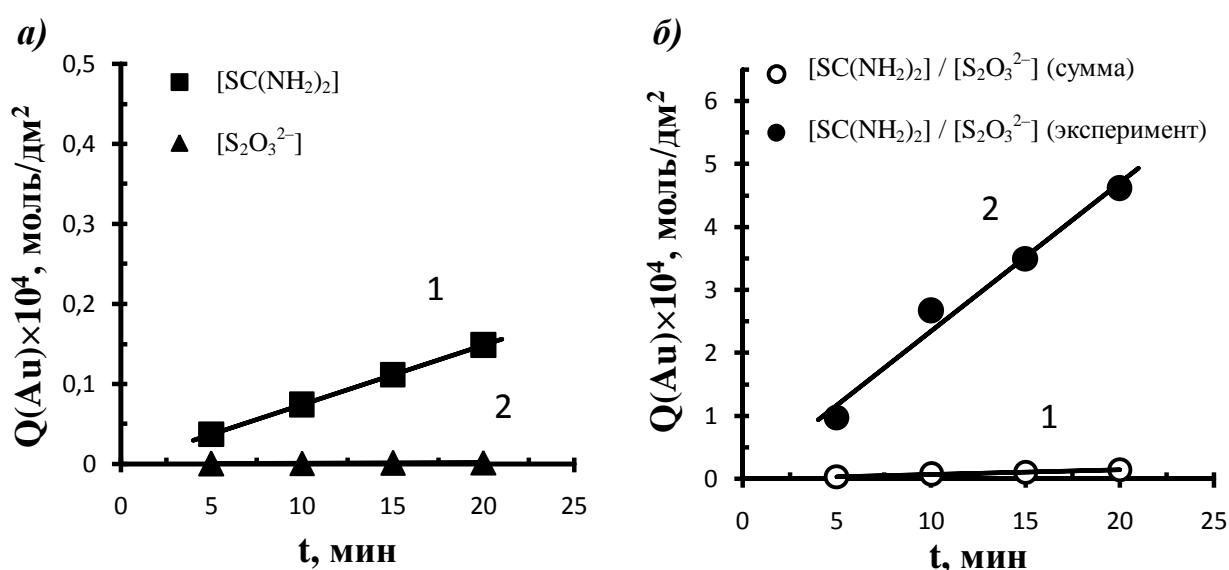


Рисунок 3.3 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота $[SC(NH_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[S_2O_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[FeЭДТА^-] = 0.01 \text{ M}$; $pH = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Из рисунка 3.3б 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 2 (определена экспериментально и равна $4.07 \times 10^{-7} \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$) более чем в 30 раз выше скорости, соответствующей отрезку 2 ($1.25 \times 10^{-8} \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$). Наблюдаемое увеличение скорости растворения золота может быть объяснено

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

Одним из физико-химических параметров, чувствительных к прочности комплексных ионов золота, является его окислительно-восстановительный потенциал. Чем прочнее золото связывается в комплекс, тем ниже активность ионов Au^+ и меньше его электродный потенциал. Известно, что в присутствии ионов CN^- величина электродного потенциала золота ($E_0(\text{Au}^+/\text{Au}) = + 1.68 \text{ В}$ [10]) снижается из-за образования комплексов Au^+ с ионами CN^- [15] согласно уравнению Нернста

$$E = 1.68 + 0.059 \lg(a_{\text{Au}^+}). \quad (3.12)$$

Поскольку константа нестойкости $\beta([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 1.1 \cdot 10^{-41}$ [15], то при $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = 0.1 \text{ М}$ и $[\text{CN}^-] = 0.1 \text{ М}$ потенциал $E(\text{Au}^+/\text{Au}) = -0.68 \text{ В}$ [15]. Это делает возможным окисление Au кислородом воздуха в цианидной технологии его извлечения. Таким образом, чем прочнее связывается Au^+ в комплекс, тем ниже его электродный потенциал.

Проведена оценка влияния комплексообразования Au^+ с лигандами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ на величину электродного потенциала золота. Измеряли потенциал относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в изомолярных растворах, содержащих только один вид лигандов и одновременно оба. Получены следующие значения электродного потенциала: -0.077 В в 0.25 М растворе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, -0.156 В в 0.25 М растворе $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и -0.219 В в растворе с концентрацией каждого из этих лигандов по 0.125 моль/л .

Полученные результаты показывают, что одновременное присутствие в растворе двух видов лигандов снижает электродный потенциал золота по сравнению с условиями, при которых возможно образование комплексов золота только с одним из видов лигандов. Это является свидетельством более

высокой прочности гетеролигандных комплексов золота в рассматриваемых случаях.

3.1.1.5 С целью выяснения деталей макромеханизма определен **режим процесса растворения золота** при одновременном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов с окислителем FeЭДТА^- . Для выявления режима процесса растворения проведен 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).

Таблица 3.3 – Влияние температуры на скорость растворения золота при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Т, К	288	298	308	318
$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)	2.17	4.07	4.93	6.89

По данным таблицы 3.3 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от температуры в координатах $\ln[W] - 1/T$.

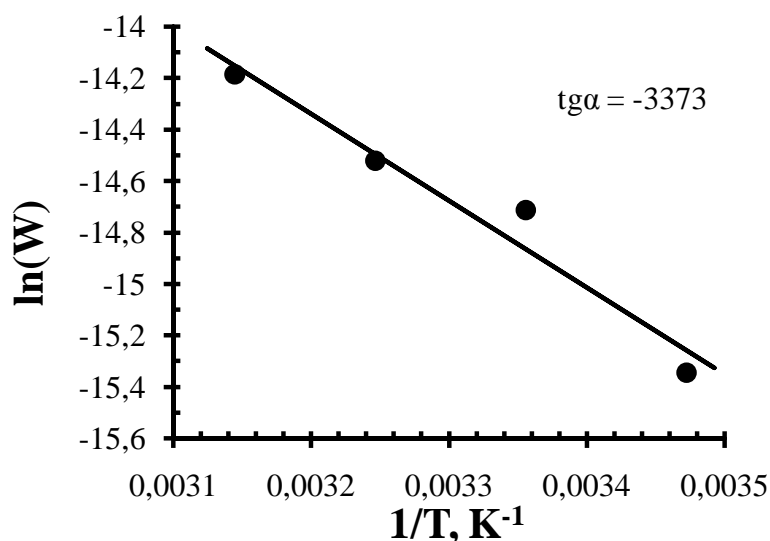


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.3)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\ln(W) - 1/T$ (рисунок 3.4) рассчитана экспериментальная энергия

активации, которая составляет 28.1 ± 1.3 кДж/моль. Это соответствует значениям близким к диффузионным режимам [4].

Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота оценивали в диапазоне $1.6 - 25 \text{ с}^{-1}$ (таблица 3.4 и рисунок 3.5).

Таблица 3.4 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$

$n, \text{ с}^{-1}$	1.6	4	10	25
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	1.95	2.65	4.07	4.94

По данным таблицы 3.4 построен график зависимости скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатными растворами от частоты вращения диска в логарифмических координатах.

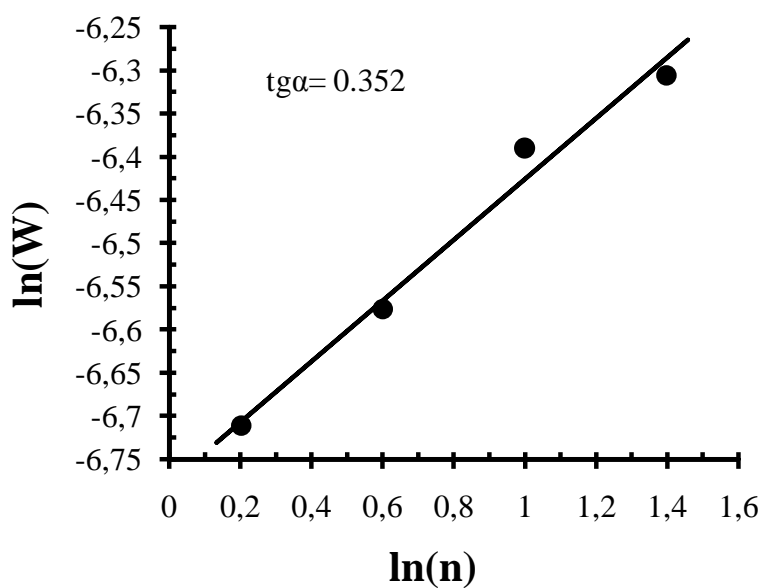


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.4)

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 FeЭДТА^- 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 для смешанного режима [3]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{кин}} + \frac{1}{j_{диф}} \quad (3.13)$$

где j – суммарный поток растворенного вещества; $j_{кин}$ – предельное значение скорости кинетической стадии; $j_{диф}$ – предельный поток диффузии. Модифицированное уравнение для смешанного режима имеет вид [3, 83]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{кин}} + \frac{1}{W_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.14)$$

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.

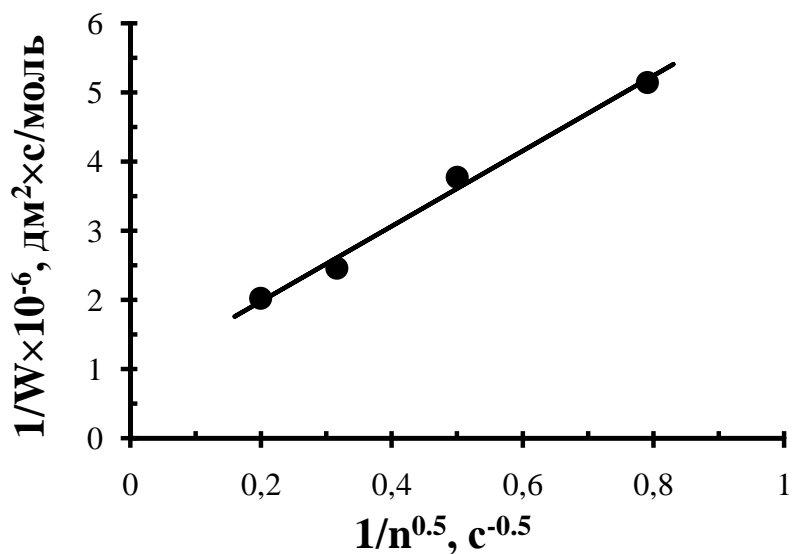


Рисунок 3.6 – Зависимость $1/W - 1/n^{0.5}$ для процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов при $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[S_2O_3^{2-}] = 0.25$ М; $[FeЭДТА^-] = 0.01$ М; $pH = 5.00$; $T = 298$ К

Представленная на рисунке 3.6, линейная зависимость описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{W} = 8.93 \cdot 10^5 + 5.44 \cdot 10^6 \times \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.15)$$

По величинам коэффициентов в уравнении (3.15) рассчитаны значения $W_{\text{кин}}$ и $W_{\text{диф}}$. Исходя из соотношения $1/W_{\text{кин}} = 8.93 \cdot 10^5$ кинетическая составляющая скорости растворения золота $W_{\text{кин}} = 1.12 \times 10^{-6}$ моль/(дм²·с). Из соотношения $1/W_{\text{диф}} = 5.44 \cdot 10^6$ следует, что диффузионная составляющая скорости $W_{\text{диф}} = 1.84 \times 10^{-7}$ моль/(дм²·с). Видно, что диффузионная составляющая скорости почти на порядок меньше кинетической, следовательно, наиболее вероятная лимитирующая стадия процесса растворения – диффузия и режим диффузионный.

С целью определения направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока j подводимых реагентов по уравнению Левича для диффузионных процессов [5]:

$$j = 0.62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C \quad (3.16)$$

При $C(\text{FeЭДТА}^-) = 1.0 \times 10^{-5}$ моль/см³; коэффициенте диффузии $D = 6.04 \times 10^{-6}$ см²/с (использован коэффициент диффузии иона Fe^{3+} [119]); кинематической вязкости $\nu = 0.01$ см²/с; частоте вращения диска $\omega = 62.8$ рад/с (или $n = 10$ с⁻¹) для FeЭДТА^- j составляет 3.51×10^{-8} моль/(см²·с) или 3.51×10^{-6} моль/(дм²·с). Это значение почти на порядок выше наблюдаемой в таких условиях скорости растворения, которая равна 4.07×10^{-7} моль/(дм²·с).

Рассчитанный по уравнению (3.16), диффузионный поток лигандообразующих веществ к поверхности диска в указанных условиях еще выше: для тиомочевины при $D(\text{SC}(\text{NH}_2)_2) = 1.10 \times 10^{-5}$ см²/с и $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25$ М $j = 1.31 \times 10^{-4}$ моль/(дм²·с); для тиосульфат-ионов при $D(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1.61 \times 10^{-5}$ см²/с и $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25$ М $j = 1.69 \times 10^{-4}$ моль/(дм²·с). Следовательно, 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 FeЭДТА^- 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: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ М}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ М}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ К}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2], \text{ М}$	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.001	1.70	2.95	3.61	3.83	4.25	5.11	6.04

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

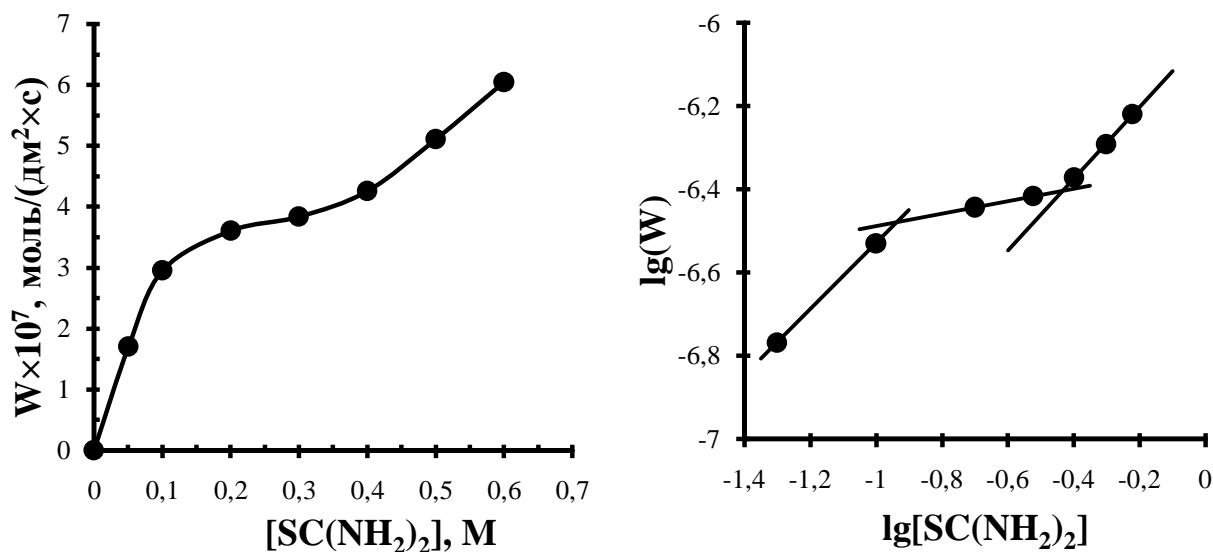


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.5)

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 ($W \sim [SC(NH_2)_2]^{0.79}$), в интервале 0.1 – 0.4 М ($W \sim [SC(NH_2)_2]^{0.15}$) и выше 0.4 М ($W \sim [SC(NH_2)_2]^{0.86}$). 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: $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[FeЭДТА^-] = 0.01$ М; pH = 5.00; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

$[S_2O_3^{2-}]$, М	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·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

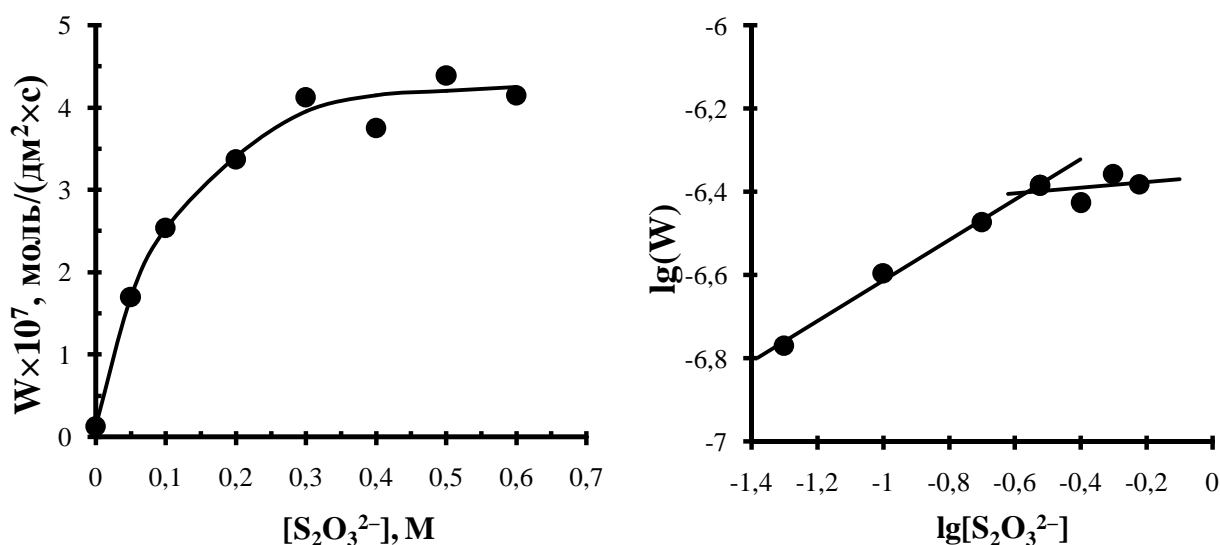


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.6)

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.

3.1.1.8 С целью вскрыть ранее обнаруженный эффект синергетического увеличения скорости растворения золота в присутствии двух лигандообразующих веществ (рисунок 3.3) 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 тиомочевины и тиосульфат-ионов с их суммарной концентрацией 0.5 М представлено в таблице 3.7 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.7 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиомочевины и тиосульфат-ионов при их постоянной суммарной концентрации; $[SC(NH_2)_2] + [S_2O_3^{2-}] = 0.5 \text{ М}$; $[FeЭДТА^-] = 0.01 \text{ М}$; $pH = 5.00$; $T = 298 \text{ К}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

$[S_2O_3^{2-}], \text{ М}$	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	0.1	0.0
$[SC(NH_2)_2], \text{ М}$	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.002	3.87	4.21	4.07	3.89	2.56	0.40

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

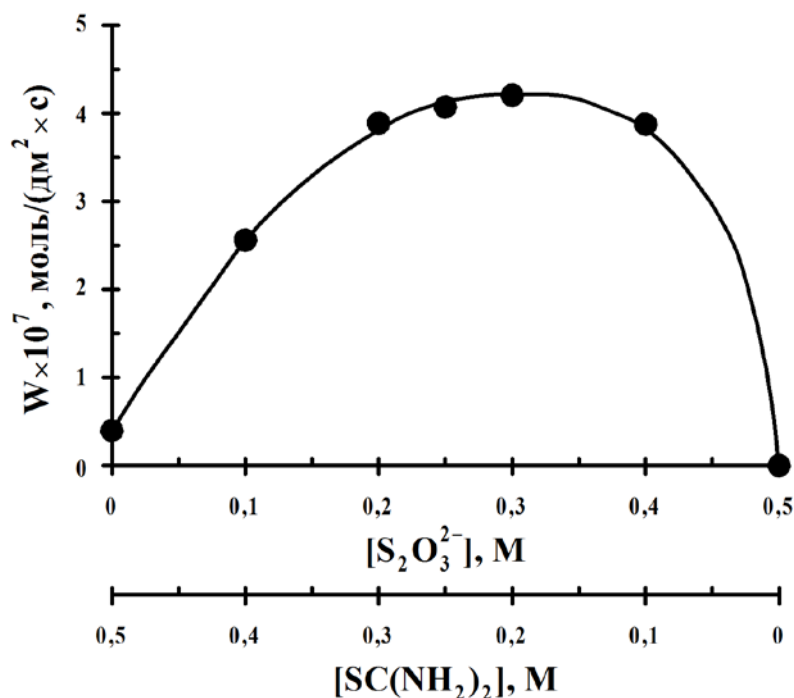


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.7)

Из рисунка 3.9 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 3.10 проиллюстрирован такой теоретически возможный характер изомолярных кривых, который зависит лишь от порядков скорости реакции растворения по концентрации лигандообразующих веществ.

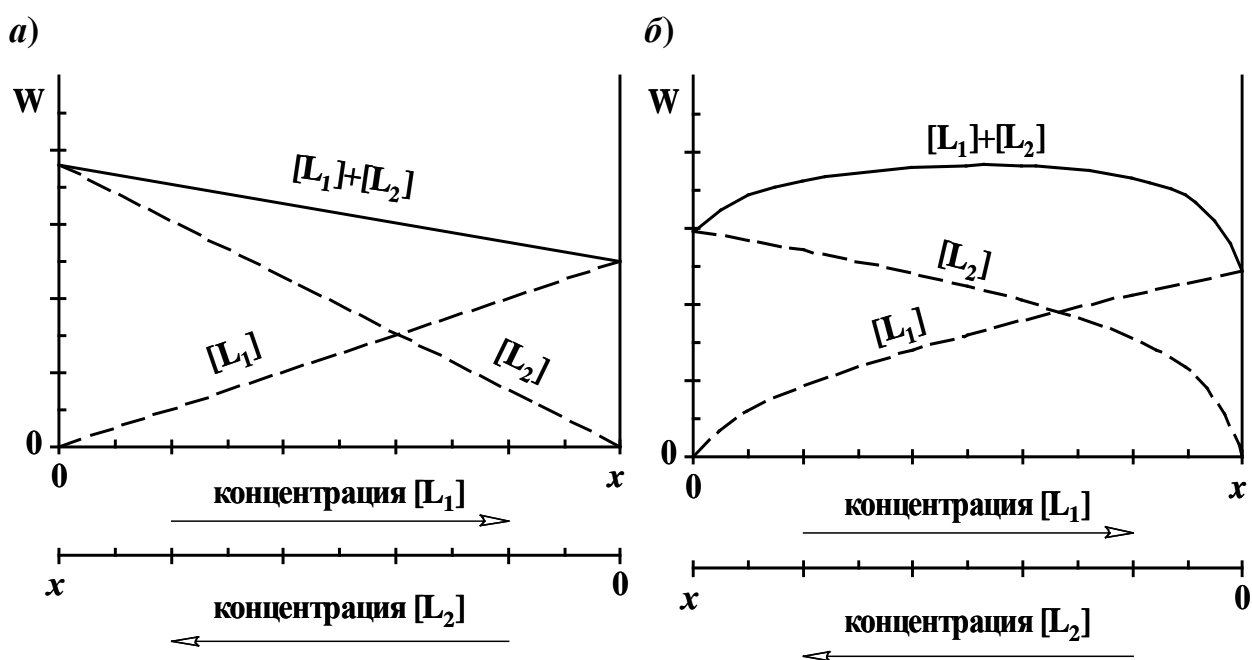


Рисунок 3.10 – Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

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 3.10а. Для значений порядка по концентрации лигандообразующих реагентов менее единицы изомолярная кривая будет выпуклой (рисунок 3.10б), и значения скорости растворения

смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика.

Однако, в изомолярной серии, при использовании тиомочевины и тиосульфат-ионов, (рисунок 3.9) 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 3.9). 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 3.9) 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.

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:

$$W = k_1[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^h + k_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^m + k_3[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^q[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^r \quad (3.17)$$

где k_1 , k_2 – коэффициенты скорости реакции образования гомолигандных комплексов золота; k_3 – коэффициент скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота. Подобная модель способна адекватно описывать только процессы растворения золота, в которых скорость растворения определяется химическими этапами взаимодействия. Значения коэффициентов 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 и FeЭДТА⁻ в качестве окислителя имеет вид:

$$W = 5.64 \times 10^{-8} [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{0.16} + 4.12 \times 10^{-6} [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^{0.67} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{1.06} \quad (3.18)$$

В этой модели 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. $k_2 = 0$).

С целью проверки степени адекватности полученной математической модели на рисунке 3.11 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 (3.18)). Экспериментальные значения скорости растворения золота отмечены знаками (●); скорость растворения, рассчитанная согласно математической модели, обозначена линией (—).

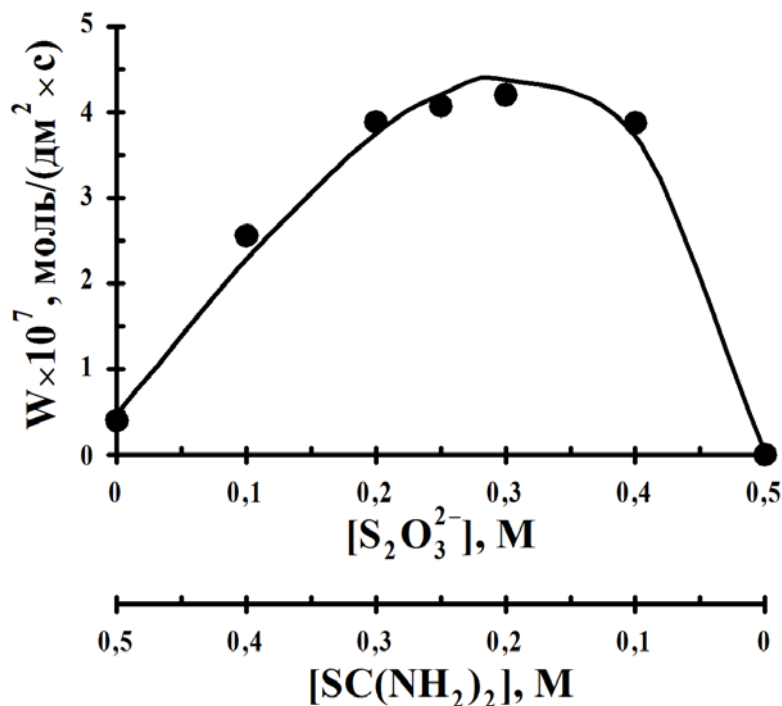


Рисунок 3.11– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от их молярного соотношения (●) – экспериментальные точки (таблица 3.7); (—) – математическая модель (уравнение (3.18))

Из рисунка 3.11 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) [120-122].

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:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_i - W_{\text{ср}})^2}{(N - 1)} \quad (3.19)$$

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 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

№ опыта	$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)	$ (W - W_{\text{ср}}) \times 10^7 $, моль/(дм ² ·с)	$(W - W_{\text{ср}})^2 \times 10^{16}$
1	4.07	0.03	0.07
2	3.76	0.29	8.11
3	4.22	0.17	2.93
4	4.13	0.09	0.74
$W_{\text{ср}}$	4.05	Сумма	11.86

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

$$S_{\text{воспр}}^2 = 11.86 \cdot 10^{-16} / (4 - 1) = 3.95 \cdot 10^{-16}$$

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

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i,расч} - W_{i,эксп})^2}{(N - f - 1)} \quad (3.20)$$

где $W_{i,расч}$ – расчетное значение отклика в i -ом опыте; $W_{i,эксп}$ – 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 $[FeЭДТА^-] = 0.01$ М; рН = 5.00; $T = 298$ К; $n = 10$ с⁻¹

$[SC(NH_2)_2],$ М	$[S_2O_3^{2-}],$ М	$W_{расч} \times 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$W_{эксп} \times 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$ (W_{расч} - W_{эксп}) \times 10^7 ,$ моль/(дм ² ·с)	$(W_{расч} - W_{эксп})^2 \times 10^{16}$
0.0	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00
0.1	0.4	3.73	3.87	0.14	2.05
0.2	0.3	4.36	4.21	0.15	2.12
0.25	0.25	4.21	4.07	0.13	1.75
0.3	0.2	3.82	3.89	0.07	0.49
0.4	0.1	2.44	2.56	0.13	1.56
0.5	0.0	0.50	0.40	0.11	1.19
Сумма					9.15

Величина дисперсии адекватности модели:

$$S_{ад}^2 = 9.15 \cdot 10^{-16} / (7 - 1 - 1) = 1.83 \cdot 10^{-16}$$

Расчетная величина критерия Фишера:

$$F_{расч} = S_1^2 / S_2^2 \quad (3.21)$$

где $S_1^2 \geq S_2^2$.

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

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{S_{\text{ад}}^2} = 3.95 \cdot 10^{-16} / 1.83 \cdot 10^{-16} = 2.16 \quad (3.22)$$

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

Несмотря на то, что представленная математическая модель (уравнение 3.18) отражает зависимость скорости растворения золота в ограниченном интервале концентраций реагентов, она позволяет оценить степень вовлеченности гетеролигандных комплексов в процесс растворения золота. Так величина коэффициента скорости образования гетеролигандных комплексов ($k_3 = 4.12 \times 10^{-6}$) почти на два порядка превышает значение самого большого из коэффициентов скорости образования гомолигандных комплексов (которых равен $k_1 = 5.64 \times 10^{-8}$), 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 FeЭДТА^- 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 промежуточные твердые продукты реакции окисления золота. Для идентификации этих продуктов методом скользящего отражения получены ИК-спектры полированной поверхности золота после контакта с растворами лигандообразующих веществ.

На рисунке 3.12 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 3.12). 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.

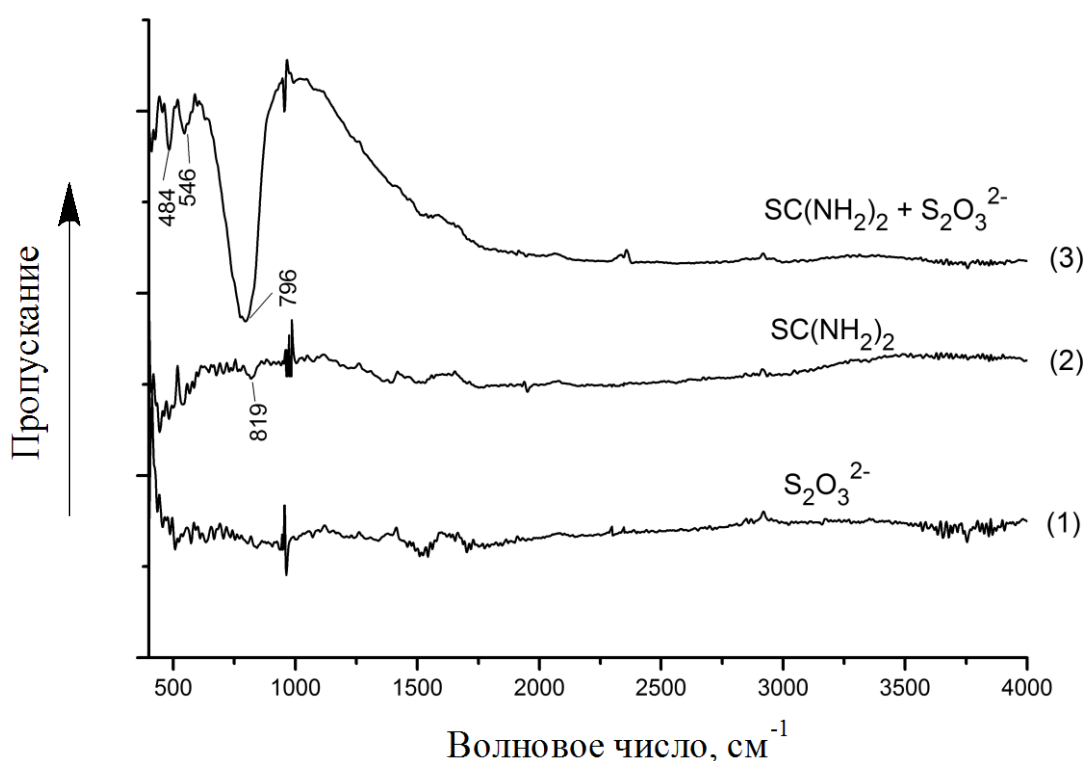


Рисунок 3.12 – ИК-спектры поверхностных соединений золота после его обработки тиосульфатным (1), тиомочевинным (2) и тиомочевино-тиосульфатным (3) составами при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

Полученные ИК-спектры (рисунок 3.12) характеризуются слабой интенсивностью поглощения, которая обусловлена небольшой толщиной пленок образующихся на поверхности золота. По этой причине на них могут отсутствовать некоторые характерные линии поглощения исследуемых соединений.

Из рисунка 3.12 видно, что после растворения в присутствии только тиосульфат-ионов на ИК-спектре (1) поверхностных соединений золота 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} . Это поглощение может быть отнесено к валентным колебаниям связи $\nu(\text{CS})^*$ в составе тиомочевины [123-126].

При совместном присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов (3) наблюдается сильная полоса поглощения при 796 см^{-1} , а также слабые полосы при 546 и 484 см^{-1} . Сильная полоса поглощения в области 796 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\nu(\text{CS})$ молекул тиомочевины и продуктов ее окисления [123-126]. Слабые полосы поглощения при 546 и 484 см^{-1} согласно [123-127] могут быть отнесены к деформационным колебаниям групп $\delta_{\text{as}}(\text{SO})^*$ и $\delta(\text{NCS})^*$, наблюдающихся в ИК-спектрах комплексов металлов с лигандами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

На ИК-спектре промежуточных поверхностных соединений золота после его обработки смешаннолигандным составом (3) (рисунок 3.12) присутствуют полосы поглощения тиомочевины и тиосульфат-ионов. При этом наблюдается смещение полос валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ относительно чисто тиомочевинного состава (2) в область меньших волновых чисел. По данным [124, 128] это смещение может быть связано с перераспределением электронной плотности и уменьшением прочности связи $\text{C}=\text{S}$ в координированных молекулах тиомочевины из-за влияния природы других (в данном случае тиосульфатных) лигандов. Таким образом, проведенный анализ показывает, что после взаимодействия с тиомочевинотиосульфатным раствором в состав промежуточных продуктов на поверхности золота входят оба лигандообразующих реагента.

На рисунках 3.13, 3.14 и 3.15 показано влияние действующих факторов процесса растворения (соотношение концентраций тиомочевина / тиосульфат-

* использованы обозначения, которые применяются в работах [123, 127]

ионы (рисунки 3.13 и 3.14) и температуры (рисунок 3.15)) на ИК-спектры поверхностных соединений золота. Продукты взаимодействия получены

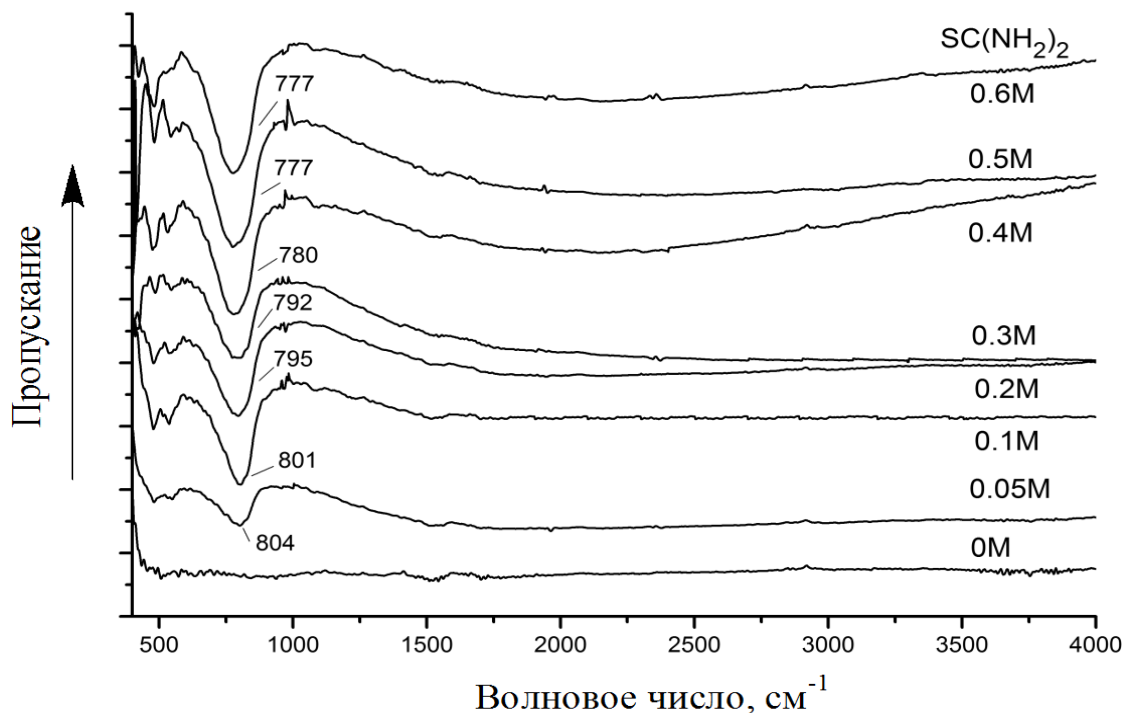


Рисунок 3.13 – ИК-спектры поверхностных соединений золота после его обработки растворами с постоянной концентрацией тиосульфат-ионов 0.25 М и различной концентрацией тиомочевины при $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ М}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 10 \text{ с}^{-1}$

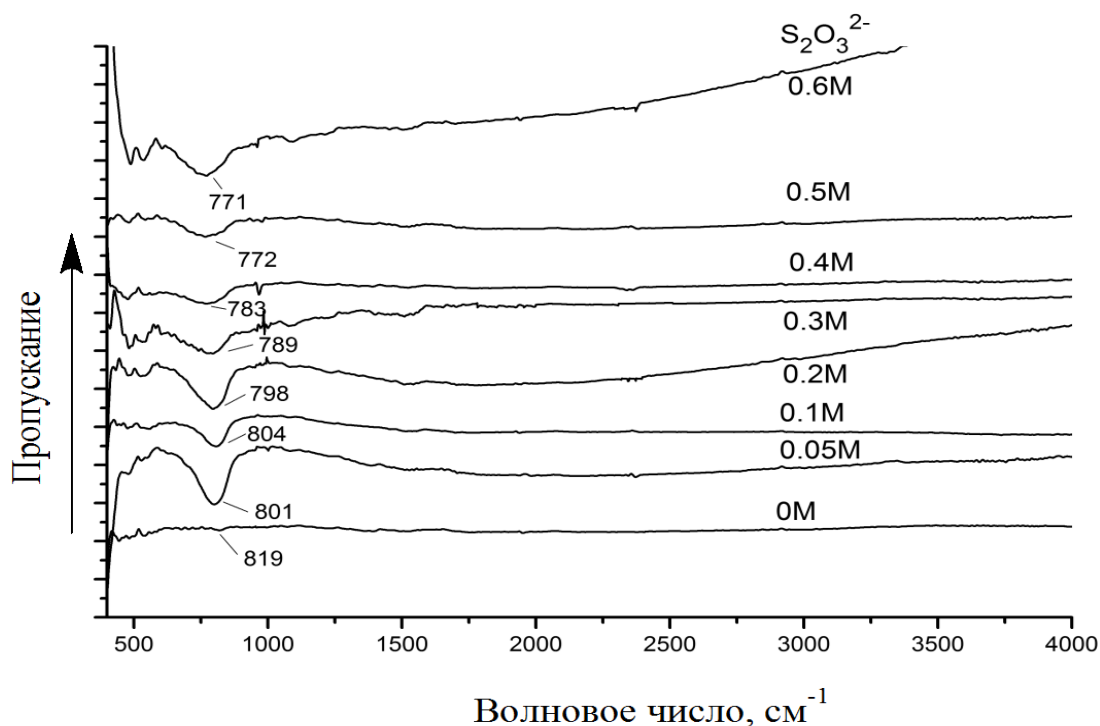


Рисунок 3.14 – ИК-спектры поверхностных соединений золота после его обработки растворами с постоянной концентрацией тиомочевины 0.25 М и различной концентрацией тиосульфат-ионов при $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ М}$; $\text{pH} = 5.00$; $T = 298 \text{ К}$; $\nu = 10 \text{ с}^{-1}$

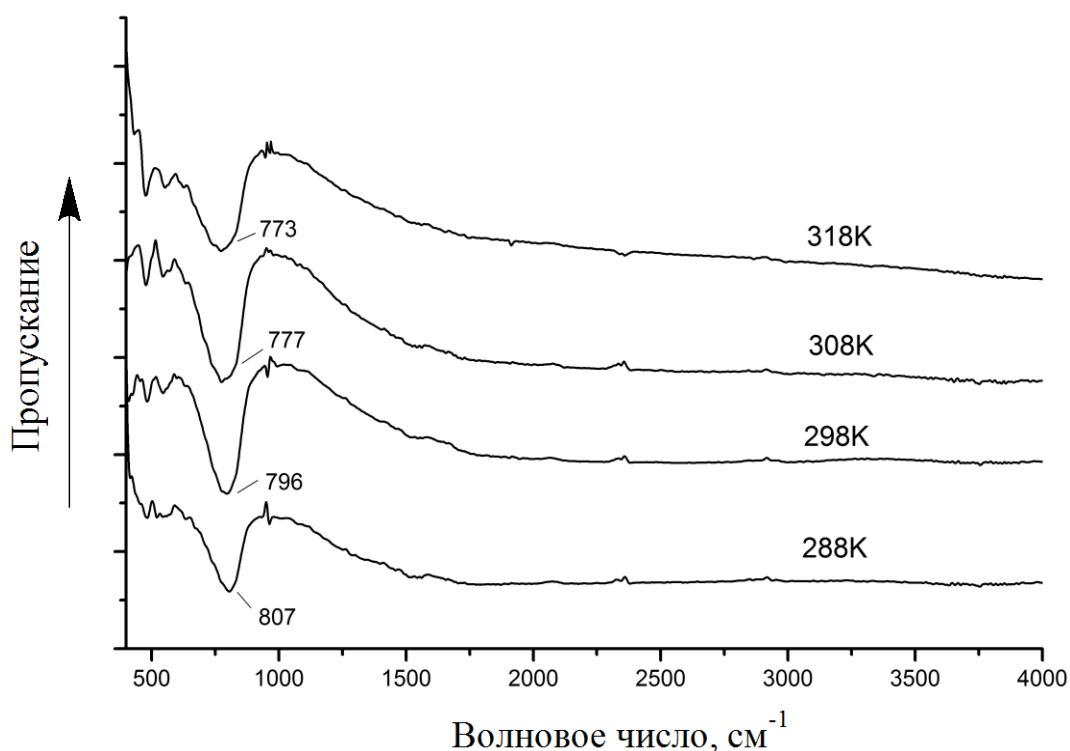


Рисунок 3.15– ИК-спектры поверхностных соединений золота после его обработки тиомочевино-тиосульфатными растворами при различной температуре $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{FeЭДТА}^-] = 0.01 \text{ M}$; $\text{pH} = 5.00$; $n = 10 \text{ с}^{-1}$

на поверхности золотого диска в результате обработки тиомочевино-тиосульфатным составом в течение ~ 20 мин.

Анализ ИК-спектров соединений золота, образующихся на его поверхности при окислительном растворении в присутствии одновременно двух видов лигандов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ показывает, что наблюдается смещение сильной полосы поглощения при 796 см^{-1} (рисунок 3.13) в область меньших значений волнового числа как при увеличении концентрации лигандов (рисунок 3.13 и 3.14), так и при увеличении температуры процесса растворения (рисунок 3.15). Смещение полос валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ тиомочевины, находящейся на поверхности золота, в область меньших волновых чисел может быть вызвана такими факторами как степень окисления металла, природа других координированных лигандов (в данном случае тиосульфат-ионов) и стерические взаимодействия. По мнению авторов работ [124, 128], смещение полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{CS})$ в область меньших значений является одними из

признаков уменьшения прочности связи C=S в координированных молекулах тиомочевинны. Прочность связи C=S уменьшается за счет перераспределения электронной плотности вследствие увеличения прочности связи серы с золотом.

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

3.1.3 Регенерация окислителя

В результате окислительного растворения золота в присутствии тиомочевинны и тиосульфат-ионов происходит восстановление окислителя FeЭДТА⁻ до FeЭДТА²⁻, где железо имеет степень окисления +2. Известно, что комплексонат железа(II) в растворах легко окисляется кислородом воздуха до комплекса железа(III) [129].

С целью подтверждения перспективности комплексов железа(III) с ЭДТА для использования в замкнутом цикле изучена возможность повторного окисления FeЭДТА²⁻ (регенерация FeЭДТА⁻) кислородом воздуха в присутствии тиомочевинны 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 pH = 5.0, барботировали воздухом в течение заданных промежутков времени для регенерации FeЭДТА⁻. После чего методом вращающегося диска проводили экспериментальное определение скорости растворения золота в этом растворе (т.е. непосредственно во время эксперимента барботирование не осуществлялось). Зависимость скорости растворения золота от продолжительности предварительного барботирования воздуха представлена в таблице 3.10 и на рисунке 3.16.

Таблица 3.10 – Влияние продолжительности предварительного барботирования воздуха на скорость растворения золота при T = 298 К; n = 10 с⁻¹

t, мин	20	40	60	90
W×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.

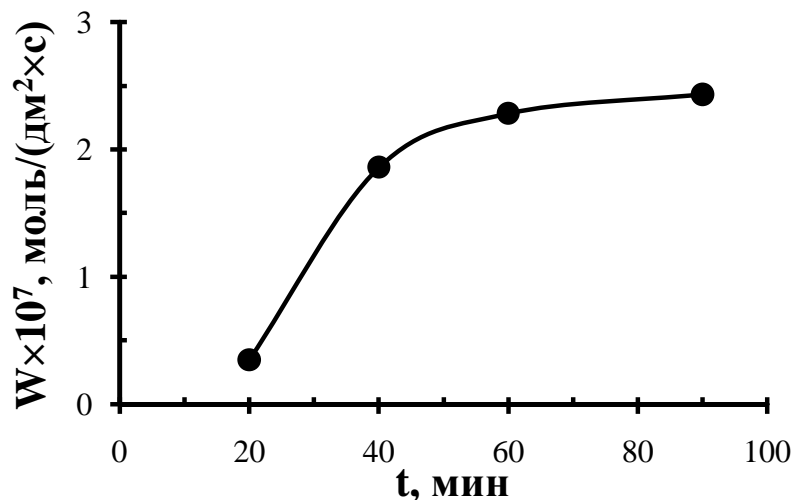
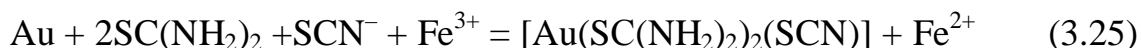
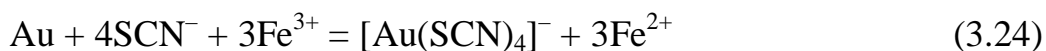


Рисунок 3.16– Зависимость скорости растворения золота тиомочевино-тиосульфатным раствором от продолжительности предварительного барботирования кислорода воздуха через этот раствор (таблица 3.10)

Из рисунка 3.16 видно, что скорость растворения золота в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^{2-} возрастает с увеличением продолжительности предварительной продувки раствора воздухом. Возрастание скорости растворения золота связано главным образом с окислением комплексов FeЭДТА^{2-} до FeЭДТА^- кислородом воздуха. Сопоставление полученной зависимости (рисунок 3.16) с данными скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов от концентрации окислителя FeЭДТА^- (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, показано, что присутствие тиомочевины и тиосульфат-ионов не препятствует окислению кислородом воздуха комплексов двухзарядного железа до FeЭДТА^- и в этих условиях обеспечивается регенерация окислителя.

3.2 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} в качестве окислителя

Растворение золота при совместном присутствии в растворе тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), тиоцианат-ионов (SCN^-) и ионов трехвалентного железа (Fe^{3+}) в качестве окислителя является результатом протекания в основном трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиомочевинных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (3.23) и (3.24)) и гетеролигандного комплекса золота (уравнение (3.25)). По мнению авторов работ [99, 101] гетеролигандный комплекс золота имеет вид $\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{SCN})$.



Для простоты записи в уравнениях (3.23) – (3.25) не учитывается комплексообразование ионов Fe^{3+} с молекулами воды и другими лигандами.

Необходимую концентрацию тиоцианат-ионов обеспечивали добавлением расчетного количества тиоцианата калия; катионов Fe^{3+} – добавлением сульфата железа. Применение ионов $\text{Fe}(\text{III})$ 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 3.17.

Таблица 3.11 – Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.3 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.2 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[\text{Fe}^{3+}], \text{ M}$	0.001	0.002	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2
$W \times 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.003	0.15	0.61	1.65	1.90	2.21	2.69	2.52	3.00

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

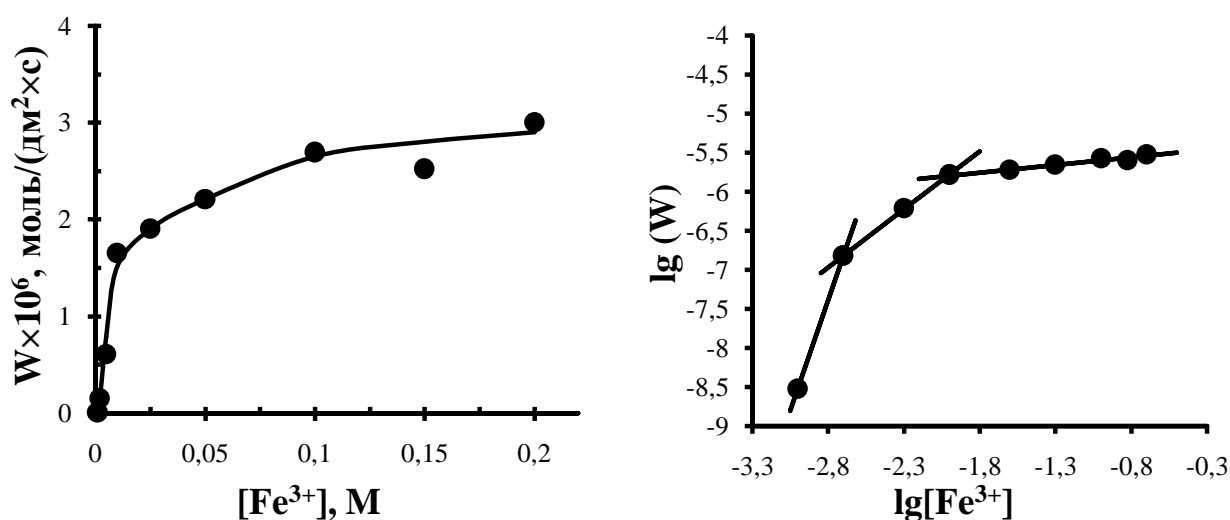


Рисунок 3.17– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.11)

Из рисунка 3.17 следует, что в исследуемой зависимости можно выделить три участка с разными значениями порядков скорости по концентрации ионов Fe^{3+} : при концентрации менее 0.002 M ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{5.66}$), в интервале $0.002 - 0.01 \text{ M}$ ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{1.48}$) и выше 0.01 M ($W \sim [\text{Fe}^{3+}]^{0.20}$). Подобный ход кривой может свидетельствовать о смене макромеханизма исследуемого процесса растворения по мере роста концентрации окислителя. Как видно из рисунка 3.17 концентрация ионов Fe^{3+} равная 0.05 M является достаточной для эффективного окисления золота, поэтому последующие

опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации лигандов проводились при этой концентрации Fe^{3+} .

3.2.1.2 Изучено влияние *совместного присутствия тиомочевины и тиоцианат-ионов* на скорость растворения золота – рисунок 3.18. На нем показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.18а), в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных на рисунке 3.18а, дает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии

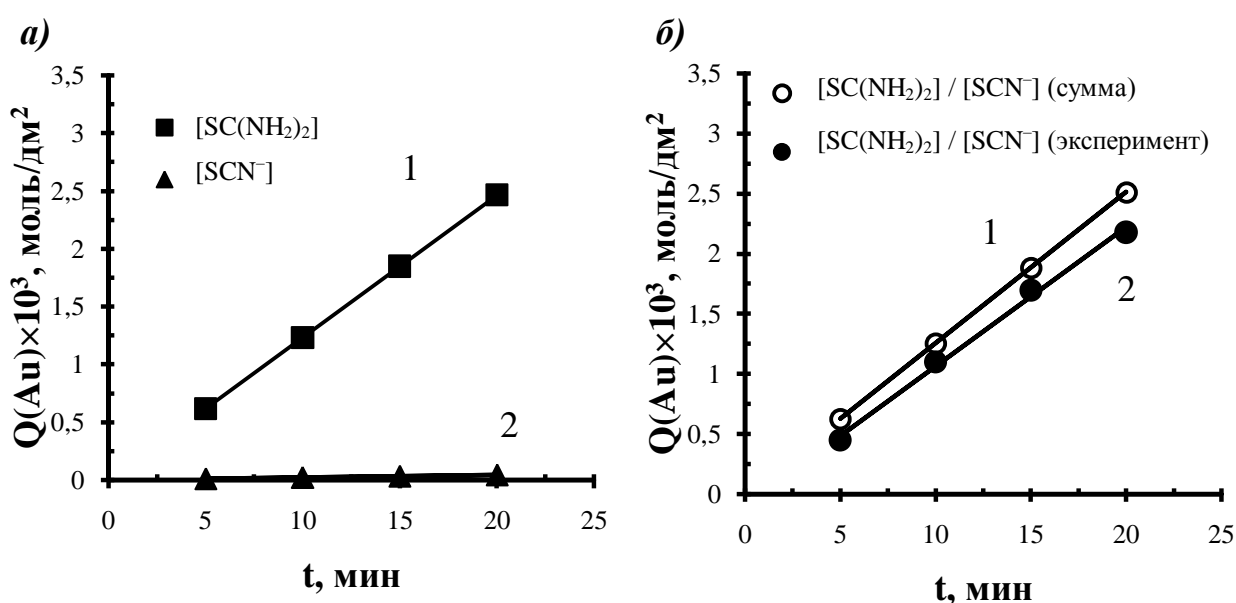


Рисунок 3.18 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их отдельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота [SC(NH₂)₂] = 0.25 М; [SCN⁻] = 0.25 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного влияния на скорость растворения (отрезок 1 на рисунке 3.18б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2 (рисунок 3.18б), показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов. Из рисунка 3.18б видно, что экспериментальная величина скорости растворения золота (отрезок 2) при одновременном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов (равна 1.77×10^{-6} моль/(дм²·с)) немного ниже, чем ее значение, которое получено простым суммированием скоростей растворения в присутствии только одного из лигандообразующих реагентов

(отрезок 1) при прочих равных условиях (2.06×10^{-6} моль/(дм²·с)). Этот эффект может быть объяснен частичной пассивацией или образованием на поверхности диска труднорастворимых продуктов взаимодействия с золотом.

Отметим, что согласно публикациям [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 3.18, вероятно вызвано различием выбранного соотношения концентраций этих лигандообразующих веществ. В работах [80, 99] использованы более высокие концентрации тиоцианат-ионов относительно концентрации тиомочевины.

В связи с этим изучено влияние соотношения концентраций лигандообразующих веществ на скорость растворения золота при их одновременном присутствии, в условиях, когда концентрация тиоцианат-ионов существенно выше концентрации тиомочевины – рисунок 3.19. На этом рисунке показана зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.19а), в присутствии только тиомочевины (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2). Сложение двух зависимостей «Q – t», представленных на рисунке 3.19а, дает величину ожидаемой скорости растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, без учета их возможного взаимного влияния на скорость растворения (отрезок 1 на рисунке 3.19б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2 (рисунок 3.19б), показывает более высокую скорость растворения золота при совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов. Наблюдаемая разность между этими значениями скорости растворения золота (отрезки 1 и 2) превышает величину относительной ошибки измерения W.

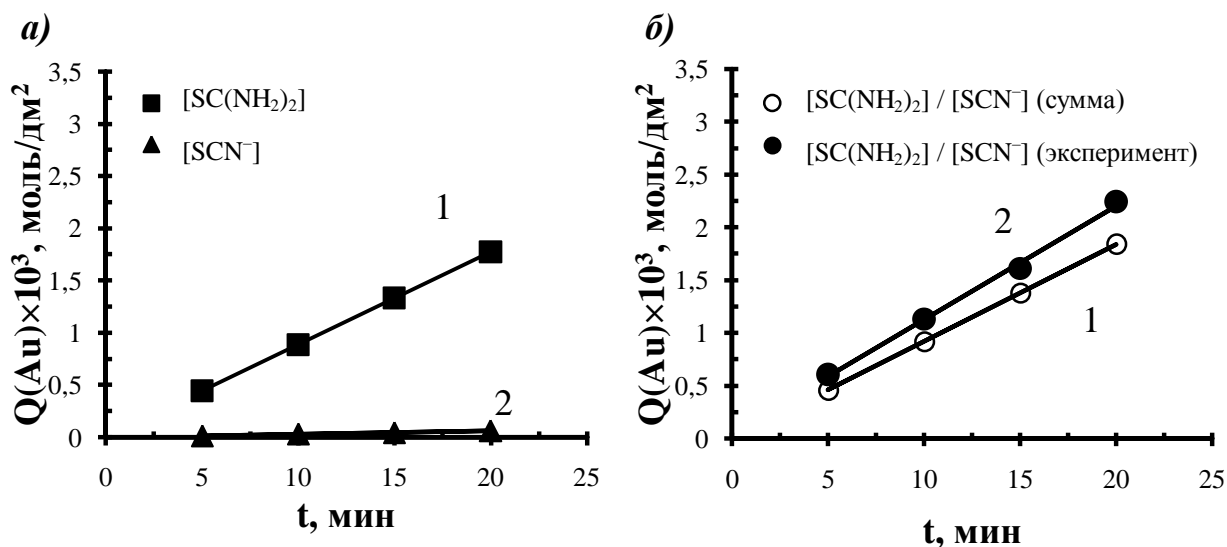


Рисунок 3.19 – Влияние природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота [SC(NH₂)₂] = 0.1 М; [SCN⁻] = 0.4 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

Из рисунка 3.19б видно, что при одновременном присутствии тиомочевин и тиоцианат-ионов растворение золота характеризуется синергетическим увеличением скорости, т.е. ее величина в тиомочевинно-тиоцианатном растворе выше, чем ее ожидаемое значение полученное простым суммированием независимого действия каждого из лигандообразующих реагентов при прочих аналогичных условиях. Этот эффект проявляется только при более высокой концентрации тиоцианат-ионов относительно концентрации тиомочевин. Скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (определена экспериментально и равна 1.89×10^{-6} моль/(дм²·с)) более чем в 1.2 раз выше скорости, соответствующей отрезку 1 (1.53×10^{-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.

Проведена оценка более высокой прочности гетеролигандных комплексов золота с SC(NH₂)₂ и SCN⁻ по сравнению с соответствующими гомолигандными по их влиянию на величину электродного потенциала золота. Методика описана в разделе 3.1.1.4. Получены следующие значения

электродного потенциала: -0.156 В в 0.25 М растворе $SC(NH_2)_2$, 0.004 В в 0.25 М растворе SCN^- и -0.168 В в растворе с концентрацией каждого из этих лигандов по 0.125 моль/л. Видно, что при одновременном присутствии в растворе двух видов лигандов электродный потенциал золота ниже, чем наиболее низкий из потенциалов, соответствующих растворам только с одним из видов лигандов. Полученный результат может быть подтверждением более высокой прочности гетеролигандных комплексов золота в рассматриваемых случаях.

Наблюдаемый синергетический эффект, который при соотношении концентраций лигандообразующих реагентов $[SC(NH_2)_2]:[SCN^-] = 1:4$ составляет 1.2 , согласуется с литературными данными, где сообщается о повышении скорости более чем в 1.2 раза при соотношении $[SC(NH_2)_2]:[SCN^-] = 1:2$ [99], а по данным [80] соотношение $[SC(NH_2)_2]:[SCN^-] = 1:25$ характеризуется превышением ожидаемой скорости растворения более чем в 2.2 раза. Более подробно влияние соотношения концентраций тиомочевины и тиоцианат-ионов на скорость процесса растворения золота и величину синергетического эффекта рассмотрено ниже в разделе 3.2.1.6.

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 проведен комплексный анализ влияния температуры и частоты вращения золотого диска на скорость растворения.

Зависимость скорости растворения от температуры исследована в интервале $20 - 40^\circ C$ (таблица 3.12 и рисунок 3.20).

Таблица 3.12 – Влияние температуры на скорость растворения золота при $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[SCN^-] = 0.25$ М; $[Fe^{3+}] = 0.05$ М; $[H_2SO_4] = 0.05$ М; $n = 10$ с $^{-1}$

Т, К	293	298	303	308	313
$W \times 10^6$, моль/(дм $^2 \cdot$ 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 $\ln[W] - 1/T$.

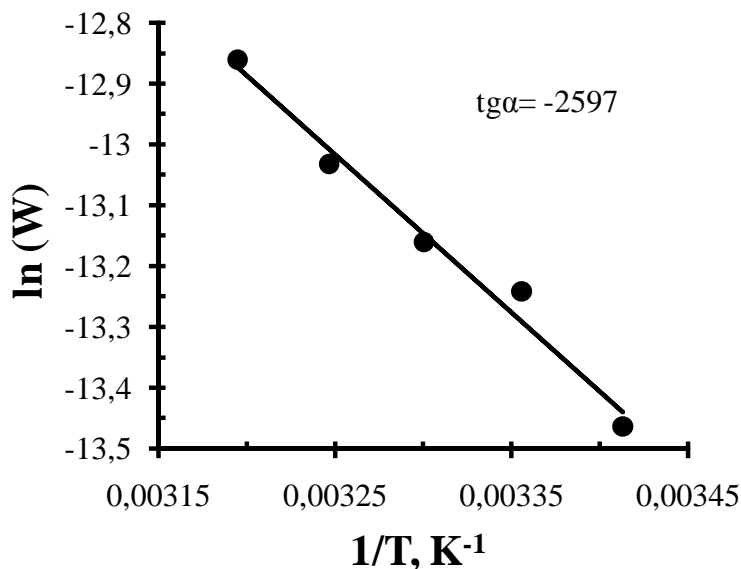


Рисунок 3.20 – Зависимость логарифма скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.12)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\ln(W) - 1/T$ (рисунок 3.20) рассчитана экспериментальная энергия активации, которая составляет 21.6 ± 1.1 кДж/моль. Эта величина типична для процессов лимитируемых диффузией [4].

Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота оценивали в диапазоне значений $1.6 - 25 \text{ с}^{-1}$ (таблица 3.13 и рисунок 3.21).

Таблица 3.13 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[SC(NH_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[SCN^-] = 0.25 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$

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

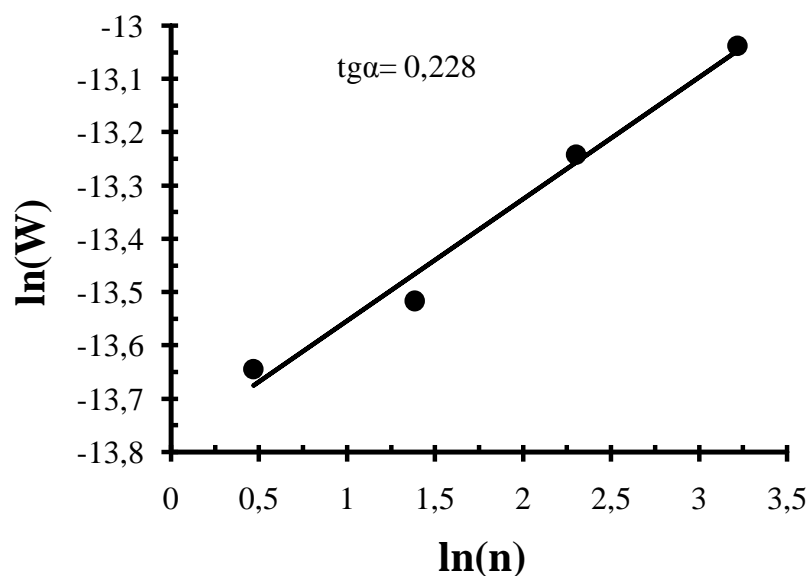


Рисунок 3.21 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.13)

Из зависимости на рисунке 3.21 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 диффузионному смешанном 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 для смешанного режима [3]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{кин}} + \frac{1}{j_{диф}} \quad (3.26)$$

где j – суммарный поток растворенного вещества; $j_{кин}$ – предельное значение скорости кинетической стадии; $j_{диф}$ – предельный поток диффузии.

Модифицированное уравнение для смешанного режима имеет вид [3, 83]:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{кин}} + \frac{1}{W_{диф}} \cdot \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.27)$$

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 $1/W - 1/n^{0.5}$ (таблицы 3.13, 3.14 и рисунок 3.22).

Таблица 3.14 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[SCN^-] = 0.25$ М; $[Fe^{3+}] = 0.05$ М; $[H_2SO_4] = 0.05$ М; $T = 313$ К

n, c^{-1}	1.6	4	10	25
$W \times 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	1.912	2,722	2,597	2,721

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.

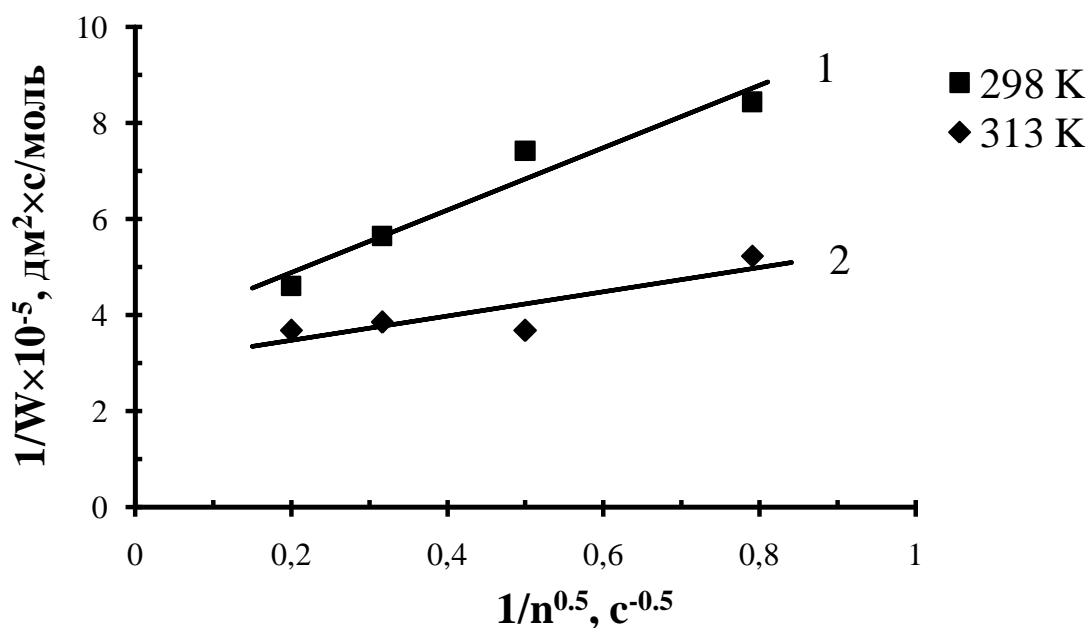


Рисунок 3.22 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска при $[SC(NH_2)_2] = 0.25$ М; $[SCN^-] = 0.25$ М; $[Fe^{3+}] = 0.05$ М; $[H_2SO_4] = 0.05$ М

Представленные на рисунке 3.22, линейные зависимости (1) и (2) описываются следующими уравнениями:

для 298 К (1)

$$\frac{1}{W} = 3.58 \cdot 10^5 + 6.51 \cdot 10^5 \times \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.28)$$

для 313 К (2)

$$\frac{1}{W} = 2.96 \cdot 10^5 + 2.53 \cdot 10^5 \times \frac{1}{n^{0.5}} \quad (3.29)$$

По величинам коэффициентов в уравнениях линейной зависимости (3.28) и (3.29) рассчитаны значения $W_{\text{кин}}$ и $W_{\text{диф}}$ при 298 и 313 К. Исходя из уравнения (3.27) и используя коэффициенты уравнения (3.28), получаем соотношение $1/W_{\text{кин}} = 3.58 \cdot 10^5$, решение которого показывает, что кинетическая составляющая скорости растворения золота при 298 К имеет значение 2.79×10^{-6} моль/(дм²·с). Согласно соотношению $1/W_{\text{диф}} = 6.51 \cdot 10^5$ диффузионная составляющая скорости при 298 К равна 1.54×10^{-6} моль/(дм²·с). Аналогичным образом (исходя из уравнения (3.27) и используя коэффициенты в уравнении (3.29)) из соотношений $1/W_{\text{кин}} = 2.96 \cdot 10^5$ и $1/W_{\text{диф}} = 2.53 \cdot 10^5$ рассчитаны кинетическая и диффузионная составляющие скорости при температуре 313 К, которые составляют 3.37×10^{-6} и 3.95×10^{-6} моль/(дм²·с) соответственно. Величины кинетической и диффузионной составляющих скорости процесса растворения для каждой отдельно взятой температуры близки, что характерно для смешанных режимов.

Дополнительную информацию о вкладе кинетической и диффузионной составляющих скорости дает график, который представляет зависимость $W_{\text{кин}}$ и $W_{\text{диф}}$ (каждой в отдельности) от температуры в координатах $\ln(W) - 1/T$ (рисунок 3.23). График построен по значениям кинетической и диффузионной составляющих скорости при различной температуре.

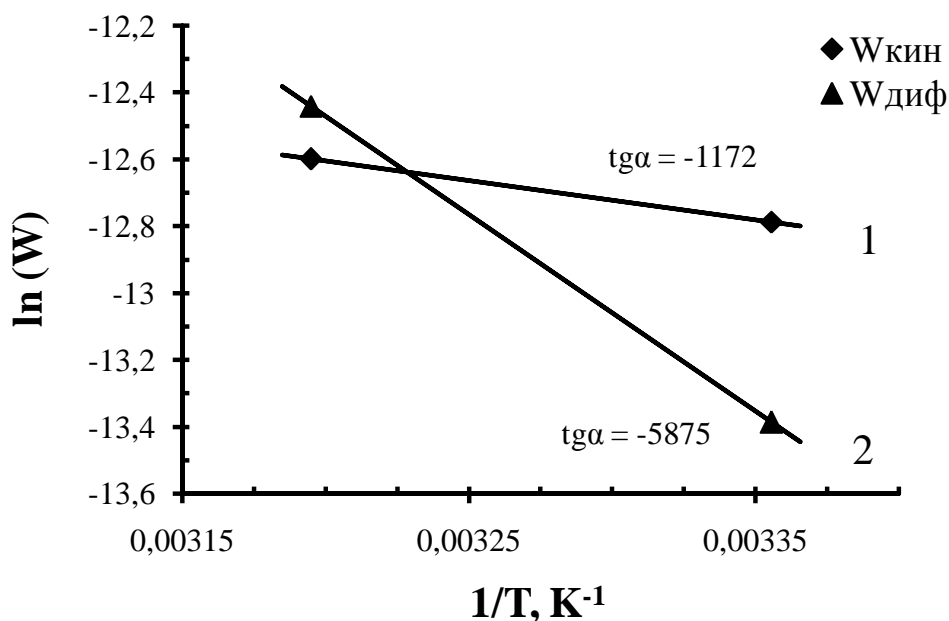


Рисунок 3.23– Зависимость логарифма кинетической и диффузионной составляющих скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса при $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$

Из рисунка 3.23 видно, что диффузионная составляющая скорости (2) обладает большей чувствительностью к изменению температуры, чем такая же зависимость для кинетической составляющей (1). Это позволяет 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. С целью определения направления массопереноса в лимитирующей стадии произведен расчет диффузионного потока j подводимых реагентов по уравнению Левича для диффузионных процессов [5]:

$$j = 0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (3.30)$$

(кинематическая вязкость водного раствора при 25°C $\nu = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$, частота вращения диска $\omega = 62.8 \text{ рад/с}$ (или $n = 10 \text{ с}^{-1}$). Для ионов железа при концентрации $C(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ и коэффициенте диффузии $D(\text{Fe}^{3+}) = 6.04 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [119] диффузионный поток j составляет $3.51 \times 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$. Это значение в 2 раза выше экспериментальной

скорости растворения, которая составляет 1.77×10^{-6} моль/(дм²·с) при тех же условиях. Поскольку диффузионный поток лигандообразующих веществ еще выше (для тиомочевины при $D(\text{SC}(\text{NH}_2)_2) = 1.10 \times 10^{-5}$ см²/с [78] и $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25$ М диффузионный поток $j = 1.31 \times 10^{-4}$ моль/(дм²·с); для тиоцианат-ионов при $D(\text{SCN}^-) = 1.78 \times 10^{-5}$ см²/с [83] и $[\text{SCN}^-] = 0.25$ М $j = 1.80 \times 10^{-4}$ 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, 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 3.24).

Таблица 3.15 – Влияние концентрации тиоцианат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиомочевины; $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.325$ М; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05$ М; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05$ М; $T = 298$ К; $n = 10$ с⁻¹

$[\text{SCN}^-], \text{M}$	0.0	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.25	0.4	0.5
$W \times 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	3.47	2.67	1.98	2.31	2.90	2.57	2.43	2.68	2.33	2.27

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

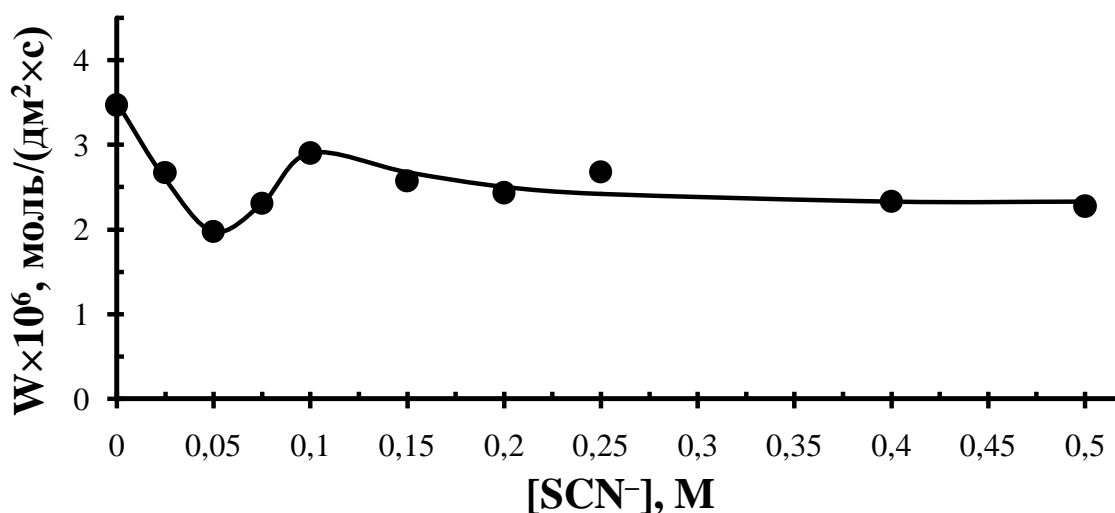


Рисунок 3.24– Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиомочевины (таблица 3.15)

Из рисунка 3.24 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 3.25).

Таблица 3.16 – Влияние концентрации тиомочевины на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиоцианат-ионов; [SCN⁻] = 0.5 М; [Fe³⁺] = 0.05 М; [H₂SO₄] = 0.05 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

[SC(NH ₂) ₂], М	0.0	0.05	0.1	0.15	0.325	0.5
W × 10 ⁶ , моль/(дм ² · 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.

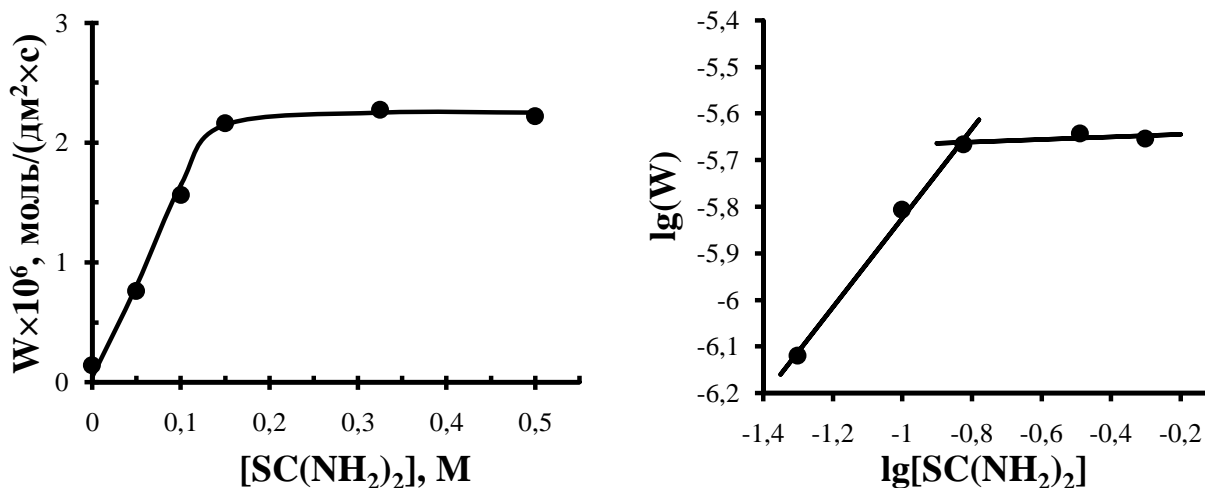


Рисунок 3.25– Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиомочевины при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.16)

Из рисунка 3.25 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).

3.2.1.6 С целью вскрыть влияние совместного присутствия двух лигандообразующих веществ (тиомочевины и тиоцианат-ионов) на скорость растворения золота в более широком диапазоне концентраций 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 $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] / [\text{SCN}^-]$ при использовании тиомочевины и тиоцианат-ионов с их суммарной концентрацией 0.5 М представлено в таблице 3.17 и на рисунке 3.26.

Таблица 3.17 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиомочевины и тиоцианат-ионов при их постоянной суммарной концентрации; $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] + [\text{SCN}^-] = 0.5 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[\text{SCN}^-], \text{ M}$	0.5	0.45	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.0
$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2], \text{ M}$	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45	0.5
$W \times 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	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 3.26).

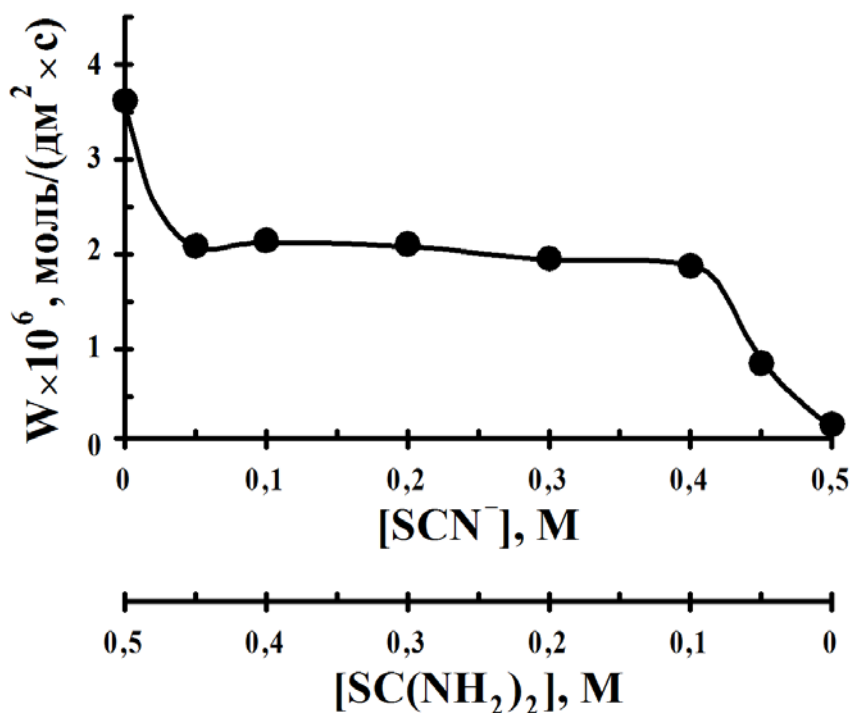


Рисунок 3.26– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.17)

Представленная на рисунке 3.26 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 3.27 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.

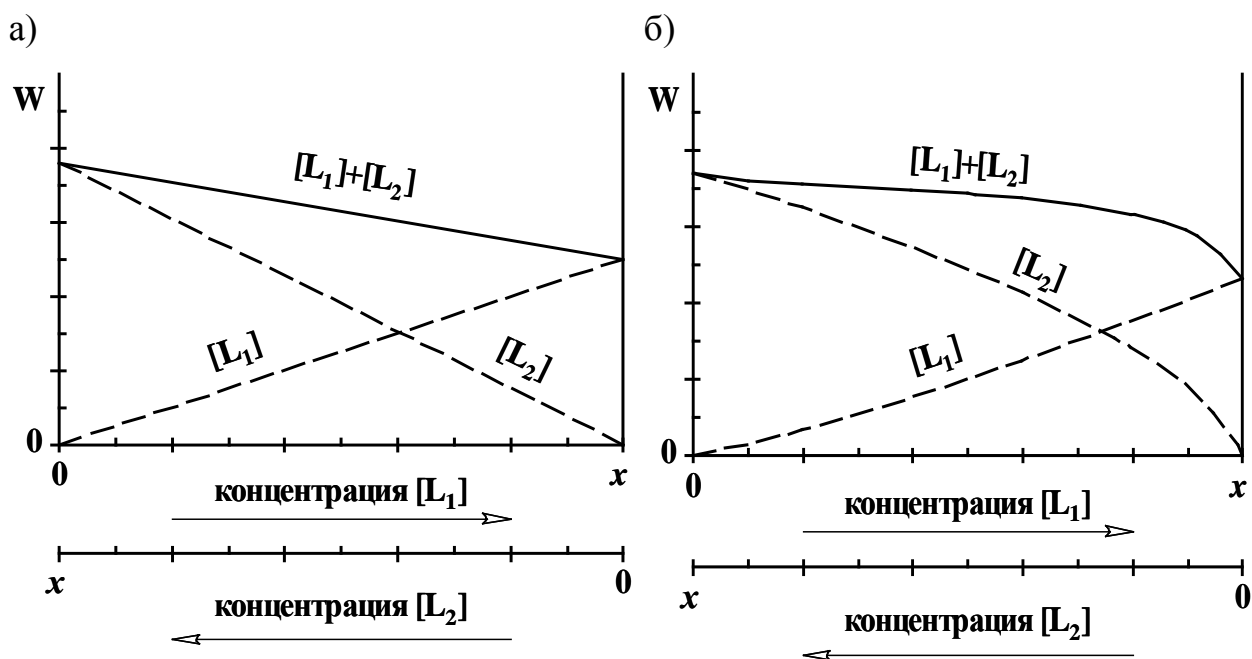


Рисунок 3.27– Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

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 3.27а. Если порядок по лиганду $[L_1]$ больше 1, а по лиганду $[L_2]$ меньше 1, то суммарная зависимость получается выпуклой (т.е. значения скорости растворения смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика) (рисунок 3.27б).

Несмотря на некоторое сходство тиомочевина-тиоцианатной изомолярной кривой (рисунок 3.26) с теоретической изомолярной кривой, которая представлена на рисунке 3.27б, они имеют существенные различия, т.е. форма тиомочевина-тиоцианатной кривой (рисунок 3.26) 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 3.18 и 3.19.

При совместном присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов скорость растворения золота в изомолярной серии (рисунок 3.26) 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 3.24). 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 3.19.

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 3.18).

Для большей части изомолярной кривой (рисунок 3.26) 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 3.26), 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 ИК-спектроскопии проведено исследование природы промежуточных твердых продуктов, образующихся на поверхности золота при контакте с тиомочевино-тиоцианатными составами.

На рисунке 3.28 представлен обзорный РФЭС спектр поверхности золотой пластинки после обработки в тиомочевино-тиоцианатном растворе с окислителем катионами Fe^{3+} . Продолжительность обработки составляла около часа.

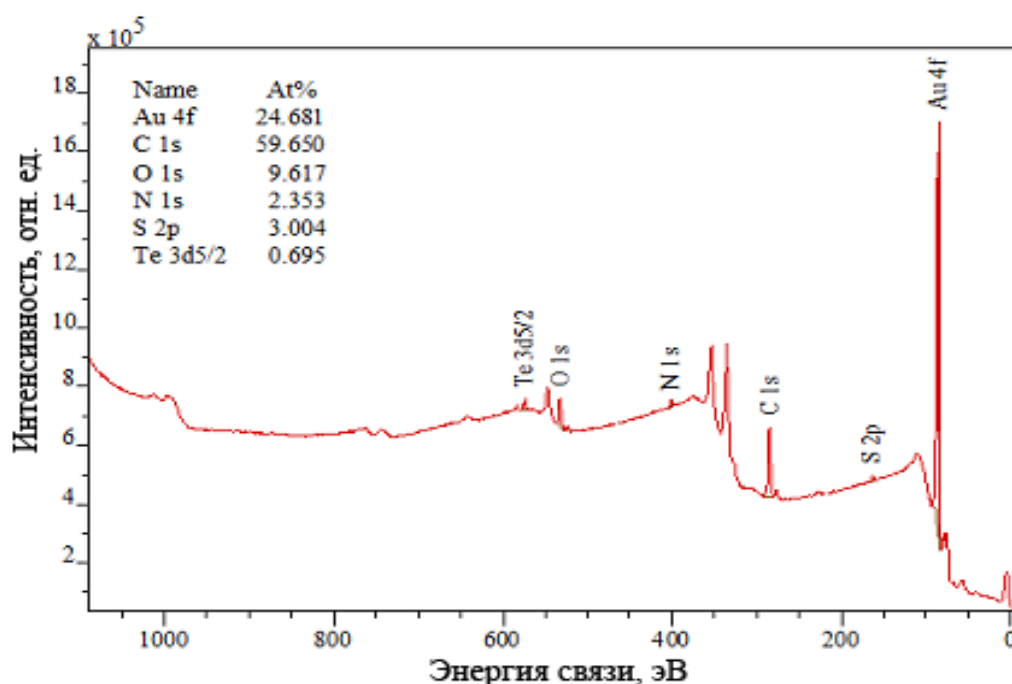


Рисунок 3.28 – Обзорный фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$

На РФЭС спектре поверхности золотой пластинки (рисунок 3.28) 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 3.29) и азота (рисунок 3.30).

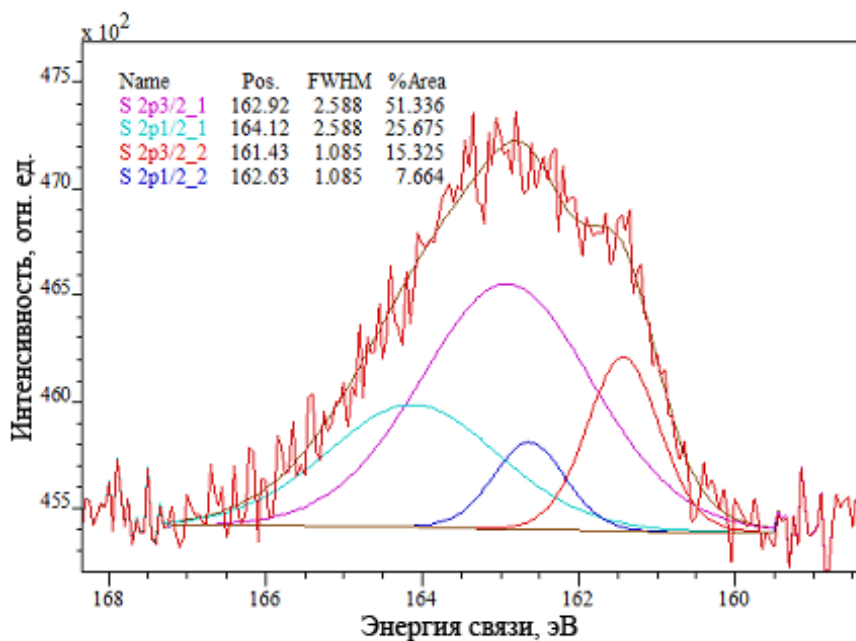


Рисунок 3.29– Фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота в области энергии связи $2p$ -электронов серы

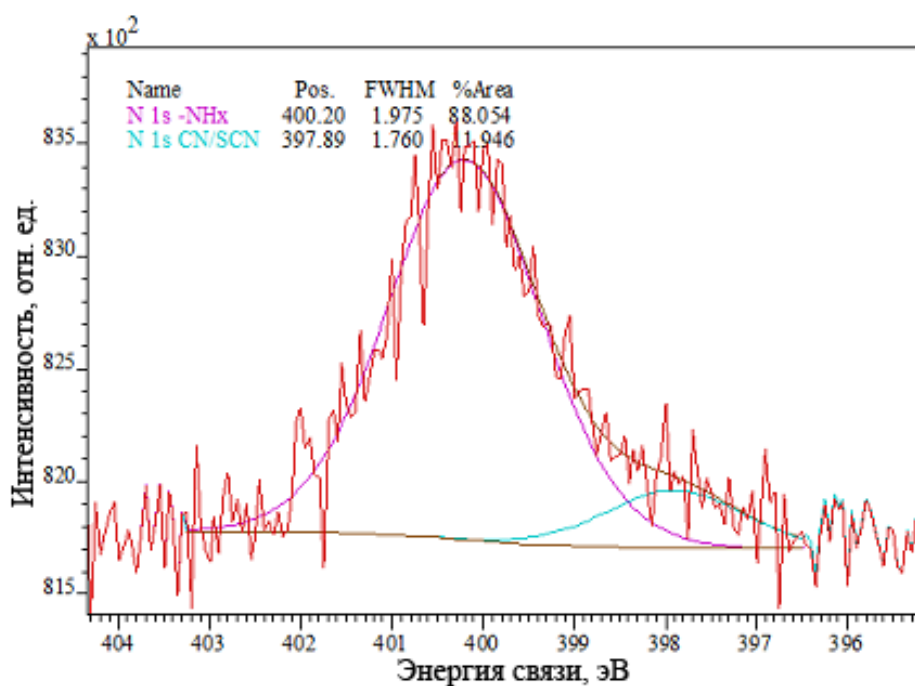


Рисунок 3.30– Фотоэлектронный спектр пленки на поверхности золота в области энергии связи $1s$ -электронов азота

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) [114]. 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) [114]. Эти данные свидетельствуют о наличии на поверхности золота соединений, содержащих тиомочевину.

С целью определения природы промежуточных твердых соединений, образующихся при растворении золота на его поверхности методом скользящего отражения получены ИК-спектры поверхности золота после контакта с растворами лигандообразующих веществ. На рисунке 3.31 приведены 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 3.31). Продолжительность обработки составляла 20 мин, после чего диск промывали дистиллированной водой и высушивали без нагревания. Спектры регистрировали относительно

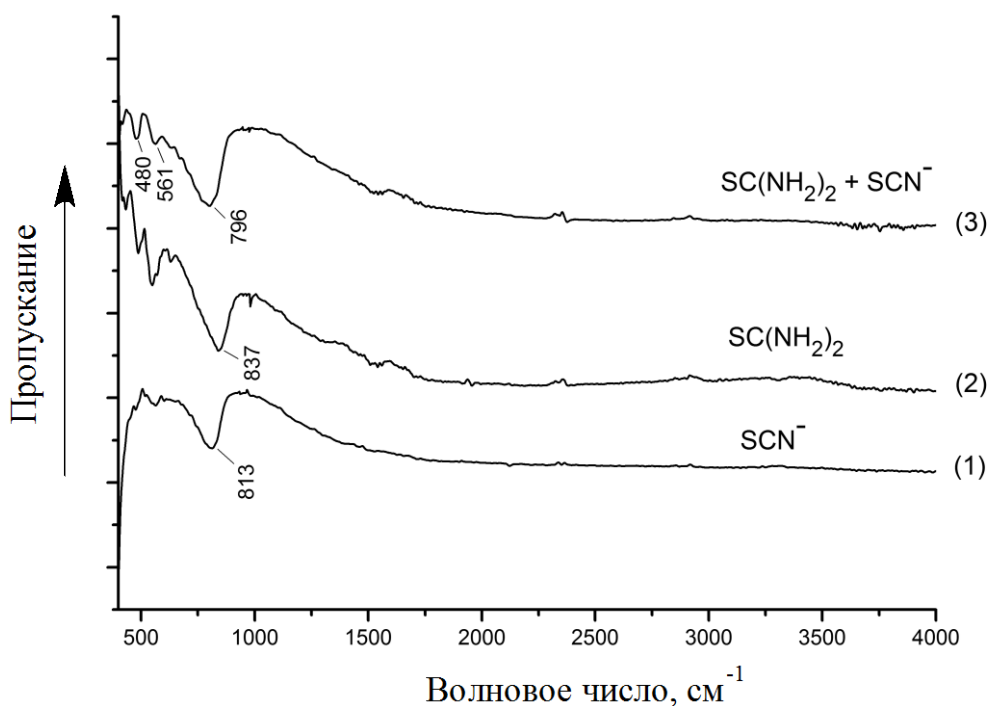


Рисунок 3.31– ИК-спектры отражения поверхности золота после обработки тиомочевинным, тиоцианатным и тиомочевино-тиоцианатным составами при $[SC(NH_2)_2] = 0.25 \text{ M}$; $[SCN^-] = 0.25 \text{ M}$; $[Fe^{3+}] = 0.05 \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

золотого диска, который не подвергался обработке растворами. Таким образом, на спектрах присутствуют только полосы, соответствующие новой фазе.

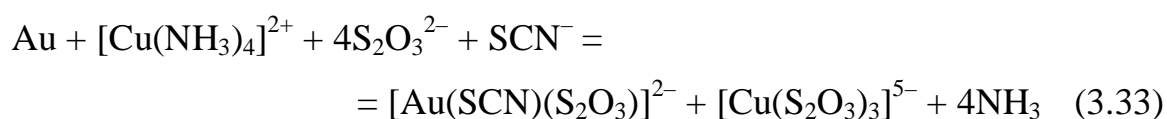
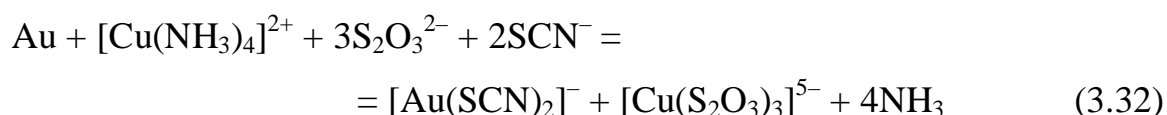
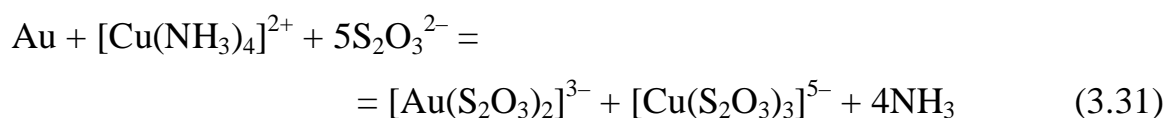
Полученные ИК-спектры (рисунок 3.31) характеризуются низкой интенсивностью поглощения из-за небольшой толщины пленок, образующихся на поверхности золота. По этой причине на них могут отсутствовать некоторые характерные линии поглощения исследуемых соединений.

Из рисунка 3.31 видно, что на всех ИК-спектрах поверхности золота после его растворения присутствует сильная полоса поглощения в диапазоне $790 - 840 \text{ см}^{-1}$. В присутствии только тиоцианат-ионов (1) максимум полосы поглощения соответствует 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 [123-126], показывает, что эти полосы поглощения могут быть отнесены к 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} и 480 см^{-1} , которые согласно [123-126] могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей $\delta(\text{NCN})$ и $\delta(\text{NCS})$ тиомочевины.

На ИК-спектре промежуточных поверхностных соединений золота после его обработки смешаннолигандным составом (3) (рисунок 3.31) наблюдается смещение полос валентных колебаний связей $\nu(\text{CS})$ относительно чисто тиомочевинного состава (2) в область меньших волновых чисел. По данным [124, 128] это смещение может быть связано с перераспределением электронной плотности и уменьшением прочности связи $\text{C}=\text{S}$ в координированных молекулах тиомочевины из-за влияния природы других (в данном случае тиоцианатных) лигандов. Таким образом, проведенный анализ показывает, что после взаимодействия с тиомочевино-тиосульфатным раствором в состав промежуточных продуктов на поверхности золота входят оба лигандообразующих реагента.

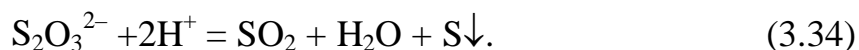
3.3 Кинетические закономерности растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя

3.3.1 При совместном присутствии в водном растворе тиосульфат-ионов ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), тиоцианат-ионов (SCN^-) и комплексов ионов меди(II) с аммиаком ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) в качестве окислителя, растворение золота обусловлено главным образом протеканием трех параллельных реакций: образование гомолигандных (тиосульфатных и тиоцианатных) комплексов (уравнения (3.31) и (3.32)) и гетеролигандного (вероятно двухкоординационного) комплекса золота (уравнение (3.33)).



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**. Он выполняет несколько взаимосвязанных функций. Прежде всего, обеспечивает щелочную реакцию среды, при которой тиосульфат-ионы обладают большей стабильностью благодаря снижению скорости протонной деструкции, протекающей согласно уравнению [117]:



Присутствие аммиака приводит к образованию комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в составе которых снижается окислительная активность Cu^{2+} , что способствует повышению устойчивости тиосульфат-ионов, снижает убыль его концентрации в растворе и количество продуктов разложения тиосульфата, способных пассивировать поверхность золота. Комплексообразование также обеспечивает устойчивость и растворимость ионов меди в щелочной среде. Кроме этого аммиак способствует удалению с поверхности золота содержащих серу продуктов, образующихся в результате деструкции лигандообразующих соединений (главным образом тиосульфат-ионов) [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 3.32.

Таблица 3.18 – Влияние концентрации аммиака на скорость растворения золота при $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[\text{NH}_3], \text{ M}$	0.12	0.18	0.24	0.36	0.47	0.71	0.95
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	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 3.32). Из этого рисунка следует, что при концентрациях аммиака ниже 0.4 М 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 3.32 концентрация аммиака равная 0.5 М является достаточной для эффективного растворения золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации различных реагентов проводились при этой концентрации аммиака.

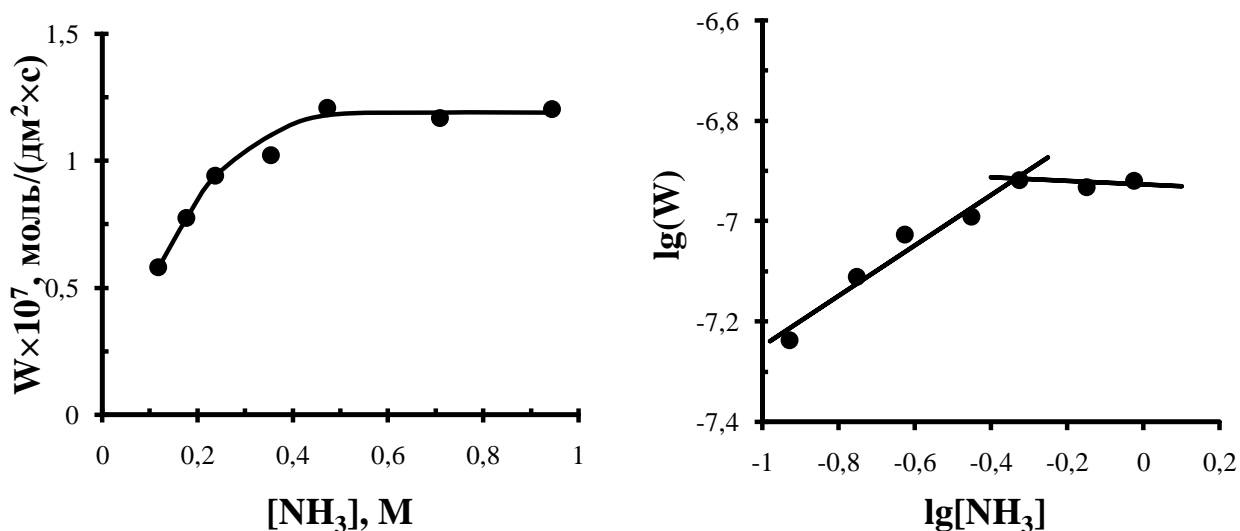


Рисунок 3.32 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от концентрации аммиака в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.18)

3.3.3 Исследована *зависимость скорости растворения золота от концентрации окислителя* (ионов Cu^{2+}) при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов в равных молярных концентрациях.

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 ухудшению воспроизводимости значений скорости растворения золота. По этой причине 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 3.33.

Таблица 3.19 – Влияние концентрации окислителя на скорость растворения золота при $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[\text{Cu}^{2+}]$, M	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05
$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·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 Cu(II) .

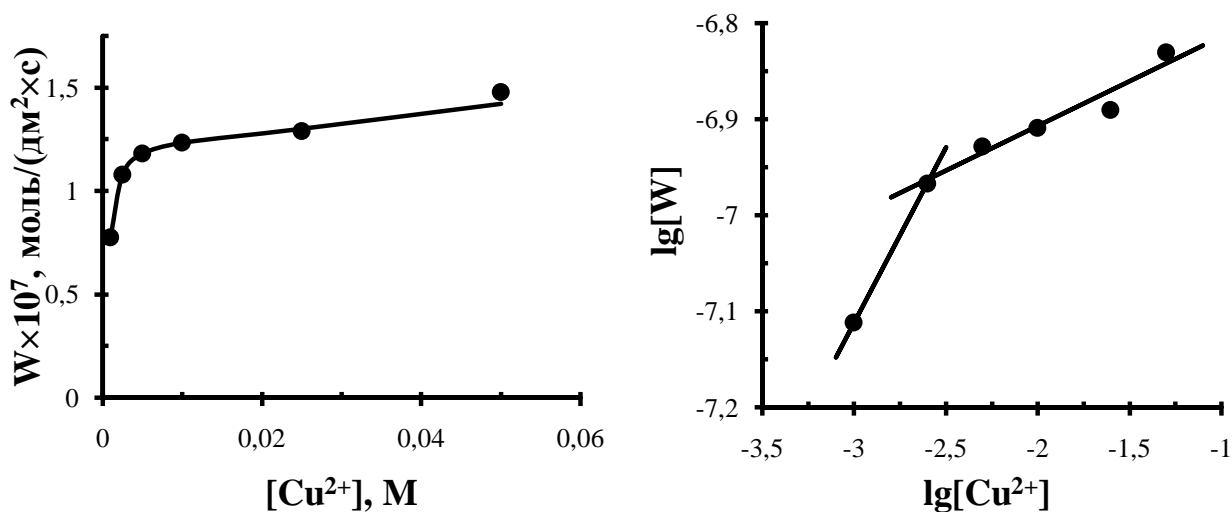


Рисунок 3.33– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от концентрации окислителя в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.19)

Из рисунка 3.33 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 3.33 концентрация Cu^{2+} равная 0.01 М является достаточной для эффективного окисления золота, поэтому последующие опыты по исследованию зависимости скорости растворения золота от концентрации лигандов проводились при этой концентрации Cu^{2+} .

3.3.4 Исследовано влияние *совместного присутствия тиосульфат- и тиоцианат-ионов* на скорость растворения золота (рисунок 3.34). Зависимость скорости растворения золота от состава присутствующих лигандообразующих веществ изучали в одинаковых условиях (см. подписи под рисунком 3.34). Экспериментально определена зависимость скорости растворения от природы лигандообразующего реагента (рисунок 3.34а), в присутствии только тиосульфат-ионов (1) и в присутствии только тиоцианат-ионов (2).

Путем сложения двух зависимостей «Q – t», приведенных на рисунке 3.34а, рассчитана ожидаемая скорость растворения золота при совместном присутствии лигандообразующих веществ, но в отсутствие их взаимного влияния на скорость растворения (отрезок 1 на рисунке 3.34б). Экспериментально обнаруженная зависимость 2, представленная на том же рисунке 3.34б, показывает скорость растворения золота при совместном присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов.

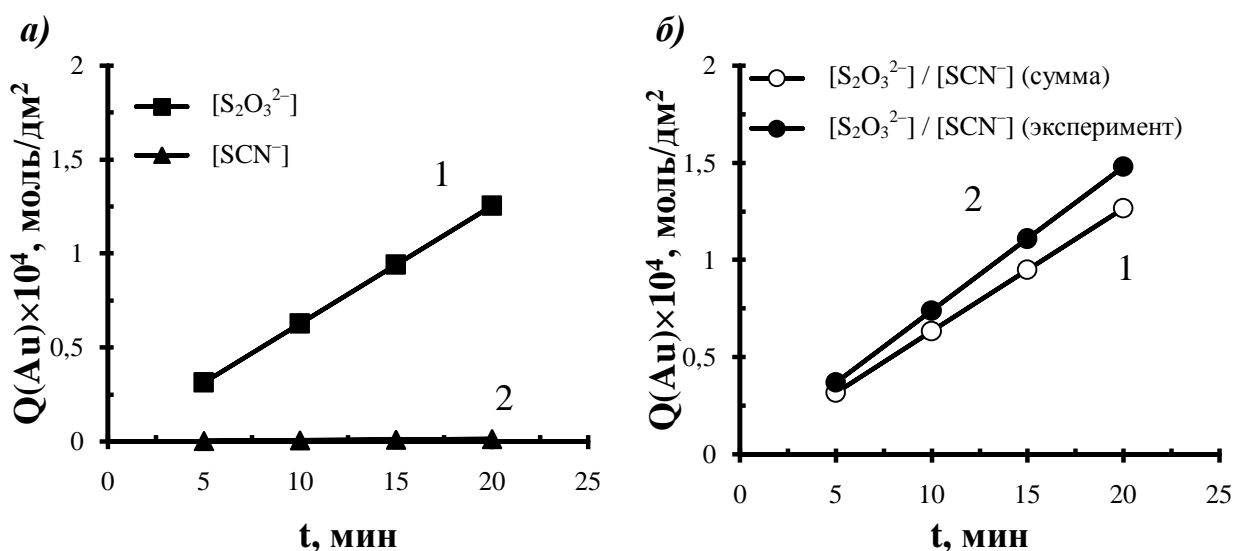


Рисунок 3.34– Влияние природы лигандообразующих веществ при их раздельном и совместном присутствии на кинетические зависимости (Q–t) растворения золота $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{SCN}^-] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

Из рисунка 3.34б 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. Скорость растворения, соответствующая отрезку 2 (определена экспериментально и равна 1.23×10^{-7} моль/(дм²·с)) примерно в 1.2 раз выше скорости, соответствующей отрезку 1 (1.06×10^{-6} моль/(дм²·с)). Наблюдаемая разность между этими значениями скорости растворения золота (отрезки 1 и 2) превышает величину относительной ошибки измерения W . Увеличение

скорости растворения золота может быть объяснено образованием гетеролигандных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с соответствующими гомолигандными комплексами.

Проведена оценка более высокой прочности гетеролигандных комплексов золота с $S_2O_3^{2-}$ и SCN^- по сравнению с соответствующими гомолигандными по их влиянию на величину электродного потенциала золота. Методика описана в разделе 3.1.1.4. Получены следующие значения электродного потенциала: -0.077 В в 0.25 М растворе $S_2O_3^{2-}$, 0.004 В в 0.25 М растворе SCN^- и -0.093 В в растворе с концентрацией каждого из этих лигандов по 0.125 моль/л. Видно, что при одновременном присутствии в растворе двух видов лигандов электродный потенциал золота ниже, чем наиболее низкий из потенциалов, соответствующих растворам только с одним из видов лигандов. Полученный результат может быть подтверждением более высокой прочности гетеролигандных комплексов золота в рассматриваемых случаях.

3.3.5 С целью выяснения деталей макромеханизма определен *режим процесса растворения золота* при одновременном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов с окислителем катионами Cu^{2+} . Для выявления режима процесса растворения проведен комплексный анализ влияния температуры и частоты вращения золотого диска на скорость растворения.

Зависимость скорости растворения от температуры исследована в интервале $15 - 30^\circ C$ (таблица 3.20 и рисунок 3.35).

Таблица 3.20 – Влияние температуры на скорость растворения золота при $[S_2O_3^{2-}] = 0.25$ М; $[SCN^-] = 0.25$ М; $[Cu^{2+}] = 0.01$ М; $[NH_3] = 0.5$ М; $n = 10$ с $^{-1}$

Т, К	288	293	298	303
$W \times 10^7$, моль/(дм$^2 \cdot$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 $\ln(W) - 1/T$.

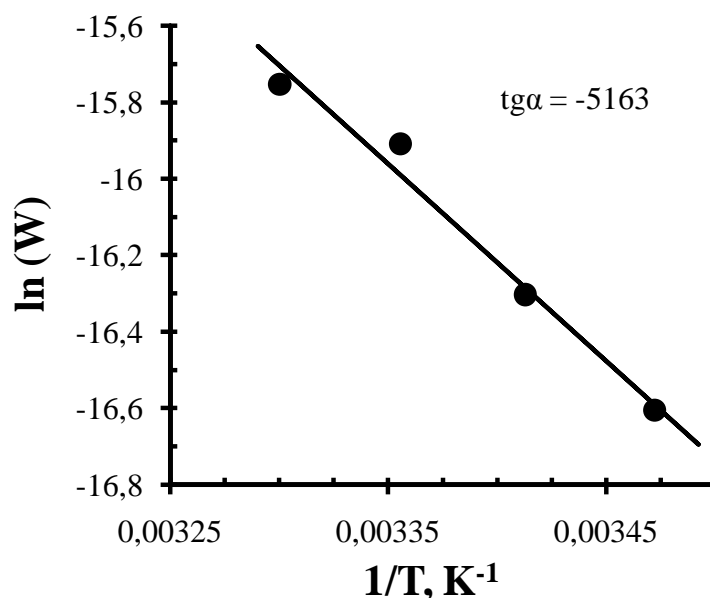


Рисунок 3.35– Зависимость логарифма скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от обратной температуры процесса (таблица 3.20)

Исходя из зависимости скорости растворения золота от температуры в координатах $\ln(W) - 1/T$ (рисунок 3.35) рассчитана экспериментальная энергия активации, которая составляет 42.9 ± 1.3 кДж/моль. Эта величина типична для кинетических режимов [4].

Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота оценивали в диапазоне $1.6 - 25$ с⁻¹ (таблица 3.21 и рисунок 3.36).

Таблица 3.21 – Влияние частоты вращения диска на скорость растворения золота при $[S_2O_3^{2-}] = 0.25$ М; $[SCN^-] = 0.25$ М; $[Cu^{2+}] = 0.01$ М; $[NH_3] = 0.5$ М; $T = 298$ К

n, c^{-1}	1.6	4	10	25
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	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 3.36). Из зависимости на этом рисунке следует, что порядок скорости растворения по частоте вращения диска равен 0.13. Поскольку в этих условиях на поверхности золота отсутствуют промежуточные твердые продукты взаимодействия и, следовательно, исключается внутридиффузионное

торможение, то можно заключить, что близкий к нулевому порядок по n свидетельствует о кинетическом режиме протекания процесса [4].

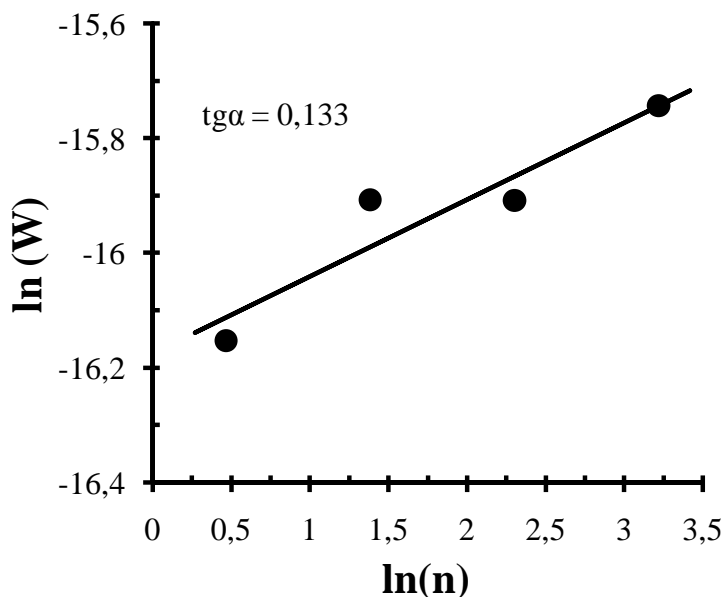


Рисунок 3.36– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от частоты вращения диска (таблица 3.21)

Таким образом, 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 3.37).

Таблица 3.22 – Влияние концентрации тиоцианат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиосульфат-ионов; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{NH}_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[\text{SCN}^-], \text{ M}$	0.0	0.1	0.25	0.5
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	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.

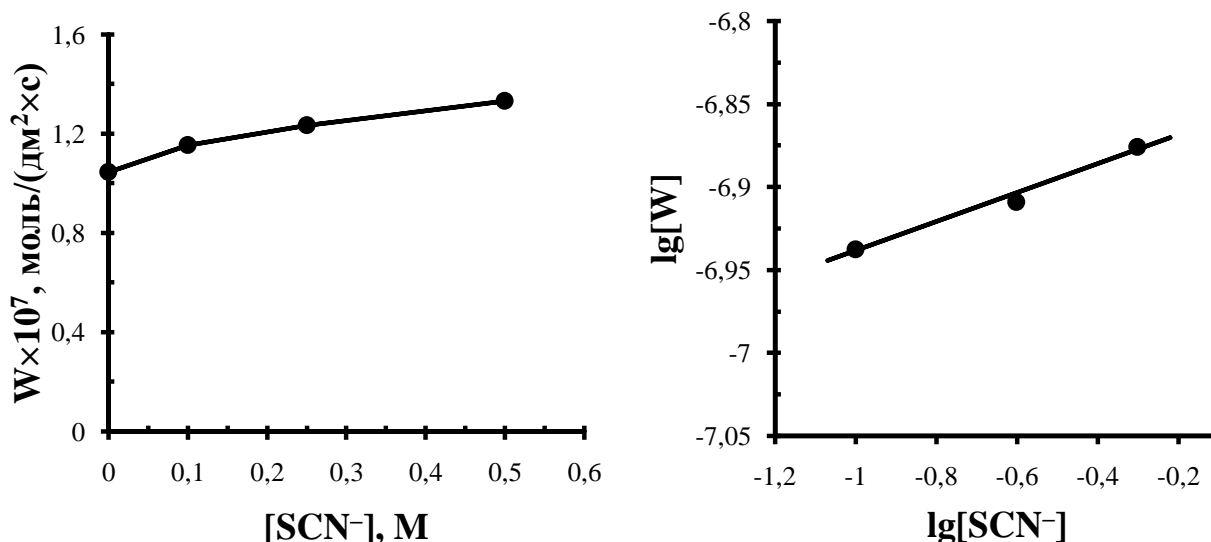


Рисунок 3.37– Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиоцианат-ионов при фиксированной концентрации тиосульфат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.22)

Из рисунка 3.37 видно, что в присутствии 0.25 М тиосульфат-ионов и в отсутствие тиоцианат-ионов (первая точка на графике) скорость растворения золота достаточно высока. Добавление в раствор тиоцианат-ионов приводит к непрерывному, но слабому росту скорости растворения. Порядок скорости по концентрации тиоцианат-ионов равен 0.1.

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 3.38).

Таблица 3.23 – Влияние концентрации тиосульфат-ионов на скорость растворения золота при постоянной концентрации тиоцианат-ионов; [SCN⁻] = 0.25 М; [Cu²⁺] = 0.01 М; [NH₃] = 0.5 М; T = 298 К; n = 10 с⁻¹

[S ₂ O ₃ ²⁻], М	0.0	0.1	0.2	0.35	0.5
W × 10 ⁷ , моль/(дм ² ·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.

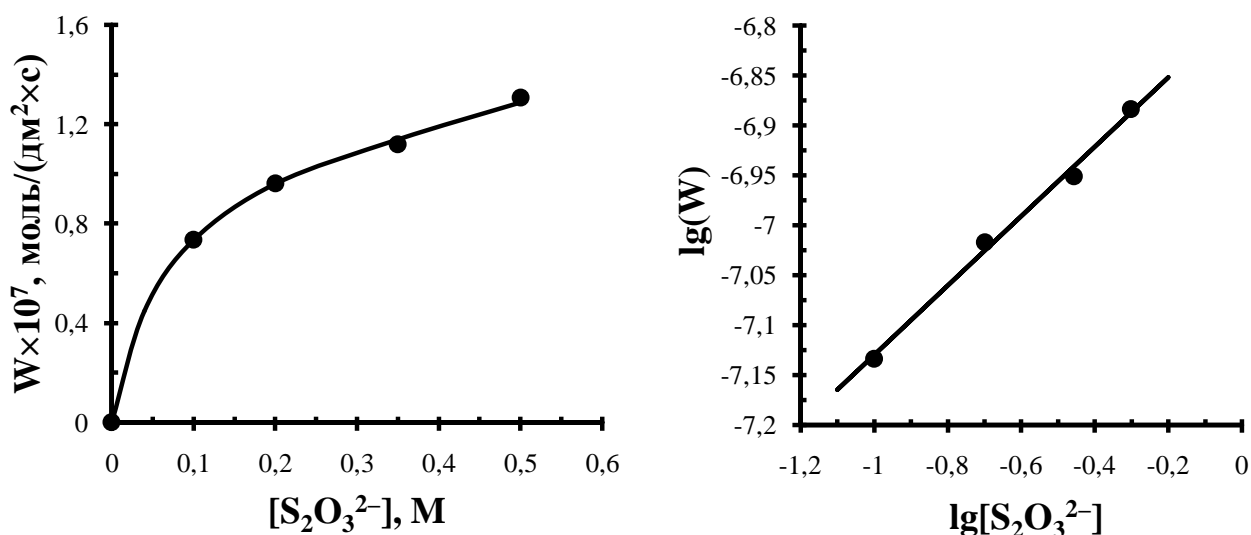


Рисунок 3.38– Зависимость скорости растворения золота от концентрации тиосульфат-ионов при фиксированной концентрации тиоцианат-ионов в натуральных и логарифмических координатах (таблица 3.23)

Из рисунка 3.38 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.

3.3.8 С целью более подробного изучения ранее обнаруженного эффекта синергетического увеличения скорости растворения золота при одновременном присутствии тиосульфат и тиоцианат-ионов (рисунок 3.34) проведено исследование *зависимости скорости растворения золота 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 (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 представлена в таблице 3.24 и на рисунке 3.39.

Таблица 3.24 – Зависимость скорости растворения золота от молярного соотношения тиосульфат- и тиоцианат-ионов при их постоянной суммарной концентрации; $[S_2O_3^{2-}] + [SCN^-] = 0.5 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[S_2O_3^{2-}], \text{ M}$	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.5
$[SCN^-], \text{ M}$	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.0
$W \times 10^7, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$	0.00	0.87	1.14	1.23	1.18	1.29	1.31	1.45

По приведенным в таблице 3.24 результатам построен график зависимости скорости растворения золота от молярного соотношения тиосульфат- и тиоцианат-ионов в изомолярном растворе (рисунок 3.39). Из этого рисунка 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.

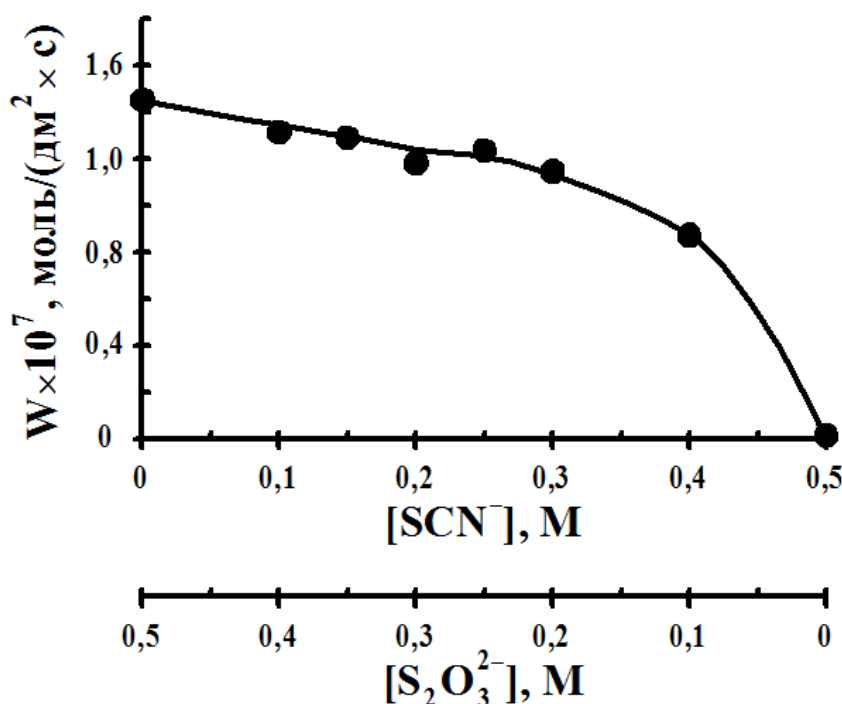


Рисунок 3.39 – Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (таблица 3.24)

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 3.40 проиллюстрирован такой теоретически возможный характер изомолярных кривых, который зависит лишь от порядков скорости реакции растворения по концентрации лигандообразующих веществ. 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 3.40а. Для значений порядка по концентрации лигандообразующих реагентов менее единицы изомолярная кривая будет выпуклой (рисунок 3.40б), и значения скорости растворения

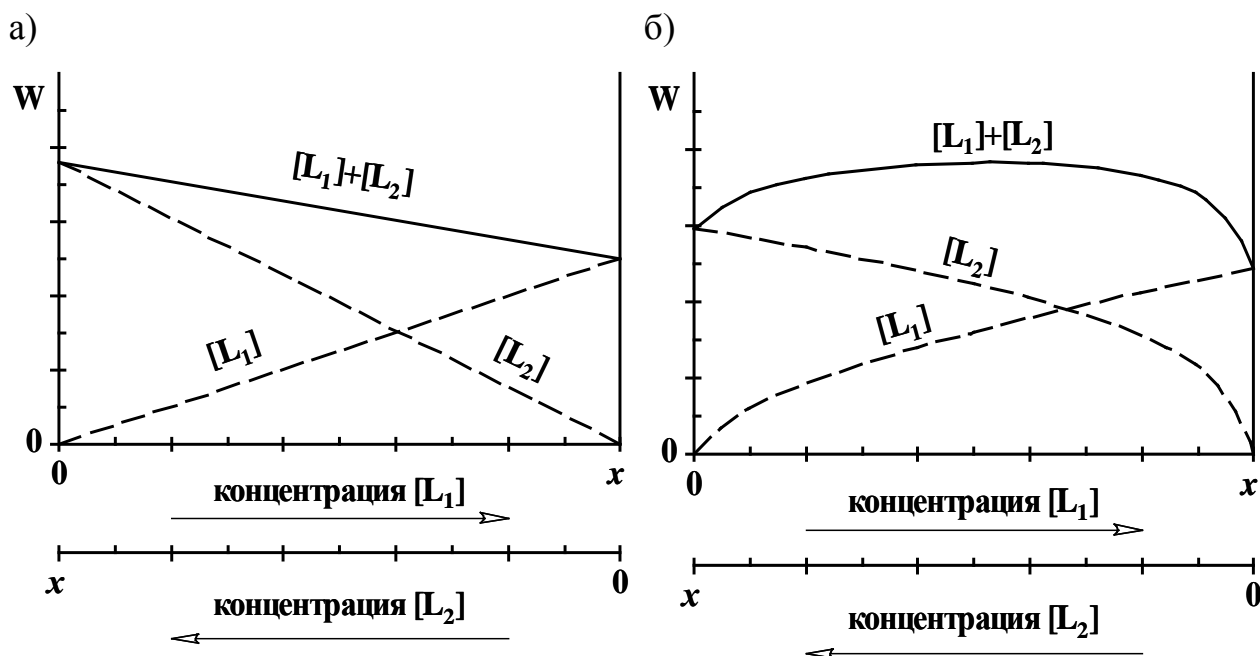


Рисунок 3.40– Зависимость характера изомолярной кривой от порядка скорости реакции растворения по концентрациям лигандообразующих реагентов при отсутствии взаимного влияния между этими реагентами

а) первый порядок; б) порядки ниже первого

смешаннолигандными составами находятся выше прямой соединяющей крайние точки графика.

На рисунке 3.39 выпуклый характер зависимости скорости растворения золота от молярного соотношения тиосульфат- и тиоцианат-ионов в изомолярной выражен слабо. Он может быть объяснен величинами порядков скорости реакции по концентрации лигандообразующих реагентов, которые меньше единицы (рисунки 3.37 и 3.38). Однако, ранее нами показано, что растворение золота при одновременном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов сопровождается синергетическим эффектом (рисунок 3.34). Увеличение скорости растворения золота при совместном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов невелико (кратно 1.2), но оно придает крутизну получаемой зависимости, делая ее более выраженной. Таким образом, характер изомолярной кривой обусловлен как значениями порядков скорости реакции по концентрации лигандообразующих реагентов, так и взаимным влиянием этих соединений на скорость процесса растворения (синергетическим эффектом).

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:

$$W = k_1[S_2O_3^{2-}]^h + k_2[SCN^-]^m + k_3[S_2O_3^{2-}]^q[SCN^-]^r \quad (3.35)$$

где k_1 , k_2 – коэффициенты скорости реакции образования гомолигандных комплексов золота; k_3 – коэффициент скорости реакции образования гетеролигандного комплекса золота. Подобная модель способна адекватно описывать только процессы растворения золота, в которых скорость

растворения определяется химическими этапами взаимодействия. Значения коэффициентов 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:

$$W = 2.05 \times 10^{-7} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{0.49} + 5.29 \times 10^{-7} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{0.64} [\text{SCN}^-]^{1.95} \quad (3.36)$$

Из выражения математической модели 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 коэффциента скорости образования монолигандных тиоцианатных комплексов реакции (k_2), величина которого ниже погрешности расчета (т.е. $k_2 = 0$).

С целью проверки степени адекватности полученной математической модели на рисунке 3.41 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 (3.35)). Экспериментальные значения скорости растворения золота отмечены знаками (●); скорость растворения, рассчитанная согласно математической модели, обозначена линией (—).

Из рисунка 3.41 очевидно, что чисто визуальное сравнение значений скорости реального процесса растворения золота тиосульфато-тиоцианатными составами со значениями скорости растворения золота, получен-

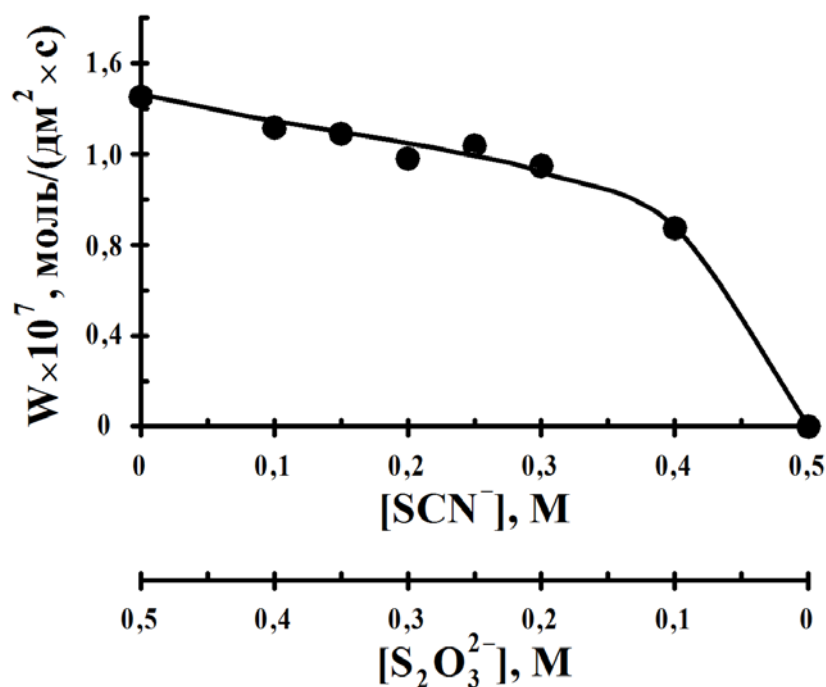


Рисунок 3.41– Зависимость скорости растворения золота в присутствии тиосульфат-ионов и тиоцианат-ионов от их молярного соотношения (●) – экспериментальные точки (таблица 3.24); (—) – математическая модель (уравнение (3.36))

ных 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) [120-122].

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:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_i - W_{\text{ср}})^2}{(N - 1)} \quad (3.37)$$

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 3.25.

Таблица 3.25 – Расчет дисперсии воспроизводимости скорости растворения золота при $[S_2O_3^{2-}] = 0.25 \text{ M}$; $[SCN^-] = 0.25 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

№ опыта	$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)	$ (W - W_{\text{ср}}) \times 10^7 $, моль/(дм ² ·с)	$(W - W_{\text{ср}})^2 \times 10^{16}$
1	1.23	0.06	0.38
2	1.06	-0.12	1.35
3	1.21	0.04	0.14
4	1.19	0.02	0.03
$W_{\text{ср}}$	1.17	Сумма	1.90

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

$$S_{\text{воспр}}^2 = 1.90 \cdot 10^{-16} / (4 - 1) = 6.33 \cdot 10^{-17}$$

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

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i,\text{расч}} - W_{i,\text{эксп}})^2}{(N - f - 1)} \quad (3.38)$$

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.

Таблица 3.26 – Расчет дисперсии адекватности модели при $[Cu^{2+}] = 0.01 \text{ M}$; $[NH_3] = 0.5 \text{ M}$; $T = 298 \text{ K}$; $n = 10 \text{ c}^{-1}$

$[S_2O_3^{2-}], \text{ M}$	$[SCN^-], \text{ M}$	$W_{\text{расч}} \times 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$W_{\text{эксп}} \times 10^7,$ моль/(дм ² ·с)	$ (W_{\text{расч}} - W_{\text{эксп}}) \times 10^7 ,$ моль/(дм ² ·с)	$(W_{\text{расч}} - W_{\text{эксп}})^2 \times 10^{17}$
0.0	0.5	0.00	0.00	0.00	0.00
0.1	0.4	0.88	0.87	0.00	0.00
0.2	0.3	1.12	1.14	-0.02	0.45
0.25	0.25	1.19	1.23	-0.04	1.56
0.3	0.2	1.25	1.18	0.07	4.94
0.35	0.15	1.30	1.29	0.01	0.15
0.4	0.1	1.35	1.31	0.03	1.16
0.5	0.0	1.47	1.45	0.02	0.34
Сумма					8.59

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:

$$F_{\text{расч}} = S_1^2 / S_2^2 \quad (3.39)$$

где $S_1^2 \geq S_2^2$.

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

$$F_{\text{расч}} = S_{\text{воспр}}^2 / S_{\text{ад}}^2 = 6.33 \cdot 10^{-17} / 1.43 \cdot 10^{-17} = 4.42 \quad (3.40)$$

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

Математическая модель (несмотря на то, что она отражает зависимость скорости растворения золота в ограниченном интервале концентраций реагентов) позволяет оценить степень вовлеченности гетеролигандных комплексов в процесс растворения золота. Величина коэффициента скорости образования гетеролигандных комплексов ($k_3 = 5.29 \times 10^{-7}$), представленная в модели (уравнение (3.36)), более чем в два раза превышает значение коэффициентов скорости образования гомолигандных комплексов (наибольший из которых равен $k_1 = 2.05 \times 10^{-7}$), т.е. растворение золота во многом происходит за счет образования его гетеролигандных комплексов.

3.4 Обобщенная характеристика изученных процессов растворения золота

3.4.1 Общие закономерности кинетики процессов растворения золота при использовании составов, содержащих два вида лигандов

В результате изучения кинетики растворения золота в водных средах следующего состава: тиомочевина – тиосульфат натрия – комплекс ионов железа(III) с этилендиаминтетраацетатом ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{FeЭДТА}^-$); тиомочевина – тиоцианат калия – катионы железа(III) ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - \text{SCN}^- - \text{Fe}^{3+}$); и тиосульфат натрия – тиоцианат калия – аммиачный комплекс меди(II) ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{SCN}^- - [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) выявлены общие черты протекания этих процессов.

Исследование кинетики растворения золота показало, что для всех этих составов наблюдается синергетическое увеличение скорости в присутствии двух типов лигандообразующих соединений, в результате которого скорость перехода металла в раствор превышает ожидаемое значение. Величины синергетического эффекта для каждого состава индивидуальны, обусловлены главным образом природой лигандообразующих веществ, и могут существенно различаться.

3.4.1.1 Синергетический эффект при растворении золота, вызванный одновременным присутствием двух типов лигандообразующих веществ,

наиболее ярко выражен при использовании состава $SC(NH_2)_2 - S_2O_3^{2-} - FeЭДТА^-$. В этом случае наблюдается более чем 30-кратное ускорение в сравнении с ожидаемым. Наблюдаемое синергетическое ускорение может быть объяснено только влиянием образования гетеролигандных тиомочевино–тиосульфатных комплексов золота, которые обладают более высокой прочностью в сравнении с гомолигандными (тиомочевинными или тиосульфатными).

Растворение золота в присутствии $SC(NH_2)_2 - S_2O_3^{2-} - FeЭДТА^-$ протекает в диффузионном режиме. При этом лимитирующей стадией является отвод продуктов взаимодействия (гетеролигандных комплексов золота) от металла в объем раствора. Увеличение скорости растворения золота в этом случае объясняется образованием более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными), что приводит к большей степени протекания реакции окисления и росту концентрации продуктов у поверхности. В результате наблюдается рост скорости диффузии металла в раствор.

3.4.1.2 Растворение золота в присутствии составов, в которых одновременно имеются тиомочевина и тиоцианат-ионы ($SC(NH_2)_2 - SCN^- - Fe^{3+}$), характеризуются более слабо выраженным синергетическим эффектом. Наблюдающееся увеличение скорости растворения (благодаря синергетическому эффекту) составляет немногим более 1.2. Растворение золота в присутствии состава $SC(NH_2)_2 - SCN^- - Fe^{3+}$ протекает в диффузионном режиме с лимитирующей стадией – отводом продуктов взаимодействия (гетеролигандных комплексов золота) от металла в объем раствора. Образование более прочных гетеролигандных комплексов золота (по сравнению с гомолигандными) и большая степень протекания реакции окисления приводит к росту концентрации продуктов у поверхности и, следовательно, росту скорости диффузии металла в раствор (так же как и для предыдущего состава $SC(NH_2)_2 - S_2O_3^{2-} - FeЭДТА^-$).

3.4.1.3 Растворение золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов ($S_2O_3^{2-} - SCN^- - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$) также как и в случае с двумя предыдущими составами характеризуется увеличением скорости, вызванным синергетическим эффектом. Наблюдаемая кратность увеличения скорости растворения достигает 1.2. Показано, что растворение золота в присутствии состава $S_2O_3^{2-} - SCN^- - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ протекает в кинетическом режиме. При одновременном присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов в процессе растворения золота, вероятно, имеет место изменение в механизме химического взаимодействия по сравнению с процессами, протекающими в присутствии только одного вида из этих лигандов. На такое отличие указывает меньшее значение экспериментальной энергии активации: для состава $S_2O_3^{2-} - SCN^- - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ нами получено $E_{акт} = 42.9 \pm 1.3$ кДж/моль, а для состава $S_2O_3^{2-} - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ она равна $E_{акт} = 60.0$ кДж/моль по данным [50] (или $E_{акт} = 78.6$ кДж/моль по данным [51]).

3.4.2 Перспективы практического применения и возможные области использования полученных результатов для извлечения золота из различных материалов

Ускорение процесса растворения золота в исследованных составах ($SC(NH_2)_2 - S_2O_3^{2-} - FeЭДТА^-$, $SC(NH_2)_2 - SCN^- - Fe^{3+}$ и $S_2O_3^{2-} - SCN^- - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$) позволяет рекомендовать их для практического применения. Выявленное увеличение скорости растворения золота благодаря синергетическому влиянию лигандов является важнейшим эффектом от добавления второго лигандообразующего реагента и главной отличительной чертой, дающей преимущество смешаннолигандного состава по сравнению с использованием этих же лигандообразующих веществ по-отдельности. Наряду с этим, главным для практического применения фактором, необходимо учитывать и другие важные для технологии факторы: абсолютная величина скорости растворения золота, селективность процесса растворения металла, стоимость и токсичность используемых реагентов, возможность их регенерации и др.

3.4.2.1 Среди изученных смешанных составов для практического применения наиболее перспективным является $SC(NH_2)_2 - S_2O_3^{2-} - FeЭДТА^-$. Растворение золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов характеризуется значительным синергетическим эффектом, скорость растворения металла возрастает более чем в 30 раз и достигает величины сравнимой со скоростью растворения золота цианидными растворами ($\approx 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹). Увеличение скорости растворения золота, вызванное присутствием второго лигандообразующего реагента, проявляется при любом соотношении концентраций этих лигандообразующих веществ и достигает максимума при их соотношении 1:1 (раздел 3.1.1.8).

Другим фактором, который повышает интерес к данному составу, является технико-экономическая характеристика применяемых веществ – все используемые реагенты относятся к крупнотоннажным дешевым продуктам химического производства. Важнейшим достоинством используемых реагентов является то, что их токсичность значительно ниже, чем у цианидов.

Для технологии важна способность окислителя $FeЭДТА^-$ регенерироваться кислородом воздуха в процессе растворения золота.

3.4.2.2 Видны перспективы практического использования состава $SC(NH_2)_2 - SCN^- - Fe^{3+}$ для процессов растворения золота. Однозначно положительным является тот фактор, что используемые в этом случае реагенты относятся к крупнотоннажным дешевым продуктам химического производства и обладают значительно более низкой токсичностью, чем цианиды. Процесс растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов сопровождается синергетическим увеличением скорости растворения. Однако, величина его невелика – 1.2. Этот эффект проявляется только при использовании явного избытка концентрации тиоцианат-ионов над концентрацией тиомочевины (раздел 3.2.1.2).

Абсолютная величина скорости процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиоцианат-ионов выше, чем при цианировании ($\approx 10^{-6} - 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ против $\approx 10^{-7}$ моль·дм⁻²·с⁻¹ для цианирования), что

является несомненным плюсом этого смешаннолигандного состава. При реализации технологии извлечения золота следует учитывать повышенную коррозионную активность тиоцианат-ионов в отношении оборудования из нержавеющей стали [130].

Растворение золота с использованием названных соединений осуществляется в кислой среде, что для большинства типов сырья является недостатком, поскольку это приводит к побочному расходованию кислоты на посторонние процессы. Но если растворение золота происходит из сырья, которое предварительно подвергалось кислотной обработке, использование кислой среды превращается в достоинство, т.к. исчезает необходимость в удалении остаточной кислоты.

Таким образом, состав $SC(NH_2)_2 - SCN^- - Fe^{3+}$ можно рекомендовать для практического применения при выполнении ограничивающих условий: концентрация тиоцианат-ионов в растворе должна быть значительно выше концентрации тиомочевины (т.е. количество тиомочевины в растворе невелико и оно необходимо, главным образом, для активации тиоцианатного растворения золота); требуется предусмотреть специальные меры для защиты оборудования от коррозии.

3.4.2.3 Процесс растворения золота составом $S_2O_3^{2-} - SCN^- - [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ обладает менее выраженными достоинствами, чем два рассмотренных выше, что не благоприятствует для его практического применения. Величина синергетического эффекта в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов достигает всего 1.2. Использование в качестве одного из лигандообразующих компонентов тиоцианат-ионов потребует проведение специальных мер по защите от коррозии оборудования из нержавеющей стали.

Достоинством этого состава является фактор, который имел место и в двух других рассмотренных ранее смешаннолигандных составах, что, «используемые реагенты относятся к крупнотоннажным дешевым продуктам химического производства и обладают значительно более низкой токсичностью, чем цианиды».

Заключение и выводы

Исследована кинетика гетерофазного окислительного растворения золота смешаннолигандными составами: в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и комплексов FeЭДТА^- в качестве окислителя; в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и катионов Fe^{3+} в качестве окислителя; а также в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов с комплексами $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в качестве окислителя.

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.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Окислительное растворение золота водными растворами, содержащими одновременно два вида лигандов – тиомочевины и тиосульфат-ионов, тиомочевины и тиоцианат-ионов, а также тиосульфат- и тиоцианат-ионов, протекает с образованием гетеролигандных комплексов $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2(\text{SCN})]$ и $[\text{Au}(\text{SCN})(\text{S}_2\text{O}_3)]^{2-}$ соответственно.

2. Образование гетеролигандных комплексов золота, обладающих более высокой прочностью по сравнению с соответствующими гомолигандными, приводит к синергетическому ускорению процессов его растворения в этих составах.

3. Растворение золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов при окислении ионами FeЭДТА^- , а также тиомочевины и тиоцианат-ионов в присутствии окислителя - Fe^{3+} , протекает в диффузионном режиме ($E_{\text{акт}}$ составляет 28.1 ± 1.3 и 21.6 ± 1.1 кДж/моль соответственно); эти процессы лимитирует диффузия продуктов реакции в объем раствора. На поверхности металла в обоих составах образуются пленки промежуточных

твердых продуктов взаимодействия, содержащие соединения золота с двумя типами лигандов.

4. Показана эффективность регенерации окислителя - FeЭДТА^- кислородом воздуха в ходе процесса растворения золота в присутствии тиомочевины и тиосульфат-ионов.

5. Окислительное растворение золота в присутствии тиосульфат- и тиоцианат-ионов и окислителя $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ протекает в кинетическом режиме ($E_{\text{акт}} = 42.9 \pm 1.3$ кДж/моль) со слабым синергетическим ускорением, что объясняется кинетическими затруднениями рассматриваемого взаимодействия. Промежуточные твердые продукты на поверхности золота при его взаимодействии с данным составом не образуются.

6. Выявленные кинетические закономерности исследованных процессов могут быть использованы для оптимизации существующих и разработки перспективных технологий гидрохимического извлечения золота из золотосодержащего сырья.

Список использованных источников

- 1 Аксельруд Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. М.: Химия, 1977. 272 с.
- 2 Вигдорчик Е.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Е.М. Вигдорчик, А.Б. Шейнин. Л.: Химия, 1971. 248 с.
- 3 Плесков Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. М.: Наука, 1972. 344 с.
- 4 Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. М.: Интернет Инжиниринг, 2003. 464 с.
- 5 Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- 6 Каковский И.А. Кинетика процессов растворения / И.А. Каковский, Ю.М. Поташников. М.: Metallurgy, 1975. 224 с.
- 7 Каковский И.А. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов / И.А. Каковский, С.С. Набойченко. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.
- 8 Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 264 с.
- 9 Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. М.: Metallurgizdat, 1963. 432с.
- 10 Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. М.: Наука, 1973. 264 с.
- 11 Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
- 12 Минеев Г.Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г.Г. Минеев, А.Ф. Панченко. М.: Metallurgy, 1994. 241 с.
- 13 Плаксин И.Н. Metallurgy благородных металлов. М.: Metallurgizdat, 1958. 367 с.
- 14 Зырянов М.Н. Хлоридная metallurgy золота / М.Н. Зырянов, С.Б. Леонов. М.: СП Интернет Инжиниринг, 1997. 288 с.
- 15 Чугаев Л.В. Metallurgy благородных металлов / Л.В. Чугаев, И.Н. Масленицкий, В.Ф. Борбат. М.: Metallurgy, 1987. 432 с.

16 Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? G. Hilson, A.J. Monhemius // *J. Clean. Production*. 2006. V. 14. P. 1158–1167.

17 Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. M.G. Aylmore // *Developments in Mineral Processing*. 2005. V. 15. P. 501–539.

18 Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. G. Senanayake // *Minerals Engineering*. 2004. V. 17. P. 785–801.

19 The generation of thiosalts in mills processing complex sulphide ores. E. Rolia, K.G. Tan // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1985. V. 24. N. 4. P. 293–302.

20 Direct leaching of sulfides: chemistry and applications. E. Peters // *Metallurgical transactions*. 1976. V. 7B. N. 4. P. 505–517.

21 The solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulfidebearing fluids at 25 and 90°C. J.G. Webster // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. V. 54. N. 4. P. 1009–1017.

22 Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. G.W. Luther, III // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987. V. 51. N. 12. P. 3193–3199.

23 Aspects of the interfacial electrochemistry of semiconductor pyrite (FeS_2). K.K. Mishra, K. Osseo-Asare // *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*. 1988. V. 135. P. 2502–2509.

24 A review of factors affecting gold leaching in non-ammoniacal thiosulfate solutions including degradation and in-situ generation of thiosulfate. O. Sitando, G. Senanayake, X. Dai, A.N. Nikoloski, P. Breuer // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 178. P. 151–175.

25 Dissolution of gold during pyrite oxidation reaction. M. Melashvili, C. Fleming, I. Dymov, D. Matthews, D. Dreisinger // *Minerals Engineering*. 2016. V. 87. P. 2–9.

26 The solubility of gold and silver in the system gold-silver-sulfur-oxygen-water at 25°C and 1 atm. J.G. Webster // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. V. 50. P. 1837–1845.

27 Wilkinson G. *Comprehensive coordination chemistry*. Vol 5. Pergamon Press, 1987. 1258 p.

28 A study of the gold colloid dissolution kinetics in oxygenated ammoniacal thiosulfate solutions. X.M. Zhang, G. Senanayake, M.J. Nicol // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 74. P. 243–257.

29 A surface adsorption/reaction mechanism for gold oxidation by copper(II) in ammoniacal thiosulfate solutions. G. Senanayake // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 286. P. 253–257.

30 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. G. Senanayake, X.M. Zhang // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 115–116. P. 21–29.

31 Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions. M.I. Jeffrey // *Hydrometallurgy*. 2001. V. 60. P. 7–16.

32 The treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching. E. Molleman, D. Dreisinger // *Hydrometallurgy*. 2002. V. 66. P. 1–21.

33 Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing – issues and impediments. D.M. Muir, M.G. Aylmore // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2004. V. 113. P. 2–12.

34 Solution chemistry factors for gold thiosulfate heap leaching. R.-Y. Wan, K.M. LeVier // *International Journal of Mineral Processing*. 2003. V. 72. P. 311–322.

35 Analysis of reaction kinetics, speciation and mechanism of gold leaching and thiosulfate oxidation by ammoniacal copper(II) solutions. G. Senanayake // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 75. P. 55–75.

36 Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions. P.L. Breuer, M.I. Jeffrey // *Minerals Engineering*. 2003. V. 16. P. 21–30.

37 An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part I: Alkaline solutions. S. Zhang, M.J. Nikol // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. V. 33. P. 767–775.

38 Catalytic role of ammonia in the anodic oxidation of gold in copper-free thiosulfate solutions. G. Senanayake // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 77. P. 287–293.

39 The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold. G. Senanayake // *Gold Bulletin*. 2005. V. 38. N. 4. P. 170–179.

40 SERS and electrochemical studies of the gold–electrolyte interface under thiosulfate based leaching conditions. J.Y. Baron, J. Mirza, E.A. Nicol, S.R. Smith, J.J. Leitch, Y. Choi, J. Lipkowski // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 111. N. 4. P. 390–399.

41 Elucidating the interfacial interactions of copper and ammonia with the sulfur passive layer during thiosulfate mediated gold leaching. S.R. Smith, C. Zhou, J.Y. Baron, Y. Choi, J. Lipkowski // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 210. P. 925–934.

42 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. G. Senanayake // *Hydrometallurgy*. 2012. V. 115–116. P. 1–20.

43 Kinetic model for anodic oxidation of gold in thiosulfate media based on the adsorption of MS_2O_3^- ion-pair. G. Senanayake // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 76. P. 233–238.

44 Effect of thiosulphate salts on ammoniacal thiosulphate leaching of gold. D. Feng, J.S.J. Van Deventer // *Hydrometallurgy*. 2010. V. 105. P. 120–126.

45 An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. I. Chandra, M.I. Jeffrey // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73. P. 305–312.

46 The ammine, thiosulfato, and mixed ammine/thiosulfato complexes of silver(I) and gold(I). W.N. Perera, G. Senanayake // *Inorganic Chemistry*. 2004. V. 43. P. 3048–3056.

47 The importance of controlling oxygen addition during the thiosulfate leaching of gold ores. M.I. Jeffrey, P.L. Breuer, C.K. Chu // International Journal of Mineral Processing. 2003. V. 72. P. 323–330.

48 Исследование разнолигандного аммиачно-тиосульфатного комплекса ионов меди(II). Г.А. Боос, Э.Г. Яркова, К.П. Прибылов // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 1984. Т 27. С. 6–8.

49 Gold leaching by thiosulphate solutions: a critical review on copper(II)–thiosulphate–oxygen interactions. G. Senanayake // Minerals Engineering. 2005. V. 18. P. 995–1009.

50 Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. P.L. Breuer, M.I. Jeffrey // Minerals Engineering. 2000. V. 13. N. 10–11. P. 1071–1081.

51 Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone. V.H. Ha, J. Lee, T.H. Huynh, J. Jeong, B.D. Pandey // Hydrometallurgy. 2014. V. 149. P. 118–126.

52 The oxidation of thiosulfates with copper sulfate. Application to an industrial fixing bath. J.M. González-Lara, A. Roca, M. Cruells, F. Patiño // Hydrometallurgy. 2009. V. 95. P. 8–14.

53 Using nickel as a catalyst in ammonium thiosulfate leaching for gold extraction. H. Arima, T. Fujita and W-T. Yen // Materials Transactions. 2004. V. 45. N. 2. P. 516–526.

54 Stage leaching of a complex polymetallic sulfide concentrate: Focus on the extraction of Ag and Au. B. Xu, Yo. Yang, Q. Li, T. Jiang, G. Li // Hydrometallurgy. 2016. V. 159. P. 87–94.

55 The role of heavy metal ions in gold dissolution in the ammoniacal thiosulphate system. D. Feng, J.S.J. Van Deventer // Hydrometallurgy. 2002. V. 64. P. 231–246.

56 Thermodynamic analysis of ammoniacal thiosulphate leaching of gold catalysed by Co(III)/Co(II) using E_h -pH and speciation diagrams. X. Liu, B. Xu, Y. Yang, Q. Li, T. Jiang, Y. He // Hydrometallurgy. 2018. V. 178. P. 240–249.

57 A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions. I. Chandra, M.I. Jeffrey // *Hydrometallurgy*. 2005. V. 77. P. 191–201.

58 Anaerobic thiosulfate leaching: Development of in situ gold leaching systems. J.A. Heath, M.I. Jeffrey, H.G. Zhang, J.A. Rumball // *Minerals Engineering*. 2008. V. 21. P. 424–433.

59 An electrochemical study of the effect of additives and electrolyte on the dissolution of gold in thiosulfate solutions. I. Chandra, M.I. Jeffrey // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73. P. 305–312.

60 Effect of thiourea on the rate of anodic processes at gold and graphite electrodes in thiosulfate solutions. A.G. Zelinsky, O.N. Novgorodtseva // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 109. P. 482–488.

61 Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium, or tellurium as donor atoms. S.E. Livingstone // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 1965. V. 19. P. 386–425.

62 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. V. Gaspar, A.S. Mejerovich, M.A. Meretukov, J. Schmiedl // *Hydrometallurgy*. 1994. V. 34. P. 369–381.

63 Некоторые закономерности процесса тиокарбамидного растворения золота. Д. Эрдэнэчимэг, Д. Дорж, Д. Энхтуяа // *Вестник Бурятского государственного университета*. 2010. № 3. С. 52–56.

64 Gold recovery from a sulphide bearing gold ore by percolation leaching with thiourea. L. Tremblay, G. Deschignes, E. Ghali, J. McMullen, M. Lanouette // *International Journal of Mineral Processing*. 1996. V. 48. P. 225–244.

65 Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants. J.B. Hiskey, V.P. Atluri // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1988. V. 4. P. 95–134.

66 Kinetic study of the stability of (NH₂)₂CSSC(NH₂)₂²⁺. L.G. Rio, C.G. Munkley, G. Stedman // *Journal of the Chemical Society*. 1996. V. 2. P. 159–162.

67 Research status and prospect of gold leaching in alkaline thiourea solution. S. Zheng, Y.-y. Wang, L.-y. Chai // Minerals Engineering. 2006. V. 19. P. 1301–1306.

68 Фазлуллин М.И. Кучное выщелачивание благородных металлов. М.: Издательство Академии горных наук, 2001. 647 с.

69 The redox reaction between thiourea and ferric iron and catalysis of sulphide ores. T. Zhu // Hydrometallurgy. 1992. V. 28. P. 381–397.

70 A review of gold leaching in acid thiourea solutions. J. Li, J.D. Miller // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2006 . V. 27. P. 177–214.

71 Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. J. Li, J.D. Miller // Hydrometallurgy. 2007. V. 89. P. 279–288.

72 Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. СПб.: НПО «Профессионал». 2004. 838 с.

73 Кинетика и механизм растворения золота в растворах тиокарбамида с окислителем. Л.Ф. Козин, Е.О. Бережной, А.К. Богданова // Журнал физической химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1577–1588.

74 Kinetics and mechanism of the oxidation of thiourea and N,N'-dialkylthioureas by hydrogen peroxide. M. Hoffmann, J.O. Edwards // Inorganic Chemistry. 1977. V. 16. N. 12. P. 3333–3338.

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

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

77 Leaching of gold from a Portuguese concentrate with thiourea. P.A. Farinha, M.J.N. Correia, J.R. Carvalho // Minerals Engineering. 1992. V. 5. N. 8. P. 953–959.

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

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

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

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

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

83 Растворение золота в кислотных растворах роданидов. Ю.В. Чурсанов, Е.Ю. Гамаюнова, И.А. Каковский // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1993. № 4. С. 54–58.

84 Thiocyanate solutions in gold technology. A.G. Kholmogorov, O.N. Kononova, G.L. Pashkov, Y.S. Kononov // *Hydrometallurgy*. 2002. V. 64. P. 43–48.

85 Кинетика растворения золота и серебра в водно-ацетоновых растворах тиоцианата калия. Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, С.В. Громова // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71. № 8. С. 1397–1400.

86 Кинетика окислительного растворения золота и серебра в неводных и смешанных растворах. Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, С.Л. Горцевич // *Вестник Тверского государственного технического университета*. 2012. № 20. С. 120–122.

- 87 Окисление золота гексацианоферратом (III) калия в растворах тиоцианатов. Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, С.Л. Горцевич // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2008. № 7. С. 66–71.
- 88 Electrochemistry of copper in aqueous glycine solutions. S. Aksu, F.M. Doyle // Journal of the Electrochemical Society. 2001. V. 148. P. 51–57.
- 89 Устойчивость глицинатных комплексов золота(I) в водном растворе. И.В. Миронов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 857–858.
- 90 Use of amino acids for gold dissolution. C.G. Perea, O.J. Restrepo // Hydrometallurgy. 2018. V. 177. P. 79–85.
- 91 The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. J.J. Eksteen, E.A. Oraby // Minerals Engineering. 2015. V. 70. P. 36–42.
- 92 The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon. E.A. Oraby, J.J. Eksteen // Hydrometallurgy. 2015. V. 152. P. 199–203.
- 93 The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions. E.A. Oraby, J.J. Eksteen // Hydrometallurgy. 2014. V. 150. P. 14–19.
- 94 Кинетика окисления серебра кислородом в растворах, содержащих смеси тиоцианат–тиомочевина и тиоцианат–тиосульфат. Ю.В. Чурсанов, Ю.М. Поташников, С.Л. Горцевич // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1–3.
- 95 Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов. Ю.М. Поташников, Ю.В. Чурсанов, С.Л. Горцевич // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1593–1596.
- 96 Formation and thermodynamic properties of Ag(I) complexes with $S_2O_3^{2-}$, SCN_2H_4 and SCN^- as ligands. D. Marco, A. Bellomo, A. DeRobertis // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. V. 42. N 4. P. 599–609.

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

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

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

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

101 Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. X. Yang, M.S. Moats, J.D. Miller // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 3643–3649.

102 Термодинамика взаимодействия сульфит–тиосульфатных растворов с благородными металлами. А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2010. № 3. С. 35–39.

103 Механизм и кинетика сульфит–тиосульфатного растворения золота. А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2010. № 5. С. 17–21.

104 Оценка автоклавного окисления сульфидных концентратов применительно к последующему сульфит–тиосульфатному выщелачиванию благородных металлов. А.С. Гудков, И.А. Жучков, Г.Г. Минеев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2010. № 6. С. 30–33.

105 Микрогравиметрическое исследование процесса растворения золота в щелочных сульфитно–тиокарбамидных электролитах. О.Н. Шевцова, А.Г. Зелинский, Р.Ю. Бек // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 7. С. 878–883.

106 Панченко Е.В. Лаборатория металлографии / Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример М.: Metallurgy, 1965. 440 с.

107 Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. М.: Мир, 1969. 399 с.

108 Атомно-абсорбционное определение золота в анализаторе с электротермической атомизацией и предварительным выделением соосаждением с теллуrom. Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 18–24.

109 Фотометрическое определение золота с тиокетоном Михлера и предварительным выделением соосаждением с теллуrom. Ю.А. Красильникова, Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов, В.И. Луцк // Вестник Тверского гос. университета. Серия: Химия. 2016. № 3. С. 119–125.

110 Методика выполнения измерений содержания золота, палладия в пробах минерального сырья, горных пород и технологических растворах методом электротермической атомно-абсорбционной спектromетрии на приборе «Спираль-17»: МВИ № 40-21/2005. Екатеринбург: ООО МПФ «Спектр», 2004. 16 с.

111 Применение тиокетона Михлера для определения микроколичеств некоторых металлов. А.Т. Пилипенко, О.П. Рябушко, Г.С. Мацибура // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48. № 5. С. 7–11.

112 Быков А.В. Физические методы исследования: учеб. пособие / А.В. Быков, Г.Н. Демиденко, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман. Тверь: ТГТУ, 2010. 160 с.

113 Николичев Д.Е. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: Учебно-методическое пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2013. 50 с.

114 Moulder J.F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. Perkin-Elmer Corporation, 1992. 260 p.

- 115 Бёккер. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 528 с
- 116 Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives Part II: Ferric complexes and the application to silver sulfide ore. J.L. Deutsch, D.B. Dreisinger // Hydrometallurgy. 2013. V. 137. P. 165–172.
- 117 Новый справочник химика и технолога. Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 1464 с.
- 118 Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediaminetetraacetate complex reduction potential. K. Shimizu, R. Hutcheson, M.D. Engelmann, I.F. Cheng // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007. V. 603. P. 44–50.
- 119 Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- 120 Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия, 1968. 155 с.
- 121 Хартман К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман и др. М.: Мир, 1977. 552 с.
- 122 Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. М.: МГУ им М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.
- 123 Термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. Н.Б. Егоров, Л.П. Еремин, А.М. Ларионов, В.Ф. Усов // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1374–1380.
- 124 Исследование тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. Н.Б. Егоров, Л.П. Еремин, В.Ф. Усов, А.М. Ларионов, И.П. Фитерер // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 123–128.
- 125 Formation and characterization of bithiourea zinc formate. V.Z. Vassileva, P.P. Petrova // Croatica Chemika Acta. 2005. V. 78. P. 295–299.

126 Синтез, структура и оптические свойства пленок системы CdS-ZnS, полученных из роданидов кадмия и цинка. Т.В. Самофалова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов, А.Н. Лукин // Вестник Воронежского гос. университета. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2013. № 1. С. 53–59.

127 Vibrational spectra and structures of some thiosulphate complexes. A.N. Freedman, B.P. Straughan // Spectrochimica Acta. 1971. V. 27A. P. 1455–1465.

128 Процессы комплексообразования при осаждении пленок SnS и SnS₂. Н.М. Овечкина, В.Н. Семенов, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 234–238.

129 Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.: Химия, 1988. 544 с.

130 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 473 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П.1 – Зависимость скорости растворения золотого диска от параметров проведения процесса растворения в присутствии тиомочевины, тиосульфат-ионов и окислителя – FeЭДТА⁻

№	[S ₂ O ₃ ²⁻], М	[SC(NH ₂) ₂], М	[FeЭДТА ⁻], М	рН	Т, К	п, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	W×10 ⁷ , моль/(дм ² ·с)
1	0.25	0.25	0.01	9.19	298	10	нет	0.188
2	0.25	0.25	0.01	7.13	298	10	нет	2.058
3	0.25	0.25	0.01	6.30	298	10	нет	3.640
4	0.25	0.25	0.01	4.74	298	10	нет	4.310
5	0.5	0.0	0.01	5.00	298	10	нет	0.002
6	0.4	0.1	0.01	5.00	298	10	нет	3.874
7	0.3	0.2	0.01	5.00	298	10	нет	4.211
8	0.25	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	4.074
9	0.2	0.3	0.01	5.00	298	10	нет	3.885
10	0.1	0.4	0.01	5.00	298	10	нет	2.563
11	0.0	0.5	0.01	5.00	298	10	нет	0.395
12	0.25	0.25	0.001	5.00	298	10	да	0.970
13	0.25	0.25	0.002	5.00	298	10	да	1.418
14	0.25	0.25	0.005	5.00	298	10	да	2.670
15	0.25	0.25	0.01	5.00	298	10	да	4.038
16	0.25	0.25	0.025	5.00	298	10	да	5.394
17	0.25	0.25	0.04	5.00	298	10	да	6.102
18	0.25	0.25	0.01	5.00	298	1.6	нет	1.945
19	0.25	0.25	0.01	5.00	298	4	нет	2.651
20	0.25	0.25	0.01	5.00	298	25	нет	4.935
21	0.25	0.25	0.01	5.00	288	10	нет	2.165
22	0.25	0.25	0.01	5.00	308	10	нет	4.928

Продолжение таблицы П.1

№	$[S_2O_3^{2-}]$, М	$[SC(NH_2)_2]$, М	$[FeЭДТА^-]$, М	рН	Т, К	п, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)
23	0.25	0.25	0.01	5.00	318	10	нет	6.894
24	0.25	0.0	0.01	5.00	298	10	нет	0.001
25	0.25	0.05	0.01	5.00	298	10	нет	1.704
26	0.25	0.1	0.01	5.00	298	10	нет	2.951
27	0.25	0.2	0.01	5.00	298	10	нет	3.605
28	0.25	0.3	0.01	5.00	298	10	нет	3.831
29	0.25	0.4	0.01	5.00	298	10	нет	4.251
30	0.25	0.5	0.01	5.00	298	10	нет	5.109
31	0.25	0.6	0.01	5.00	298	10	нет	6.036
32	0.0	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	0.124
33	0.05	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	1.695
34	0.1	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	2.535
35	0.2	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	3.366
36	0.3	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	4.123
37	0.4	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	3.748
38	0.5	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	4.384
39	0.6	0.25	0.01	5.00	298	10	нет	4.142

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П.2 – Зависимость скорости растворения золотого диска от параметров проведения процесса растворения в присутствии тиомочевины, тиоцианат-ионов и окислителя – катионов Fe^{3+}

№	$[SC(NH_2)_2], M$	$[SCN^-], M$	$[Fe^{3+}], M$	$[H_2SO_4], M$	T, K	n, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	$W \times 10^6, \text{ моль}/(\text{дм}^2 \cdot \text{с})$
1	0.3	0.2	0.001	0.05	298	10	да	0.003
2	0.3	0.2	0.002	0.05	298	10	да	0.152
3	0.3	0.2	0.005	0.05	298	10	да	0.609
4	0.3	0.2	0.025	0.05	298	10	да	1.902
5	0.3	0.2	0.05	0.05	298	10	да	2.207
6	0.3	0.2	0.1	0.05	298	10	да	2.694
7	0.3	0.2	0.15	0.05	298	10	да	2.522
8	0.3	0.2	0.2	0.05	298	10	да	3.001
9	0.0	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	0.137
10	0.05	0.45	0.05	0.05	298	10	нет	0.873
11	0.1	0.4	0.05	0.05	298	10	нет	1.880
12	0.2	0.3	0.05	0.05	298	10	нет	1.955
13	0.4	0.1	0.05	0.05	298	10	нет	2.145
14	0.45	0.05	0.05	0.05	298	10	нет	2.090
15	0.5	0.0	0.05	0.05	298	10	нет	3.622
16	0.325	0.0	0.05	0.05	298	10	нет	3.498
17	0.325	0.025	0.05	0.05	298	10	нет	2.670
18	0.325	0.05	0.05	0.05	298	10	нет	1.977
19	0.325	0.075	0.05	0.05	298	10	нет	2.305
20	0.325	0.1	0.05	0.05	298	10	нет	2.902
21	0.325	0.15	0.05	0.05	298	10	нет	2.573
22	0.325	0.2	0.05	0.05	298	10	нет	2.432

Продолжение таблицы П.2

№	$[\text{SC}(\text{NH}_2)_2], \text{M}$	$[\text{SCN}^-], \text{M}$	$[\text{Fe}^{3+}], \text{M}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{M}$	T, K	n, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	$W \times 10^6,$ моль/(дм ² ·с)
23	0.325	0.25	0.05	0.05	298	10	нет	2.678
24	0.325	0.4	0.05	0.05	298	10	нет	2.328
25	0.325	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	2.274
26	0.325	1	0.05	0.05	298	10	нет	2.297
27	0.05	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	0.760
28	0.1	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	1.560
29	0.125	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	1.818
30	0.15	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	2.157
31	0.5	0.5	0.05	0.05	298	10	нет	2.221
32	0.25	0.25	0.05	0.05	293	10	нет	1.421
33	0.25	0.25	0.05	0.05	298	10	нет	1.774
34	0.25	0.25	0.05	0.05	303	10	нет	1.924
35	0.25	0.25	0.05	0.05	308	10	нет	2.187
36	0.25	0.25	0.05	0.05	313	10	нет	2.597
37	0.25	0.25	0.05	0.05	298	1.6	нет	1.186
38	0.25	0.25	0.05	0.05	298	4	нет	1.348
39	0.25	0.25	0.05	0.05	298	25	нет	2.176
40	0.25	0.25	0.05	0.05	313	1.6	нет	1.912
41	0.25	0.25	0.05	0.05	313	4	нет	2.722
42	0.25	0.25	0.05	0.05	313	25	нет	2.721
43	0.4	0.1	0.05	0.05	298	10	нет	2.207

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица П.3 – Зависимость скорости растворения золотого диска от параметров проведения процесса растворения в присутствии тиосульфат-ионов, тиоцианат-ионов и окислителя – комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

№	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, М	$[\text{SCN}^-]$, М	$[\text{Cu}^{2+}]$, М	$[\text{NH}_3]$, М	Т, К	п, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)
1	0.25	0.25	0.01	0.118	298	10	нет	0.580
2	0.25	0.25	0.01	0.177	298	10	нет	0.774
3	0.25	0.25	0.01	0.237	298	10	нет	0.939
4	0.25	0.25	0.01	0.355	298	10	нет	1.020
5	0.25	0.25	0.01	0.473	298	10	нет	1.208
6	0.25	0.25	0.01	0.71	298	10	нет	1.168
7	0.25	0.25	0.01	0.946	298	10	нет	1.202
8	0.0	0.5	0.01	0.5	298	10	нет	0.000
9	0.1	0.4	0.01	0.5	298	10	нет	0.874
10	0.2	0.3	0.01	0.5	298	10	нет	1.142
11	0.25	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	1.233
12	0.3	0.2	0.01	0.5	298	10	нет	1.180
13	0.35	0.15	0.01	0.5	298	10	нет	1.288
14	0.4	0.1	0.01	0.5	298	10	нет	1.314
15	0.5	0.0	0.01	0.5	298	10	нет	1.447
16	0.25	0.25	0.01	0.5	298	1.6	нет	0.966
17	0.25	0.25	0.01	0.5	298	4	нет	1.235
18	0.25	0.25	0.01	0.5	298	25	нет	1.455
19	0.25	0.25	0.01	0.5	288	10	нет	0.614
20	0.25	0.25	0.01	0.5	293	10	нет	0.831
21	0.25	0.25	0.01	0.5	303	10	нет	1.441
22	0.25	0.25	0.001	0.5	298	10	нет	0.773

№	$[S_2O_3^{2-}]$, М	$[SCN^-]$, М	$[Cu^{2+}]$, М	$[NH_3]$, М	Т, К	п, об/с	Удаление растворенного кислорода инертным газом	$W \times 10^7$, моль/(дм ² ·с)
23	0.25	0.25	0.0025	0.5	298	10	нет	1.079
24	0.25	0.25	0.005	0.5	298	10	нет	1.179
25	0.25	0.25	0.025	0.5	298	10	нет	1.287
26	0.25	0.25	0.05	0.5	298	10	нет	1.478
27	0.0	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	0.000
28	0.1	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	0.735
29	0.2	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	0.962
30	0.35	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	1.119
31	0.5	0.25	0.01	0.5	298	10	нет	1.307
32	0.25	0.0	0.01	0.5	298	10	нет	1.046
33	0.25	0.1	0.01	0.5	298	10	нет	1.154
34	0.25	0.5	0.01	0.5	298	10	нет	1.331