

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

СЕРИЯ: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЗОЛОТА

А. И. Бусев, В. М. Иванов



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1973

Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. И. Бусев, А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков,
Ю. А. Золотов, А. В. Карякин, П. Н. Палей, С. Б. Саввин,
И. В. Танахаев, М. П. Волюнец (ученый секретарь)*

Редактор тома
«Аналитическая химия золота»

доктор химических наук
Б. И. Пещевицкий

Адрес редколлегии:
117334 Москва, Воробьевское шоссе, 47а
Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР осуществляет издание серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около 50 томов. Потребность в подобном роде издания назрела давно. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий, и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия использующихся методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем рассматриваются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических методов. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного элемента, начиная с анализа сырья, далее — типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов и сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей. Монографии содержат обширную библиографию, доведенную до последних лет; они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-

аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографий привлечены крупнейшие советские специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии аналитической химии элементов будут выходить самостоятельно по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, кобальту, бериллию, редкоземельным элементам и иттрию, никелю, технецию, прометию, астатину и францию, ниобию и танталу, протактинию, галлию, фтору, селену и теллуру, алюминию, нептунью, трансплутониевым элементам, платиновым металлам, радию, кремнию, германию, магнию; готовятся к печати монографии по аналитической химии рения, кадмия, кальция, ртути, лития, марганца, фосфора.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные наука и техника, новые отрасли промышленности ставят перед аналитическим контролем природных и промышленных объектов повышенные требования относительно чувствительности и селективности определения. Эти требования актуальны и для определения золота, особенно в высококачественных материалах полупроводниковой техники. Значение золота с каждым годом возрастает, в основном за счет использования его в качестве валютной ценности. Поэтому понятно, что в арсенале аналитиков должны быть методы, позволяющие определять золото в широком интервале концентраций с максимально возможными чувствительностью и точностью. Большое место в решении поставленной задачи отводится применению физических и физико-химических методов, а также использованию органических реагентов.

Развитие химии координационных соединений золота, особенно интенсивное за последние двадцать лет, характеризовалось накоплением большого экспериментального материала по количественным термодинамическим данным о комплексообразовании золота с неорганическими и органическими лигандами. Эти данные позволили обосновать многие существующие методы определения золота. Большой вклад в развитие аналитической химии золота внесли советские химики.

В настоящее время нет монографии по аналитической химии золота. Справочник Л. Гмелина, опубликованный в 1950 г., значительно устарел. В монографии В. Фрезениуса и Г. Яндера по аналитической химии золота (Berlin — Heidelberg — New York, Springer Verlag, 1967) приведено ограниченное число анализируемых на золото объектов. Монография В. М. Латимера «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах» (М., ИЛ, 1954) требует дополнения в связи с многочисленными работами последних лет, посвященными окислительно-восстановительным свойствам золота. В монографии Ф. Бишпа «Аналитическая химия благородных металлов» (М., «Мир», 1969), в дополнении к ней (*F. E. Beamish, J. C. Van Loon. Recent Advances in the Analytical Chemistry of the Noble Metals. Oxford. New York — Toronto — Sydney — Braunschweig, Pergamon Press,*

1972), а также в «Руководстве по химическому анализу платиновых металлов и золота» С. И. Гинзбург и соавторов (М., «Наука», 1965) аналитическая химия золота рассматривается совместно с аналитической химией других благородных металлов.

Наша задача сводилась к обобщению имеющегося материала, зачастую рассеянного по малодоступным изданиям. На основании литературных данных и собственного опыта отмечены чувствительность, селективность, надежность и перспективность методов. Авторы рассмотрели большинство имеющихся методов обнаружения, отделения и определения золота, в том числе специальные методы его определения в природных и промышленных объектах. Подробно описаны наиболее надежные и проверенные методы. Особое внимание авторы обращали на методы отделения золота или сопутствующих ионов и на методы устранения мешающего влияния сопутствующих ионов при определении золота.

Не занимаясь специальными проверочными исследованиями, в ряде случаев авторы не могли отдать предпочтение тем или иным литературным сведениям. Однако имеется расхождение в некоторых количественных данных по химии золота, взятых из разных источников. Авторы монографии, во избежание субъективизма, использовали весь экспериментальный материал. Было признано нецелесообразным приводить обширную литературу по синтезу и исследованию золотоорганических соединений, представляющих интерес в химии координационных соединений золота.

При написании монографии авторы использовали литературу, опубликованную до первой половины 1972 г. Однако аналитическая химия золота развивается столь интенсивно, что даже представленный материал нуждается в дополнении.

Авторы выражают искреннюю благодарность члену-корреспонденту АН УССР профессору А. Т. Пилипенко, кандидатам наук О. Б. Фальковой, Н. В. Шведовой, Э. Е. Раковскому, Ю. В. Яковлеву и Ю. И. Беляеву за рецензирование монографии, полезные советы и замечания. Особую благодарность авторы выражают В. К. Соколовой за подготовку рукописи к печати.

Авторы будут благодарны всем, кто сделает замечания, направленные на дальнейшее улучшение монографии.

А. И. Бусев, В. М. Иванов

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛОТА

Золото — элемент первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева; его порядковый номер 79, атомная масса 196,967 [1064, 1128, 1130, 1131, 1351]. Для золота известны изотопы с массовыми числами 183—201 (табл. 1), однако стабилен только изотоп ^{197}Au .

Масса изотопа ^{197}Au равна $197,029181 \pm 0,000120$ [172] (определена масс-спектрографическим методом); $197,028470 \pm 0,003000$ [1503] (определена по данным ядерных реакций). Атомные сечения активации ^{198}Au равны 98,0 барн, ^{199}Au 35000 барн [185]; сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{198}Au равно $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^4$ барн [175]. Некоторые константы для изотопов золота приведены в табл. 2.

В литосфере содержится (в вес. %): Au $5 \cdot 10^{-7}$, Pt $5 \cdot 10^{-7}$, Ru $5 \cdot 10^{-7}$, Ir $1 \cdot 10^{-7}$, Rh $1 \cdot 10^{-7}$, Pd $1 \cdot 10^{-6}$, Os $5 \cdot 10^{-6}$, Ag $1 \cdot 10^{-5}$. [61]. В химически чистом виде золото встречается редко. Самородное золото содержит 4—15 % Ag. Разновидности золота — медистое золото (купроаурит), содержит до 20 % Cu; порпецит — палладистое золото, содержит 5—11 % Pd и до 4 % Ag; висмутистое золото (бисмутоаурит), содержит до 4 % Bi; электрум (Au, Ag) содержит 15—50 % Ag и небольшие количества Cu, Fe. Известны минералы золота ауростибит (AuSb_2), петцит ($\text{Ag, Au}_2\text{Te}$), калаверит AuTe_2 , креннерит AuTe_2 , сильванит AuAgTe_4 , нагиагит $\text{Pb}_2\text{Au}(\text{Te, Sb})_4\text{S}_{5-8}$ [61], кюстелит (20—28 % Au), мольдонит (64,5 % Au); золотые амальгамы (34,2—41,6 % Au); иридиевое золото (62,1 % Au); ауросмирид (19,3 % Au) [433]. Содержание золота в минералах других элементов колеблется в широких пределах: теллуристом серебре AgTe_2 — 0,1 % Au; колорадините HgTe (3,5—7,7 % Au) [203]; самородном серебре и серебряных амальгамах — 0,8 % Au [433]; галените — 0,003 % Au; сфалерите 0,002 % Au [56]. Сведения о геохимии золота приведены в работах [86, 203, 354, 434, 642, 692]. Золото в рудах встречается в виде

Таблица 1

Радиоактивные изотопы золота [9, 528]

Массовое число	Тип распада	Период полураспада
183—187	ЭЗ, β^+ , $\alpha \sim 0,01\%$	4,3 мин
187		15 мин [855]
188		4,5 мин [855]
189		42 мин [855]
191		18 час
192	ЭЗ, β^+	4,1—5,0 час
193 m	ИП	< 1 час
193	ЭЗ	15,3—15,8 час
194	ЭЗ $\sim 97\%$; $\beta^+ \sim 3\%$	39—39,5 час
195 m	ИП	0,5 мин
195	ЭЗ	180—185 дн., $182 \pm 0,5$ дн. [1020]
196 m		$9,5 \pm 0,5$ час [1468]
196	ЭЗ или ИП	13,0—14,0 час
	ЭЗ $\sim 95\%$; $\beta^- \sim 5\%$	5,55 дн.
	ЭЗ $\sim 80\%$; $\beta^- \sim 20\%$	5,60 дн.
197 m	ИП	6,2 дн. [900]
198	β^-	7,4—7,5 сек; 7,3 сек [1282]
199	β^-	2,66—2,73 дн.; $2,697 \pm 0,003$ дн. [1185]
200	β^-	3,14 дн. [1245]; 3,2 дн. [185]
200	β^-	48 мин

Примечание. ЭЗ— захват орбитального электрона; ИП — изомерное превращение.

Таблица 2

Энергия связи ядер, энергия связи последнего нейтрона B_n , последнего протона B_p , парных энергий нейтронов P_n для изотопов золота [172]

Массовое число	N	Энергия, Мэв				
		ядра	нуклона	B_n	B_p	P_n
194	115	1535,590	7,9154	—	6,142	—
195	116	1543,820	7,9170	8,230	4,894	—
196	117	1550,902	7,9128	7,082	6,026	—
197	118	1558,979	9,9136	8,077	6,349	0,995
198	119	1565,357	7,9058	6,378	6,243	—
199	120	1572,929	7,9042	7,572	5,450	1,194
200	121	1579,234	7,8962	6,305	7,289	—
201	122	1585,896	7,8900	6,662	—	0,357

металлических зерен, листочков и других включений различной формы и степени дисперсности.

Химический состав некоторых колчеданных руд Урала, Северного Кавказа и Закавказья следующий [267] (в %): Cu 0,71—11,5; Pb 0,02—0,23; Zn 0,02—6,08; S 12,88—50,83; Fe 15,95—64,03; Cd 0,002—0,058; In 0,0001; Mo 0,005—0,026; Co 0,002—0,018; Se 0,0006—0,0097; Te 0,0025—0,0098; Ga 0,0001—0,0025; Sb 0,0019; содержание Au 0,04—6,5 г/м; Ag 2,7—138,8 г/м. См. также [21, 56, 86, 217, 588, 621, 643, 692, 744, 883].

Золото используется для изготовления ювелирных изделий, как валютная ценность. В чистом виде золото применяют в небольших количествах в медицине, для покрытий и изготовления контактов. Температуру плавления золота принимают за постоянную точку при градуировании термометров. Сплавы золота используют для изготовления электрических контактов, обмоток сопротивления потенциометров, фильер для стекловолокна. В ювелирной промышленности применяют двойные и тройные сплавы с Cu, Ag, с добавками Pt, Pd, Zn, Sn и других элементов. Для зубоорудительной практики готовят сплавы Au—Cu—Ag—Pt и Au—Ag—Cd—Zn.

Металлургия золота описана в работах [177, 201, 202, 346, 434, 437, 524, 537].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА

Золото — блестящий тяжелый металл желтого цвета. Физические константы его приведены ниже [201, 202, 496]:

Плотность при 18° С, г/см ³	19,31
при 1063° С, расплавленное	17,3
при 1063° С, твердое	18,2
Температура плавления, °С	1063,4
Температура кипения, °С	2677
Удельная электропроводность, обр. ом/см ³ , при 25° С	41,6·10 ⁴
. при 18° С	41,3·10 ⁴
Температурный коэффициент электросопротивления (25—100° С)	0,0035
Удельная теплоемкость, кал/г·град	0,346
Коэффициент линейного расширения (0—100° С)	14,6·10 ⁻⁶
Теплопроводность при 0° С, вт/см·град	3,12
Кристаллическая структура	куб с центрированными гранями, параметр 4,070 Å
Атомная теплоемкость, кал	6,17
Теплота плавления при температуре плавления, кал/г	16 (3,16 ккал/г-атом)
Теплота сублимации при 0° К, ккал/г-атом	92

Физические свойства золота см. [67, 133, 340, 1055, 1227, 1474].

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА

Золото принадлежит к самым благородным металлам. На него не действуют разбавленные и концентрированные кислоты: HCl, HNO₃, H₂SO₄. Золото растворяется в смеси (3 : 1) HCl + HNO₃; растворяется в этой же смеси в присутствии солей аммония [1313]; в хромовой кислоте в присутствии хлоридов и бромидов щелочных металлов [926]; не растворяется при 25—150° С в H₂SeO₄ и H₂TeO₄ [214], но растворяется при 300° С в H₂SeO₄ [1158]; растворяется в растворе KJ + J₂ [183, 212]; в растворах гидросульфидов щелочных металлов [211]; в плаве K₄[Fe(CN)₆] + NaCl (1 : 2) [737]; в растворах цианидов щелочных металлов [244, 245, 309, 314, 433, 441, 442, 727, 813, 993, 1277, 1286], тиосульфата [244], тиомочевины [438, 1460], тионилхлорида [1278, 1279]. Растворение золота и золотосодержащих объектов см. также [6, 128, 525, 655].

При плавлении золота в токе водорода в течение 25 мин потери его при 1250, 1300, 1350 и 1400° С составляют 0,055; 0,090; 0,105 и 0,250% соответственно, а при плавлении на воздухе в течение 1 часа при 1075, 1125 и 1250° С — 0,009; 0,10 и 0,26% соответственно. Летучесть золота в сплавах, содержащих 95% Au, зависит от второго компонента сплава и при 1100° С может колебаться от 0,012 (чистое золото) до 0,3—0,4% (в присутствии 5% Fe) [67]. Золото очень легко образует сплавы со многими элементами. Сведения о сплавах золота см. [133, 198, 199, 201, 202, 216, 340, 433, 509, 526, 637, 699, 700].

Распределение электронов в атоме золота: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$. Атом золота имеет один s-электрон во внешней электронной оболочке, следующая оболочка, содержащая 10d-электронов, неустойчива. Она может отдавать один или два электрона. Поэтому Au проявляет степень окисления +1, +2, +3.

Радиус атома Au равен 1,44 Å, условный радиус иона Au⁺ 1,37 Å, иона Au³⁺ 0,85 Å; энергия ионизации Au → Au⁺ составляет 9,223 эв, Au → Au³⁺ — 20,1 эв [195]; электроотрицательность Au(I) равна 2,3 [54].

Для золота характерна способность к комплексообразованию с кислородсодержащими лигандами, аммиаком и аминами, серусодержащими лигандами; известны внутрикомплексные соединения. Склонность к комплексообразованию золота обусловлена тем, что энергия образования соответствующих ионов (сумма энергии сублимации и энергии ионизации) очень велика и имеется тенденция к образованию ковалентных связей с различными лигандами [141].

Из соединений наиболее часто встречаются такие, в которых золото проявляет степень окисления +1 и +3. Для Au(II) устойчив лишь сульфид, остальные соединения Au(II) разлагаются водой. Химия соединений Au(I) рассматривается в [495]. Золото (I)

восстанавливают до металла те лиганды, потенциал которых ниже $-0,03$ в [632]. Для комплексных соединений Au(I) вычислены внутримолекулярные окислительно-восстановительные потенциалы:

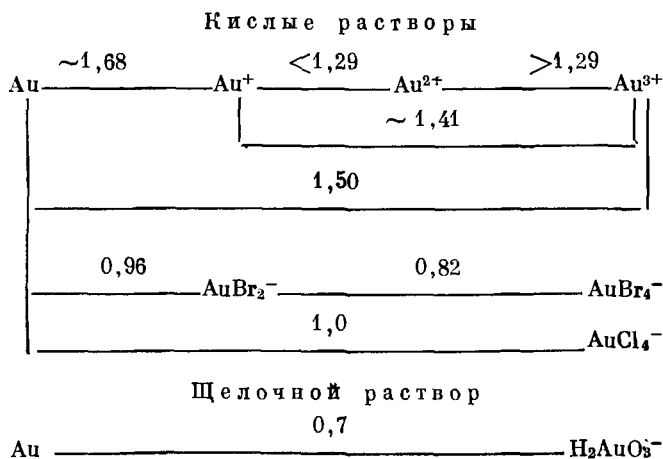
Лиганд	CN ⁻	NH ₃	SCN ⁻	Br ⁻	Cl ⁻
Внутримолекулярный потенциал, в	0,97	~1,16	1,16	1,46	1,52

Лиганды располагаются по возрастающей силе восстанавливающего действия на центральный ион в следующей последовательности: Cl⁻ < Br⁻ < NH₃ ≤ SCN⁻ < J⁻ < S₂O₃²⁻ < CN⁻. Лиганды NH₃ и SCN⁻ иногда меняются местами [239].

Стандартный потенциал акваиона Au(I) равен $1,85 \pm 0,05$ в (найден сопоставлением с потенциалами аналогичных комплексов ртути, таллия и меди с тиосульфат-, галогенид- и акваионами [184]).

Для Au(I) известен ряд устойчивых соединений.

Золото (III) — очень сильный окислитель. Образует много устойчивых соединений. Химия соединений Au(III) в водных растворах рассматривается в работе [425]. Относительно потенциалов Au(III) в водных растворах имеются разноречивые данные. Латимер приводит [307] величину $E^0 = 1,50$ в, Каковский [243] 1,41 в и 1,47 в. Усатенко и сотр. [609] считают этот потенциал равным 1,627 в (отн. н. в. э.) и 1,377 в (отн. н.к.э.). Авторы работы [55] указывают, что величина 1,50 в неверна, так как вычислена в предположении существования акваиона Au(III), что весьма сомнительно. Ниже приведены потенциалы для золота (в вольтах) [307]:



Золото (III) восстанавливается до металла лигандами, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже 0,6 в [632].

Термодинамические данные для золота и его соединений приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические данные для золота и его соединений [307]

Соединение	ΔH° , ккал	ΔF° , ккал	S° , кал/град
Au (г)	82,29	72,83	43,12
Au (м, к)	0,0	0,0	11,4
Au ⁺ (г)	296,62	—	—
Au ⁺ (в)	—	39,0	—
Au ²⁺ (г)	296,62	—	—
Au ³⁺ (в)	—	103,6	—
Au ₂ O ₃ (к)	19,3	39,0	30,0
H ₂ AuO ₅ ⁻	—	-45,8	—
HAuO ₃ ²⁻ (в)	—	-27,6	—
AuO ₃ ³⁻ (в)	—	-5,8	—
Au(OH) ₃ (к)	-100,0	-69,3	29,0
Au(OH) ₃ (в)	—	-61,8	—
AuCl (к)	-8,4	-4,2	(24)
AuCl ₃ (к)	-28,3	-11,6	(35)
AuCl ₃ ·2H ₂ O (к)	-167,7	-123,3	(54)
AuCl ₄ ⁻ (в)	-77,8	-56,2	61
AuBr (к)	-4,4	-3,7	(27)
AuBr ₂ (в)	—	-27,1	—
AuBr ₃ (к)	-13,0	-5,9	(24)
AuBr ₃ (в)	-9,2	—	—
AuBr ₄ ⁻ (в)	-45,5	-38,1	75
HAuBr ₄ ·5H ₂ O (к)	-398,5	—	—
AuJ (к)	0,2	-0,76	(28,5)
Au ₂ P ₃ (к)	-24,1	—	—
Au(CN) ₂ ⁻ (в)	58,4	64,4	29,5
Au(SCN) ₂ ⁻ (в)	—	57,7	—
Au(SCN) ₄ ⁻ (в)	—	130,1	—

Пр и м е ч а н и е. Курсивом приведены значения, принятые Бюро стандартов; в скобках даны приближенные значения.

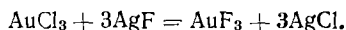
Сокращения: м — металлы, г и к — газообразное и кристаллическое состояния соответственно; в — водный раствор.

Имеются обзоры по аналитической химии золота [62, 67, 128, 129, 141, 201, 202, 272, 292, 340, 466, 469, 496, 695, 752, 961, 963, 991, 992, 1075, 1130—1132, 1161, 1227, 1319, 1474].

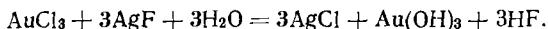
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА

Фториды золота

Фторид золота не образуется [1160] при растворении Au_2O_3 в HF или в смеси $HF + HNO_3$. Его можно получить взаимодействием сухих солей



При добавлении воды AuF_3 моментально гидролизуется



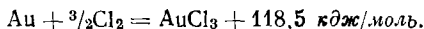
В среде этанола, диэтилового эфира, CS_2 , бензола, скипидара, пентана, гексана, $CHCl_3$, CCl_4 , нитробензола, этилнитрита, этилацетата, этилпропионата и пиридина получить фторид золота не удалось.

Хлориды золота

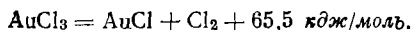
В аналитической химии золота из неорганических соединений наиболее часто используют простые и комплексные хлориды $Au(I, III)$, особенно ионы $AuCl_4^-$.

Детально изучено хлорирование золота [1299]; при этом образуются $AuCl$ и $AuCl_3$. Позже их образование подтверждено [794] при изучении взаимодействия хлора с золотом в интервале температур 200—1250° С.

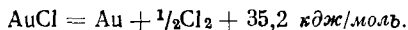
При хлорировании порошкообразного золота, которое начинается при 143° С [226, 227], выделяется много теплоты:



Содержание $AuCl_3$ в продукте, отобранном при 190—200° С, установлено рентгеновским методом. Образующийся $AuCl_3$ плавится и возгоняется при 228° С с поглощением тепла. При 260° С идет реакция



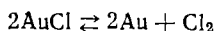
Образовавшийся $AuCl$ плавится и разлагается при 285° С по реакции



При добавлении к хлору около 40 вес. % кислорода образование $AuCl$ полностью прекращается. В атмосфере воздуха при 188—220° С $AuCl_3$ разлагается до $AuCl$, который плавится и разлагается на элементы при 285—300° С. Золото взаимодействует с хлором и при 700—900° С; продукты хлорирования разлагаются, а $AuCl_3$ частично (на 2,5—3%) возгоняется.

Сублимация и конденсация золота в атмосфере хлора изучалась спектральным методом [498].

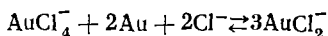
Хлорид $AuCl$ устойчив при температуре выше 450° К [693]. Диссоциация при 420—520° К



описывается уравнением [694]:

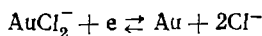
$$\lg P_{\text{Cl}_2} = 6,23 - 3483/T.$$

При добавлении горячей воды появляется синее окрашивание вследствие диспропорционирования. В случае нагревания холодного раствора AuCl на водяной бане окрашивание появляется через 12 час. В среде ацетона наблюдаются аналогичные явления [1483]. В присутствии хлорид-ионов образуется растворимый комплекс AuCl_2^- . В 0,2—2 М HCl при 25° С константа равновесия реакции



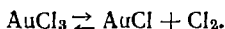
равна $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$ [1181] и $pK = 7,68$ [1328, 1329]. Стандартный потенциал системы $\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$ равен (в вольтах): 1,127 [749]; 1,154 [1181]; 1,119 (20° С) [798]; $1,148 \pm 0,003$ (25° С) [1329]; $1,113 \pm 0,002$ (25° С) [1476]; $1,13 \pm 0,02$ (40° С); $1,04 \pm 0,03$ (60° С) [1005]. Изучено [942] хронопотенциометрически восстановление AuCl_4^- .

Для реакции



$\Delta H^\circ = -32,2$ ккал/моль, $\Delta Z^\circ = -25,7$ ккал/моль; $\Delta S^\circ = -21,7$ э. е. [427].

Для химии золота большое значение имеют хлориды Au(III) . В газообразном состоянии при температуре 150—250° С AuCl_3 находится [962] в форме димера. Диссоциация описывается уравнением

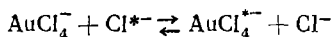


Упругость диссоциации при 420—520° К равна [694]:

$$\lg P_{\text{Cl}_2} = 8,73 - 4547/T.$$

Методом визуального термического и рентгенофазового анализа системы $\text{AuCl}_3-\text{AuCl}$ показано [876] образование соединения $\text{AuCl}_{2,0}$, а не $\text{Au(I)[Au(III)Cl}_4]$, как предполагалось по аналогии с галлием. В присутствии AlCl_3 или GaCl_3 не образуется соединения типа $\text{Au(I)[MeCl}_4]$, а AuCl диспропорционирует.

Изотопный обмен



изучен в различных условиях [1349, 1350]; он описывается уравнением

$$R = k_1 [\text{AuCl}_4] + k_2 [\text{AuCl}_4^-] [\text{Cl}^-],$$

величины k_1 и k_2 зависят от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$
0,0	0,200	11,0
10,0	0,270	32,4
20,0	0,36	88,0

Относительно механизма обмена высказаны различные мнения [236, 1349].

Температура влияет на стандартный потенциал системы Au(III)/Au⁰ следующим образом [1326]:

$$E_{0,3}^0 = 0,995 - 9 \cdot (t - 25) \cdot 10^{-4}.$$

Стандартные потенциалы представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Стандартные потенциалы хлоридных комплексов золота			
Система	t, °C	E°, e	Литература
AuCl ₄ ⁻ — AuCl ₂ ⁻	—	0,938	[749]
	20	0,932	[798]
	25	0,924	[1329]
	25	0,926	[1181]
	25	0,935±0,003	[1476]
	40	0,95±0,01	[1005]
	60	0,96±0,02	[1005]
AuCl ₄ ⁻ — Au ⁰	20	0,994	[798]
	25	0,995±0,002	[1329]
	25	0,994±0,003	[1476]
	25	0,99	[674]
	25	1,00	[307]
	25	1,002	[1181]
	40	1,01±0,01	[1005]
	60	0,99±0,01	[1005]

Ион AuCl₄⁻ мало диссоциирует: β₄ = 10⁻³⁰ [424]. В широком интервале концентраций Au(III) в растворах HCl существует гидратированный ион [AuCl₄(H₂O)₂]⁻ [890]. Золото (III) существует в виде AuCl₄⁻ во всей области концентраций HCl [1126]. Гидролиз AuCl₄⁻ изучали многие авторы. Гидролиз AuCl₃ в воде и растворах NaCl изучали Бардо и Бонто [749]; ими определены концентрации всех комплексов (AuCl₄⁻, AuCl₃(OH)⁻, AuCl₂(OH)₂⁻, AuCl(OH)₃⁻, Au(OH)₄⁻) в зависимости от pH и pCl. Константы равновесия реакций гидролиза приведены в табл. 5.

Константа диссоциации



равна 2·10⁻² [176]; 4,5·10⁻³ [844].

Изучалась кинетика гидролиза AuCl₄⁻ [236, 238]. Для реакции



константы скорости реакции гидролиза приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 5

Константы равновесия реакций гидролиза

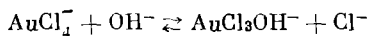
Равновесие	Условия проведения реакции	$K_{равн}$	Литература
$AuCl_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons AuCl_3OH^- + H^+$	20° C; 0,1 и 1 M HClO ₄	0,26	[424]
$AuCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_3 \cdot H_2O + Cl^-$	20° C; 0,1 и 1 M HClO ₄	$4 \cdot 10^{-6}$	[424]
$AuCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_3 \cdot H_2O + Cl^-$	—	$(4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	[176]
$AuCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_3OH^- + H^+ + Cl^-$	$\mu = 3$ (NaClO ₄); $1,0 \leq pH \leq 6,5$	$10^{-6,22}$	[844]
	20° C; $\mu = 0,01$	$10^{-6,07}$	[798]
	25° C	$7 \cdot 10^{-7}$	[858]
$AuCl_3OH^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_2(OH)_2^- + Cl^- + H^+$	$\mu = 3$; $1,0 \leq pH \leq 6,5$	$10^{-7,04}$	[844]
	20° C; $\mu = 0,01$	$10^{-7,00}$	[798]
	25° C	$7 \cdot 10^{-8}$	[858]
$AuCl_2(OH)_2^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl(OH)_3^- + H^+ + Cl^-$	20° C; $\mu = 0,01$	$10^{-8,08}$	[798]
	25° C	$1 \cdot 10^{-8}$	[858]
$AuCl(OH)_3^- + H_2O \rightleftharpoons Au(OH)_4^- + H^+ + Cl^-$	20° C; $\mu = 0,01$	$10^{-8,51}$	[798]
	25° C	$2 \cdot 10^{-9}$	[858]

Т а б л и ц а 6

Константы скорости реакции гидролиза

$t, ^\circ C$	K	Литература	$t, ^\circ C$	K	Литература
1	$0,16 \pm 0,02 \text{ мин}^{-1}$	[236]	16	$([Cl^-] = 0,85 \text{ г-ион/л})$ $(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ $([Cl^-] = 0)$	[238]
8	$0,31 \pm 0,03 \text{ мин}^{-1}$	[236]			
12	$0,50 \pm 0,03 \text{ мин}^{-1}$	[236]			
16	$(0,50 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$	[238]			

Энергия активации для этой реакции равна 15 ккал/моль [236]. Для реакции



константа скорости составляет $5,2 \pm 0,3 \text{ сек}^{-1}$ [238].

Показано, что при pH 2,25; 2,56; 2,71; 2,90 и 3,11 гидролизовано соответственно 6,45; 7,70; 8,52; 12,90 и 23,30% Au(III). Установлено [582], что при концентрациях 10^{-5} – 10^{-4} г-ион/л Au(III), $\geq 10^2$ г-ион/л Cl⁻ и pH 2,6–4,2 все золото(III) находится в форме анионного комплекса.

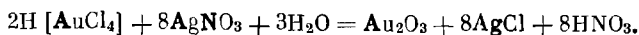
Спектры поглощения водных растворов AuCl_3 имеют сложную структуру [273], вызванную субколлоидными частицами. Изучены [889] спектры поглощения AuCl_4^- в 11,14 *M* HCl при 20° С. Комплекс AuCl_4^- и аналогичные ему комплексы TiCl_6^{3-} , CrCl_6^{3-} , FeCl_6^{3-} , MnCl_6^{4-} , OsCl_6^{3-} , PtCl_6^{2-} , RhCl_6^{3-} , CoCl_6^{4-} , ReCl_6^{2-} , NiCl_6^{4-} , PdCl_6^{4-} , CuCl_6^{4-} являются ионными. Растворы AuCl_4^- в 0,5 *M* NaCl имеют максимум светопоглощения при 311 *нм*; $\epsilon_{\text{max}} = 4,55 \cdot 10^4$ [1492, 1493]. Возможно фотометрическое определение золота в форме AuCl_4^- [568, 743, 746, 856, 1492, 1493, 1500, 1501]. Получены раман-спектры AuCl_4^- [1000]. Считается, что ион AuCl_4^- планарен [880].

Устойчивость растворов AuCl_4^- изучалась в ряде работ [890, 1120, 1167, 1412, 1413, 1439]. Раствор с концентрацией 2,5 — 25 *мкг/мл* Au устойчив [863] при хранении в стеклянной посуде в течение 300 дней; в растворе обнаружено 90—99% Au(III) . Сорбция микроконцентраций золота стеклом и кварцем максимальна при рН 2: ~30% стеклом и ~60% кварцем [1382]. Разбавленные растворы Au(III) нельзя фильтровать через бумажный фильтр; показано [1382], что при рН 2—7 до 40% Au сорбируется фильтром. На устойчивость растворов влияет кислотность исходного раствора. Для повышения устойчивости растворов рекомендуется [512] вводить NaCl , хлориды щелочных металлов, кальция и магния [1246]. Приготовление стандартных растворов см. [1031, 1167].

Кислота $\text{H[AuCl}_4]$ является кислотой средней силы: $K_{\text{дисс}} \sim 0,1$ [278]. Она экстрагируется изоамиловым спиртом [333], трибутилфосфатом [1417], сложными алифатическими эфирами [1164].

При нагревании в автоклаве до 200° С раствора $\text{H[AuCl}_4]$ и $\text{K[AuCl}_4]$ желтая окраска изменяется в красновато-желтую, а при охлаждении растворы вновь желтеют [1107]. Растворы $\text{K[AuCl}_4]$ в 1 *N* HCl имеют два максимума светопоглощения: при $\lambda_1 = 226$ *нм* ($\epsilon = 3,16 \cdot 10^4$) и $\lambda_2 = 315$ *нм* ($\epsilon = 4,68 \cdot 10^3$); в 1 *N* KJ $\lambda_1 = 288$ *нм* ($\epsilon = 3,89 \cdot 10^4$); $\lambda_2 = 355$ *нм* ($\epsilon = 3,16 \cdot 10^4$) [977].

Кроме широко используемых комплексных солей $\text{Na[AuCl}_4]$ и $\text{K[AuCl}_4]$ известны $\text{Cs[AuCl}_4]$, $2\text{Cs[AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ золотисто-желтого цвета, мало растворимые в воде на холоду, немного растворимые в этаноле и практически нерастворимые в эфире. Аналогичными свойствами обладает $\text{Rb[AuCl}_4]$, образующий кристаллы желто-красного цвета [1512]. Получены соединения, содержащие Au(I) и Au(III) , например цезиевые соли аури-аурихлорида $\text{Cs}_2\text{AuAuCl}_6$ и серебро-аурихлорида $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$; изучена структура кристаллов [931]. Взаимодействием $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со свежеприготовленным Ag_2CO_3 получена соль, которой приписывают [1046] состав $\text{AuCl}_3\text{OAg}_2$. Это соединение желтого цвета, нерастворимое в воде. Взаимодействие с AgNO_3 протекает по уравнению [1527]



Соль $\text{Ti}[\text{AuCl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, обладающая желтой окраской, используется для обнаружения золота [230]. Растворимость хлорауратов приведена в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Растворимость хлорауратов щелочных металлов в воде (в г безводной соли на 100 г раствора) [1227]

Соли	t, °C						
	10	20	30	40	60	80	100
$\text{Li}[\text{AuCl}_4]$	53,4	57,7	62,5	67,3	76,4	85,7	—
$\text{Na}[\text{AuCl}_4]$	58,2	60,2	64,0	69,4	90,0	—	—
$\text{K}[\text{AuCl}_4]$	27,7	38,2	48,7	59,2	80,2	—	—
$\text{Rb}[\text{AuCl}_4]$	4,6	9,0	13,4	17,7	26,6	35,3	44,2
$\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$	0,5	0,8	1,7	3,2	8,2	16,3	27,5

Бромиды золота

Для золота (I) и золота(III) известны бромиды: простые (AuBr , AuBr_3) и комплексные ($\text{Me}[\text{AuBr}_2]$, $\text{Me}[\text{AuBr}_4]$). В аналитической химии имеют значение комплексные бромиды, из которых наиболее устойчив AuBr_4^- . Ионная сила и температура влияют на потенциалы следующим образом [1326]:

$$E_{3,0} = 0,852 - 5 \cdot (t - 25) \cdot 10^{-4} \quad [1326];$$

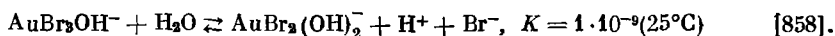
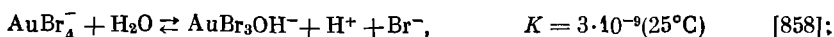
$$E_{3,0} = 0,858 - 0,41 \cdot (t - 25) 10^{-3} + 10^{-3} \sqrt{\mu} \quad [427];$$

$$E_{3,1} = 0,805 - 0,25 \cdot (t - 25) 10^{-3} + 16 \cdot 10^{-3} \sqrt{\mu} \quad [427];$$

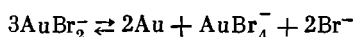
$$E_{1,0} = 0,936 - 0,72 \cdot (t - 25) 10^{-3} \quad [427].$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 8.

Ниже приведены константы равновесия реакций гидролиза:



Реакцию диспропорционирования



изучали в ряде работ: $K = 5,4 \cdot 10^4$ [748]; $2,1 \cdot 10^4$ [941]; по данным [1328], для обратной реакции $\lg K_1 = 5,48$. В табл. 9 приведены данные [427].

Таблица 8

Стандартные потенциалы бромидных комплексов золота

Система	Условия	$E^0, \text{в}$	Литература
$\text{AuBr}_2^-/\text{Au}^0$	$\mu = 1,00; 25^\circ \text{C}$	$0,962 \pm 0,002$	[427]
	$\mu = 0$	$0,963 \pm 0,003$	[427]
	25°C	$0,960 \pm 0,004$	[1328]
	$0,1-1,0 \text{ M HBr}, 25^\circ \text{C}$	$0,959 \pm 0,001$	[941]
	—	$0,96$	[307]
$\text{AuBr}_4^-/\text{AuBr}_2^-$	60°C	$0,964 \pm 0,004$	[1006]
	$\mu = 1,00; 25^\circ \text{C}$	$0,820 \pm 0,001$	[427]
	$\mu = 0$	$0,805 \pm 0,005$	[427]
	25°C	$0,798 \pm 0,004$	[1328]
	$0,1-1,0 \text{ M HBr}, 25^\circ \text{C}$	$0,802 \pm 0,002$	[941]
$\text{AuBr}_4^-/\text{Au}^0$	60°C	$0,819 \pm 0,007$	[1006]
	$\mu = 1,00; 25^\circ \text{C}$	$0,867 \pm 0,003$	[427]
	$\mu = 0$	$0,858 \pm 0,004$	[427]
	25°C	$0,852 \pm 0,002$	[1328]
	$0,1-1,0 \text{ M HBr}, 25^\circ \text{C}$	$0,854 \pm 0,002$	[941]
—	$0,87$	[307]	
60°C	$0,867 \pm 0,006$	[1006]	

Таблица 9

Характеристика реакции диспропорционирования AuBr_2^-

μ	Константа диспропорционирования			$\Delta Z^0,$ ккал/моль	$\Delta H^0,$ ккал/моль	$\Delta S^0,$ э.е.
	$1,5^\circ \text{C}$	25°C	40°C			
0	—	$2,3 \cdot 10^5$	—	—	—	—
0,05	—	$1,7 \cdot 10^5$	—	—	—	—
0,34	$3,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$	-6,9	-13,4	-21,7
1,00	—	$6,5 \cdot 10^4$	—	—	—	—

Примечание. Величины ΔZ^0 , ΔH^0 и ΔS^0 рассчитаны при 25°C .

Коэффициенты активности $K[AuBr_2^-]$ и $K[AuBr_4^-]$ [427]

Концентрация HBr , M	Коэффициент активности		Концентрация HBr , M	Коэффициент активности	
	$K[AuBr_2^-]$	$K[AuBr_4^-]$		$K[AuBr_2^-]$	$K[AuBr_4^-]$
0,994	0,38	0,36	0,221	0,53	0,53
0,568	0,43	0,41	0,159	0,55	0,55
0,419	0,45	0,45	0,0864	0,60	0,60
0,331	0,48	0,48	0,0371	0,71	0,71

Т а б л и ц а 11

Термодинамические характеристики $AuBr_2^-$ и $AuBr_4^-$ ($\mu = 0,34$) [427]

Электродная реакция	ΔH° , ккал/моль	ΔZ° , ккал/моль	ΔS° , э. е.
$AuBr_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2Br^-$	-27,2	-22,2	-16,6
$AuBr_4^- + 2e \rightleftharpoons AuBr_2^- + 2Br^-$	-40,9	-37,5	-11,5
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	-68,1	-59,7	-28,3

Коэффициенты активности $AuBr_4^-$ и $AuBr_2^-$ даны в табл. 10, 11. В растворах $AuBr_4^-$ происходит самовосстановление:



Константа равновесия равна $3 \cdot 10^{-10}$ [239]; $2,8 \cdot 10^{-10}$ ($25^\circ C$; $\mu \rightarrow 0$) [427]. При увеличении концентрации Br^- равновесие смещается вправо за счет реакции $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$. При концентрации $10^{-6} M AuBr_4^-$ и $1 g\text{-ион}/л Br^-$ самовосстанавливается около 10% $AuBr_4^-$.

Растворы $AuBr_4^-$ в нитрометане имеют максимум поглощения при 394 нм , $\epsilon = 4,85 \cdot 10^3$ [1024]; в $0,1-1 M HBr$ — при 382 нм ; $\epsilon = 4,8 \cdot 10^3$ в $0,1-0,4 M HBr$ и $\epsilon = 5,0 \cdot 10^3$ в $1 M HBr$ [941]. По окраске $AuBr_4^-$ определяют золото фотометрически [863, 866, 1083, 1219, 1500, 1501]. Ионы $AuBr_4^-$ служат индикатором при титровании методом окисления-восстановления [1442, 1443].

Кислота $H[AuBr_4]$ экстрагируется этилацетатом [863], бутилацетатом [1295], диэтиловым, диизопропиловым эфирами, метил-изобутилкетонном [1219], трибутилфосфатом (ТБФ) и циклогексаном (ЦГ) [1417]. При использовании двух последних растворителей экстрагируются сольваты $H[AuBr_4] \cdot 3ТБФ$ и $H[AuBr_4] \cdot 3ЦГ$.

Концентрированные растворы $Na[AuBr_4]$ окрашены в кроваво-красный цвет, разбавленные — в оранжевый.

Известны $K[AuBr_4]$ и $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$. Молекулы этих солей планарны [880]. Растворы $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ в 1 N KJ имеют два максимума светопоглощения — при 288 *нм*, $\epsilon = 3,89 \cdot 10^4$, при 355 *нм*, $\epsilon = 3,16 \cdot 10^4$; два максимума имеют эти растворы и в 1N KBr: при 254 *нм*, $\epsilon = 3,98 \cdot 10^4$ и 355 *нм*, $\epsilon = 3,16 \cdot 10^4$; [977].

Получены соли $Cs[AuBr_4]$ и $Rb[AuBr_4]$ в виде кристаллов черного цвета, малорастворимые в этаноле и холодной воде, нерастворимые в эфире. Изучена кристаллическая решетка этих соединений [1512].

Возможно образование высших бромидных комплексов $[AuBr_5]^{2-}$ и $[Au_2Br_{10}]^{4-}$; ионы $[AuBr_6]^{3-}$ обнаружены в нитробензоле и нитрометане и имеют в нитрометане максимум светопоглощения при 379 *нм*, $\epsilon = 5,5 \cdot 10^3$ [1024].

Простые соли AuBr и $AuBr_3$ не используются в аналитической химии. При $< 52^\circ C$ ($325^\circ K$) AuBr диспропорционирует [693]:



упругость диссоциации при $370-450^\circ K$ описывается уравнением

$$\lg P_{Br_2} = 7,39 - 3532/T.$$

Изучена термическая диссоциация



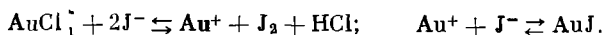
При $360-450^\circ K$ упругость диссоциации описывается уравнением

$$\lg P_{Br_2} = 8,99 - 4052/T.$$

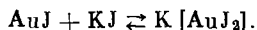
Бромид золота(III) устойчив в бrome и бромoформе. Определением молекулярного веса криоскопическим методом показано [835], что бромид золота(III) является димером и проявляет свойства неэлектролита.

Иодиды золота

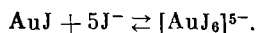
Иодид AuJ получают взаимодействием KJ с $AuCl_4^-$ или $AuBr_4^-$



Это малорастворимое соединение, не диспропорционирующее даже при низкой температуре [693]. В избытке KJ растворяется:



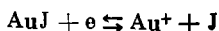
Изучена система $Au(III) - J^- - H_2O$ методами гетерометрии, потенциометрического и кондуктометрического титрования [577] и показано [581], что растворение AuJ в KJ описывается уравнением



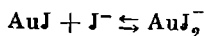
Авторы работы [183] сомневаются в этих результатах [581], так как не определялась равновесная концентрация J^- в растворе;

они считают более вероятным образование AuJ_2^- , поскольку координационное число Au(I) равно двум.

Стандартные потенциалы $\text{AuJ}_2^-/\text{Au}^0$ при 25°C равны $0,578 \pm \pm 0,005 \text{ в}$, а для реакции

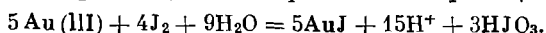


значение $E^0 = 0,530 \text{ в}$. Для реакции



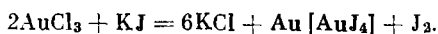
при 25°C $K_{\text{равн}} = 0,15$; $pK_{\text{равн}} = 0,82 \pm 0,14$ [183].

Можно получить AuJ взаимодействием Au(III) в нейтральном растворе с раствором иода в CCl_4 [1061] по реакции



Соединение AuJ_3 получено в твердом виде; это порошок зелено-го цвета, при 25°C быстро разлагающийся с образованием AuJ и J_2 [977]. По мнению авторов работы [693], AuJ_3 получить нельзя, так как даже при 200°K упругость $P_{\text{J}_2} = 1 \text{ атм}$.

В избытке KJ образуется малоустойчивый AuJ_4^- , быстро диспропорционирующий на J_2 и AuJ . Взаимодействие Au(III) с KJ описывается уравнением [831]



Это подтверждается результатами титриметрического определения золота. Соединение $\text{Au}[\text{AuJ}_4]$ растворимо в диэтиловом эфире, однако даже в присутствии J_2 неустойчиво. Стандартный потенциал $\text{AuJ}_4^-/\text{Au}^0$ равен $0,56 \text{ в}$ [184].

Получены [1008] двойные иодиды Au(III) и аммониевых оснований смешением раствора AuCl_3 с иодидами аммониевых оснований. Выделены в кристаллическом виде соединения AuJ_3 с метил-, бутил-, дипропил-, трипропил-, тетраметил-, тетраэтиламинами, хинолином, этилхинолином, пиридином. Получена соль $\text{Cs}[\text{AuJ}_4]$.

Иодид калия применяют для титриметрического [831, 832, 998, 1039, 1251], фотометрического [1043], потенциометрического [1409] и амперометрического [579] определения золота.

Цианидные соединения золота

Цианидные комплексы золота известны давно. Их изучением еще в XIX в. занимался Химли [1040, 1041]. Инфракрасные спектры AuCN , $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ описаны в работе [1095].

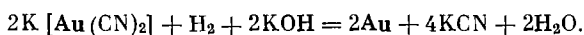
Цианид AuCN малорастворим. Растворы имеют максимум светопоглощения при $2261 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ [1097]. Кристаллический порошок в виде шестигранников канареечного цвета сильно преломляет свет. Без вкуса, практически нерастворим в воде, этаноле и эфире. При обработке холодным KOH не изменяется, при нагревании образует $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и Au ; не взаимодействует с H_2S , но

реагирует со смесью $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_4\text{OH}$, образуя Au_2S [1040]. Цианид AuCN построен из параллельных цепей $-\text{Au}-\text{C}-\text{N}-\text{Au}-\text{C}-\text{N}-\text{Au}-$ [193], расположенных вдоль гексагональной оси, перпендикулярно к которой последовательно чередуются плоскости атомов золота и цианидных групп; расстояния между атомами $\text{Au}-\text{C}$ и атомами $\text{Au}-\text{N}$ равны и составляют $1,97 \text{ \AA}$, а расстояние $\text{C}-\text{N}$ равно $1,15 \text{ \AA}$, что указывает на преобладание в AuCN ковалентной структуры с двойной связью $\text{Au}^+=\text{C}=\text{N}^-$.

Из цианидов золота наиболее устойчив и имеет аналитическое применение $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Изучена [753] при 25°C система $\text{KCN}-\text{AuCN}-\text{H}_2\text{O}$, установлено, что образуется только одно соединение $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Наибольшая растворимость AuCN наблюдается в растворах, содержащих $4,78\%$ KCN . Растворы $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ имеют один максимум поглощения при $2147 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, $\epsilon = 477 \pm 25$ [1097].

Потенциал полуволны $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ на фоне $0,1 \text{ N KCN}$ равен $-1,4 \text{ в}$ (отн. н. к. э.) [180]. Стандартные потенциалы (в вольтах) для $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}$ равны $0,543$ [243, 244]; $0,60$ [307, 798]; $0,611$ [812]; $K_{\text{уст}} = 2,5 \cdot 10^{29}$ [812]; константы нестойкости $2,6 \cdot 10^{-38}$ [243]; $5 \cdot 10^{-39}$ [307]; $pK_1 + pK_2 \approx 38$ [674].

При повышенном давлении водорода происходит реакция [590]



При давлении водорода 50 атм в течение 2 час при $100; 125; 150; 165$ и 175°C восстанавливается соответственно $0; 7,2; 18,1; 71,5$ и 100% $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

Группы $\text{N}-\text{C}-\text{Au}-\text{C}-\text{N}=\text{}$ находятся [1096] по отношению к оси $\text{C}-\text{C}$ под углом $\alpha = 28,0 \pm 1,8^\circ$. Эта величина близка к углу $\alpha = 27^\circ$ в молекуле $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

При подкислении $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ соляной кислотой образуется неустойчивая кислота $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, разлагающаяся на AuCN и HCN . Изучена ее полимеризация в водных растворах [208]: в $0,5-1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ частично образуется димер $[\text{HAu}(\text{CN})_2]_2$, однако серная кислота не влияет на полимеризацию. Можно получить $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ пропусканием раствора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ через колонку с катионитом дауэкс-50 в H -форме [1296]. Это соединение представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде; в кристаллическом состоянии оно почти не ионизовано. Имеет максимум поглощения в твердых препаратах при 2146 и 399 см^{-1} , в растворах — при 2147 см^{-1} [1296]. При нагревании разрушается с образованием AuCN . В водных растворах $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ образует сольваты $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot y\text{S}$ с гексиловым, гептиловым и октиловым спиртами. С повышением концентрации H_2SO_4 концентрация сольватов уменьшается [208].

Цианидный комплекс золота экстрагируется изоамиловым спиртом [284, 1354], спиртами и кетонами [206]. Его соединения с аминами экстрагируются бензолом и керосином [661], ундека-

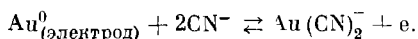
ном [682], смесью деканола с тетрадеканом (3 : 7) [305]. Изучена экстракция соединения $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ с три-*n*-октиламином (ТОА) керосином [306, 443]. По родству к ТОА цианиды можно расположить в ряд: $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Ag}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_2^- \gg \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}, \text{Zn}(\text{CN})_3^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} > \text{CN}^-$ [443].

Цианидный комплекс Au(I) очень прочен. Он не разрушается при действии H_2S [260]; сульфид кадмия осаждает Au_2S только при нагревании в присутствии HCl [249]. Разрушается при длительной обработке азотной кислотой при нагревании [371], соляной, серной кислотами, сплавлением сухого остатка с металлическим натрием [551], KClO_3 в присутствии HNO_3 [212].

Получена аммонийная соль цианида Au(I) [1041] в виде мелких бесцветных кристаллов. Хорошо растворима в воде и этаноле, почти не растворима в эфире. Не содержит кристаллизационной воды. При нагревании до 200—250° С разлагается, выделяя NH_4CN и AuCN .

Комплексный цианид Au(III) получен [1041] взаимодействием AuCl_3 с KCN . Кристаллизуется в виде больших красивых табличек, теряющих кристаллизационную воду при хранении над H_2SO_4 . При нагревании в эвакуированной системе выделяется $(\text{CN})_2$ и образуется $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

Образование цианидных комплексов золота изучалось [956] потенциометрическим титрованием растворов AuCl_3 и $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ раствором KCN при различной кислотности с платиновым и золотым электродами. При титровании $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ протекают реакции

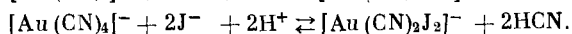
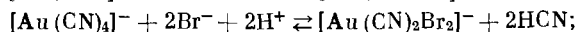
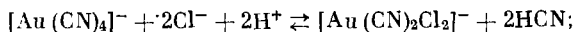


В нейтральных и кислых растворах отношение $\text{Au} : \text{CN} = 1 : 4$, в аммиачных растворах с pH 9,75 оно равно 1 : 5, в щелочных растворах (pH 11,6) составляет 1 : 6. Вероятно, в последнем случае образуется $[\text{Au}(\text{CN})_6]^{3-}$.

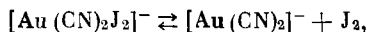
Комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ очень устойчив: $pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4 \approx 56$ при 25° С [674]; разрушается гипобромитом, образующимся при действии смеси NH_3 и Br_2 [1286].

Получена аммонийная соль $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CN})_4]$ [1041] в виде крупных четырех- и шестигранных табличек. Хорошо растворима в воде и этаноле, практически нерастворима в эфире. При нагревании до 100° С кристаллы мутнеют, при более высокой температуре выделяется элементарное золото.

Цианоураты взаимодействуют с Cl^- , Br^- , J^- , образуя смешанные цианоураты:



Устойчивость соединений повышается в ряду $J^- > Br^- > Cl^-$. При введении KJ образуется $K[Au(CN)_2J_2]^-$ в виде длинных коричневых иглообразных кристаллов. При растворении их в воде происходит реакция



на которой основан иодометрический метод определения золота [776].

В кислых растворах $AuCl_4^-$ взаимодействует с $K_4[Fe(CN)_6]$, образуя устойчивый цианидный комплекс $Au(III)$. Степень разложения ферроцианида пропорциональна концентрации золота [1103]. Предполагается [1371], что при взаимодействии $Au(III)$ восстанавливается до $Au(II)$, так как исходные компоненты взаимодействуют в отношении 1 : 1. Реагент применяют для титриметрического [1371], фотометрического [1103] и амперометрического [403] определения золота.

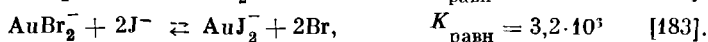
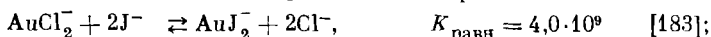
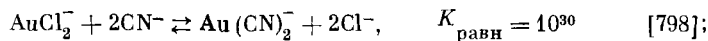
Ионы $AuCl_4^-$ в присутствии тиомочевины являются катализатором разложения $Fe[CN]_6^{4-}$, вследствие чего образуется берлинская лазурь. Реакция может быть использована для определения золота. Константа скорости реакции разложения $0,047 \pm \pm 0,007 \text{ мин}^{-1}$ при pH 3,7 [713].

Ионы $AuCl_4^-$ катализируют взаимодействие $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с нитробензолом, что может быть использовано для определения золота [712]. Скорость реакции максимальна при pH 4,2—5,0 и равна $0,44 \text{ мин}^{-1}$. Аналогичную каталитическую активность проявляют $Pt(IV)$, $Hg(I, II)$. По этой активности они располагаются в ряд [736]: $Hg(I) \approx Hg(II) > Au(III) > Pt(IV)$.

Смешанные галогенидные и галогенидно-цианидные комплексы

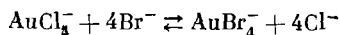
О механизме замещения в комплексах $Au(III)$ и других элементов с плоской квадратной конфигурацией и координационным числом четыре см. обзор [1358]. Изучено замещение в комплексных соединениях золота [420].

Для приведенных ниже реакций указаны значения констант равновесия:



Константы равновесия для хлоридно-бромидных комплексов представлены в табл. 12.

Для реакции



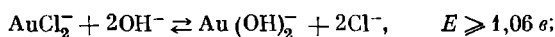
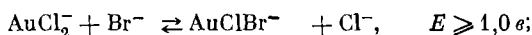
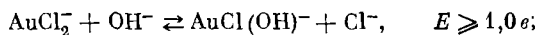
значение $\Delta H = -11,0 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ при $\mu = 2,4$ и $25^\circ C$ [423].

Константы равновесия хлоридно-бромидных комплексов

Реакция	Последовательные константы		1/K _{общ} [1327]
	[422] *	[1327] **	
$\text{AuCl}_4^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_3\text{Br}^- + \text{Cl}^-$	340±80	370	370±96
$\text{AuCl}_3\text{Br}^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2\text{Br}_2^- + \text{Cl}^-$	110±20	62,5	(2,38±0,85)·10 ⁴
$\text{AuCl}_2\text{Br}_2^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuClBr}_3^- + \text{Cl}^-$	50±10	62,5	(1,51±0,23)·10 ⁵
$\text{AuClBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AuBr}_4^- + \text{Cl}^-$	32±7	13,5	(2,04±0,49)·10 ⁷

* 19±2° С; рН + р(Cl + Br) ≤ 4; ** 25° С.

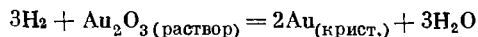
Смешанные комплексы в растворах различаются по светопоглощению: для AuCl_3Br^- величина $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ нм}$, $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$; для $\text{AuCl}_2\text{Br}_2^-$ $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ нм}$, $\epsilon = 7,3 \cdot 10^3$; для AuClBr_3^- $\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ нм}$, $\epsilon = 4,65 \cdot 10^3$ [1327]. Определены потенциалы [421] для ряда реакций:



Окислы и гидроксиды золота

Кислородные соединения золота исследовал Крюсс [1132]. Ионность связи золота с кислородом равна 43 [54]. При соприкосновении с водой Au_2O распадается на Au и Au_2O_3 [307]. Растворимость Au_2O в воде при комнатной температуре равна $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л [496], $\lg L_p = 19,1$ [674]. Более устойчивый оксид и гидроксид Au(III). Электрометрическое изучение осаждения гидроксида см. [818].

Для системы



стандартный потенциал при 25° С равен $1,364 \pm 0,001 \epsilon$ [834, 983], а для $\text{Au}(\text{OH})_3/\text{Au}$ он составляет $1,37 \epsilon$ в $0,5 \text{ N HNO}_3$ [1090]. Величины L_p равны $3,5 \cdot 10^{-4}$ при 25° С [243]; $5,5 \cdot 10^{-49}$ [1090]; 10^{-44} [674]; $9,0 \cdot 10^{-46}$ [1089]. Растворимость $\text{Au}(\text{OH})_3$ в воде (в моль/л) равна: $2,4 \cdot 10^{-12}$ [1090]; в $0,45 \text{ N HNO}_3$ $3 \cdot 10^{-46}$ [1090]; в $0,53 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ $1,6 \cdot 10^{-5}$ [1089]. Константа диссоциации $\text{Au}(\text{OH})_3$ равна $1,1 \cdot 10^{-6}$ [1090]. Растворимость $\text{Au}(\text{OH})_3$ в кислотах приведена в табл. 13, 14.

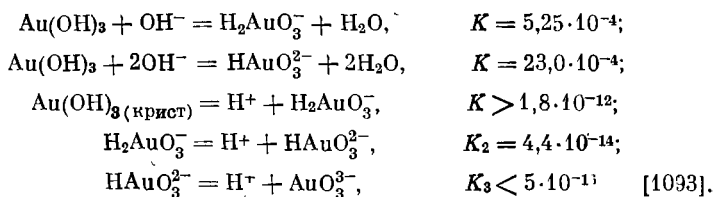
Растворимость $\text{Au}(\text{OH})_3$ в HNO_3 при 25°C [55]

Концентрация HNO_3 , М	Растворимость, г-атом $\cdot 10^3$	Концентрация HNO_3 , М	Растворимость, г-атом $\cdot 10^3$	Концентрация HNO_3 , М	Растворимость, г-атом $\cdot 10^3$
10,1	380	2,42	0,60	0,96	0,20
7,64	79	1,94	0,44	0,60	0,10
6,05	23	1,55	0,36	0,41	0,070
4,84	7,4	1,21	0,27	0,32	0,057
2,84	1,2				

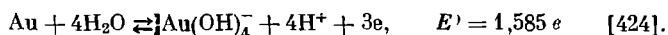
Растворимость $\text{Au}(\text{OH})_3$ в NaOH при 25°C [1093]

Концентрация NaOH , М	Растворимость, моль/л $\cdot 10^4$	Концентрация NaOH , М	Растворимость, моль/л $\cdot 10^4$	Концентрация NaOH , М	Растворимость, моль/л $\cdot 10^4$
0,0683	0,73	0,4941	7,77	2,845	2,20
0,1005	1,00	0,748	3,53	3,541	2,62
0,2595	4,50	1,048	1,44	6,05	3,84
0,3547	7,98	1,445	1,94	8,37	5,23

Для приведенных ниже реакций указаны значения констант равновесия:



Стандартный потенциал реакции:



При изучении поведения аурата натрия в водных растворах [1079] установлено, что при pH 7—13 в растворе существуют только ионы $\text{Au}(\text{OH})_4^-$; эти данные подтверждены спектрофотометрически и определением ионного веса методами криоскопии и диффузии. При кондуктометрическом титровании $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ раствором HClO_4 установлено, что аураты являются солями одноосновной кислоты. Методом ультрафильтрации показано, что молекулы $\text{Au}(\text{OH})_3$ существуют в виде агрегатов размером 80—

200 нм, очень быстро стареющих. Получены аура-ты [1080] щелочных и щелочноземельных металлов, кобальта, никеля, железа, марганца, хрома и других металлов.

По свойствам все аура-ты можно разделить на 3 группы:

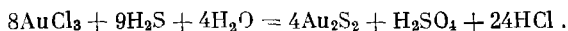
1) аура-ты щелочных металлов; они хорошо растворимы в воде; растворимость повышается при увеличении ионного радиуса; 2) ограниченно растворимые в воде аура-ты Mg, Ca, Sr, Ba, Tl(I), Ce(III); 3) остальные аура-ты малорастворимы.

Все соединения разрушаются при температуре выше 40—50° С вследствие восстановления золота и чувствительны к свету. Аура-ты второй и третьей групп (за исключением аура-тов Cu, Cd и Ba) не образуют кристаллических осадков.

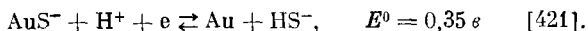
Сульфиды золота

Золото в обеих степенях окисления образует сульфиды.

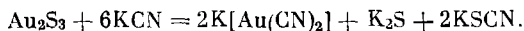
Сульфид Au_2S_2 получают при пропускании H_2S на холоду в раствор $AuCl_3$ и отделением осадка [662]:



Представляет собой осадок черно-бурого цвета. При взаимодействии CdS с раствором $AuCl_3$ также получают Au_2S_2 , в растворе обнаруживают ионы SO_4^{2-} . L_{pAu_2S} должно быть меньше 10^{-50} , так как при pH 3—3,5 CdS не осаждает сульфид из цианидных растворов, нагретых до 70° С [453]. Стандартный потенциал



Свежеосажденный Au_2S_3 — твердое вещество черного цвета, легко образует коллоидный раствор коричневого цвета; разлагается при нагревании до 200° С, не растворяется в HCl и H_2SO_4 , но растворим в HNO_3 с выделением элементарного золота. Смесь $HCl + HNO_3$, $KClO_3$ в присутствии HCl , бромная вода, цианид калия растворяют сульфид; в последнем случае происходит восстановление:



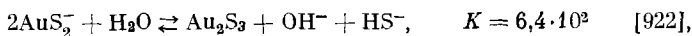
Сульфид Au_2S_3 устойчив при 30—220° С, при дальнейшем нагревании он постепенно восстанавливается и при 280° С полностью превращается в элементарное золото [1453].

Сульфиды золота и платиновых металлов располагаются в ряд по убыванию растворимости [348]: $Ir_2S_3 > Rh_2S_3 > PtS_2 > Ru_2S_3 > OsS_4 > PdS > Au_2S_3$. При помощи сульфидов иридия, родия, платины и рутения при pH 3 и 10-минутном кипячении можно полностью осадить сульфид $Au(III)$. Приближенная величина $L_{pAu_2S_3} = 10^{-199,7}$ [662].

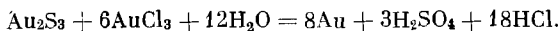
Сульфиды щелочных металлов образуют тиосоли:



Константа устойчивости аниона AuS_2^- $K_s = [\text{AuS}_2^-]/[\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-2}$, константа гидролиза



Между Au_2S_3 и AuCl_3 происходит реакция



Сульфид Na_2S применяют для гравиметрического [260, 1367, 1449], полярографического [784] определения золота и для выделения золота при его активационном [210] определении.

Тритиокарбонат калия K_2CS_3 осаждает из растворов с pH 0,5—1,0 (HCl) тиокарбонат золота (III), нерастворимый в разбавленной HCl, но растворимый в 8%-ном K_2CS_3 . Реагент применяют для отделения золота от ряда катионов, в том числе катионов редких элементов [1094].

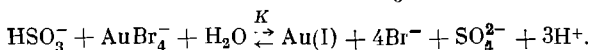
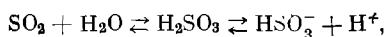
Хлораураты взаимодействуют с сульфированными продуктами — живичным скипидаром, α -пиненом, лиственничным терпентином, образуя «терпенсульфид» золота [312]. Последний нестабилен по составу и представляет смесь сульфида золота и органического полимера.

Сульфиты золота

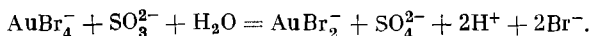
При добавлении Na_2SO_3 к растворам Au(III) раствор обесцвечивается [52]:



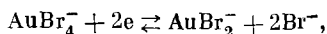
Кинетику восстановления AuBr_4^- сульфитом изучали в работе [239], где было показано, что скорость реакции увеличивается при изменении кислотности от 10^{-1} — 10^{-3} M, а также при увеличении ионной силы раствора и температуры. Реакция протекает по уравнениям:



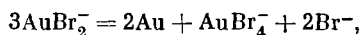
Энергия активации составляет $19,4 \pm 1,1$ ккал, $K = (0,40 \pm 0,04) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·сек⁻¹. Ион HSO_3^- реагирует с Au(III) значительно быстрее, чем SO_2 или H_2SO_3 . После восстановления около $3/4$ начального количества AuBr_4^- реакция самоускоряется, возможно, из-за участия одного из комплексов Au(I). Механизм восстановления AuBr_4^- сульфитом изучали Пещевецкий и Казаков [426]. Восстановление Au(III) происходит в две стадии: на первой, протекающей быстро, происходит реакция



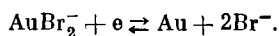
Потенциал платинового электрода определяется реакцией



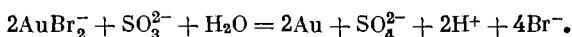
затем наступает вторая стадия — диспропорционирование



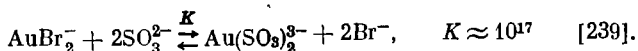
катализируемое платиной электрода. Электрод работает как золотой, его потенциал определяется реакцией



Во второй стадии (третий период) Au(I) восстанавливается до металла:



Сульфитный комплекс Au(I) гораздо прочнее бромидного:



Золото восстанавливают сульфитом при его гравиметрическом [232, 841, 1048, 1292] и титриметрическом [1162] определении и для отделения [259, 981, 1048, 1284].

Сульфаты золота

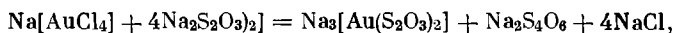
Йирза и Елинек [1089] считали, что в сульфатных растворах золото находится преимущественно в диссоциированном состоянии. Позже ими [1090] и Беззубенко и Пещевидким [55] показано, что при растворении гидроксида золота $\text{Au}(\text{OH})_3$ в серной кислоте образуется $\text{H}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$; $K_{\text{равн}} = 4 \cdot 10^{-3}$. Сульфатные комплексы прочнее нитратных [55]. Стандартный потенциал в 1N H_2SO_4 системы $\text{Au}(\text{III})/\text{Au}^0$ равен 1,39 в [1089].

Тиосульфаты золота

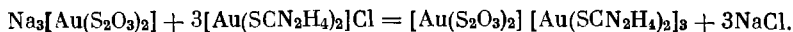
Тиосульфат взаимодействует с Au(III) по реакции



При избытке реагента образуется устойчивый комплекс. Суммарная реакция



т. е. отношение $\text{Au} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 4$. Образовавшееся соединение взаимодействует с тиомочевинным комплексом золота:



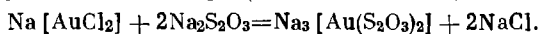
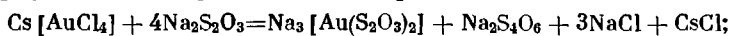
Продукт реакции — малорастворимый белый кристаллический осадок [530].

Моллгард [1241] также приписывает тиосульфатному комплексу состав $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ и считает, что хотя в соединении степень окисления золота равна I, соединение можно получить действием тиосульфата лишь на Au(III). Взаимодействие Au(III) с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

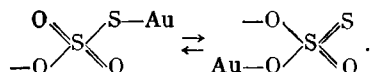
изучали Сонгина и Пащенко [541] амперометрическим титрованием на различных фонах и спектрофотометрическим методом. При амперометрическом титровании на фоне 1*N* H₂SO₄ или KNO₃ получено отношение Au : S₂O₃ = 1 : 1, при титровании разбавленных (10⁻⁵ — 10⁻⁶ *M*) растворов видимых изменений нет, при титровании 10⁻³—10⁻⁴ *M* растворов появляется желтая окраска, затем небольшая муть, а затем выпадает черный осадок, по составу приближающийся к Au₂S. Когда в растворе отсутствуют анионы, образующие устойчивые комплексы с Au(III), осадок Au₂S загрязнен элементарным золотом. Спектрофотометрические измерения подтверждают данные амперометрического титрования. При одновременном добавлении Au(III) и Na₂S₂O₃ образуется соединение Na₃[Au(S₂O₃)₂], молярное отношение Au : S₂O₃ = 1 : 4. На фоне HCl осадок не образуется, а отношение Au : S₂O₃ зависит от концентрации HCl, что указывает на образование растворимых комплексов Au(I), а, возможно, и смешанного соединения AuCl с Na₂S₂O₃.

Выделен [828] тиосульфатный комплекс золота взаимодействием тиосульфата с гидратированной окисью золота(III), полученной из HAuCl₄. Соединение кристаллизуется в виде мелких белых кристаллов Na₃[Au(S₂O₃)₂]·2H₂O, разлагающихся под действием света и воды.

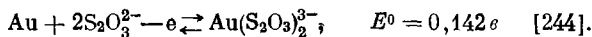
Получен [1220] комплекс двумя способами — действием Na₂S₂O₃ на CsAuCl₄ и на NaAuCl₂:



Возможно таутомерное равновесие



Ион тиосульфата связан с золотом очень прочно: при подкислении раствора сера не выделяется, а образуется свободная кислота [244] H₃[Au(S₂O₃)₂]·¹/₂ H₂O. Константа диссоциации тиосульфатного комплекса равна 10⁻²⁶, стандартный потенциал



Тиосульфатный комплекс взаимодействует с Ag(I), образуя халькогенид AgAuX₂ (X = S, Se, Te) [1461].

Тиосульфат применяют для титриметрического [1301] и амперометрического [180] определения золота.

Селен- и теллуродержащие соединения золота

Селеноводород H₂Se осаждает в среде HCl на холоду селенид золота Au₂Se₃·H₂Se. После высушивания на воздухе он устойчив при 40—390° С, вес осадка при нагревании от 390 до 535° С быстро

уменьшается и при 535—650° С выделяется элементарное золото [1451]. Селеноводород применяют для гравиметрического определения золота [1450].

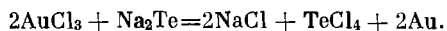
Селенит золота получен взаимодействием $\text{Au}(\text{OH})_3$ с селенистой кислотой и выдерживанием в эксикаторе над P_2O_5 или CaCl_2 . Представляет собой мелкокристаллический осадок лимонно-желтого цвета, практически нерастворимый в воде, этаноле, бензоле, толуоле, этилацетате и ацетоне; хорошо растворяется в HCl (1 : 1), в более разбавленных растворах HCl на холоду и в селенистой кислоте при нагревании. Химический анализ приблизительно соответствует формуле $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$; рентгеноструктурный анализ подтвердил химическую индивидуальность соединения [345].

Получен [1158] селенат золота $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ действием H_2SeO_4 на металлическое золото. Реакция начинается при 230° С, но наиболее быстро протекает при 300° С. Селенат $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ представляет мелкие желтые кристаллы, растворимые в горячей конц. H_2SeO_4 с образованием красновато-желтых растворов; он выделяется при охлаждении. Селенат растворим в H_2SO_4 и HNO_3 , нерастворим в воде; HCl его разрушает.

Известны природные теллуриды золота: AuTe_2 — калаверит и Au_2Te_3 — монтб्राйт, разлагающийся при нагревании до AuTe_2 . Получен [816] теллурид Au_2Te из полителлурида (сплава золота с теллуром) нагреванием докрасна в токе CO_2 . При этом образуется смесь белого Au_2Te и желтого золота. Ленер [1159] считает, что по свойствам вряд ли это индивидуальное соединение, так как при взаимодействии его с AuCl_3 выделяется элементарное золото.

Были сделаны попытки [1063] синтезировать Au_2Te_3 различными методами: пропусканием H_2Te в раствор AuCl_3 , электролитическим восстановлением теллура до Te^{2-} в присутствии AuCl_3 , действием восстановителей (H_3PO_2 , гидрохинон) на растворы, содержащие Au (III) и Te (IV) в отношениях 1 : 1 или 1 : 2. Во всех случаях образуются теллур и золото либо в элементарном состоянии, либо их смесь. При восстановлении гидразином при pH 1—10,5 или гидроксиламином при pH 9—10 образуется теллурид золота $\text{AuTe}_{1,75}$.

Теллурид натрия в нейтральных растворах хлорида золота (III) восстанавливает его до металла [1467]:



Попытки Звягинцева и Яковлевой [214] получить теллулаты золота $\text{Au}_2(\text{TeO}_4)_3$ или Au_2TeO_4 были безуспешны: во всех случаях получалась смесь соединений, содержащих переменное количество TeO_4^{2-} и воды.

Нитраты, аммиакаты и азиды золота

Золото из 1—15 *N* HNO₃ экстрагируется растворами триэзооктиламина и амберлита LA-1 в ксилоле при комнатной температуре [1071]. Экстракция диэтиловым эфиром из растворов HNO₃ подробно описана в разделе «Экстракционные методы».

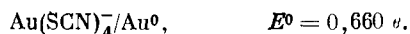
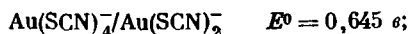
Для комплексного катиона [Au(NH₃)₄]³⁺ $pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4 \approx 30$ [674]. Комплексные аммиакаты кобальта взаимодействуют с AuCl₄⁻, образуя характерные кристаллы определенной формы и цвета [515].

Азид натрия образует с Au(III) комплексное соединение с отношением Au : N₃⁻ = 1 : 4, растворимое в воде, *n*-бутаноле, изоамиловом спирте и диизопропиловом эфире. Реагент предложен для фотометрического определения золота [873].

Описаны свойства гремячего золота [1343].

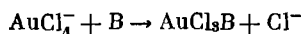
Роданидные комплексы и рейнекаты золота

Роданидные комплексы известны для золота (I, III). Стандартные потенциалы золота в роданидных растворах вычислены [798] для 20° С:

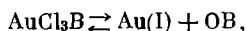


Для комплекса Au(SCN)₄⁻ $pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4 = 42$ ($\mu = 0$, 25° С) [674, 711, 799]. Для комплекса Au(SCN)₂⁻ $\beta_1 = 1,87 \cdot 10^{15}$ (с ошибкой ±20,1%), $\beta_2 = 9,57 \cdot 10^{16}$ (с ошибкой ±21,8%) [1111]. По данным [798], для Au(SCN)₄⁻ $K_{\text{уст}} = 10^{17}$, для Au(SCN)₂⁻ $K_{\text{уст}} = 10^{9,5}$.

Кинетику восстановления AuCl₄ раствором NaSCN изучали Казаков и соавт. [237]. Константа скорости $K_{10^5} = (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^2$, $K_{20^0} = (13,3 \pm 1) \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, теплота активации $\Delta H^\ddagger = 18 \text{ ккал/моль}$; энтропия активации $\Delta S^\ddagger = 7,0 \text{ э.е.}$ Реакция протекает в две стадии: 1) реакция замещения одного или двух атомов хлора на молекулу восстановителя (В)



и 2) внутримолекулярный процесс самовосстановления



где ОВ — окисленная форма восстановителя.

Подтверждением этому могут служить факты существования в твердой фазе соединений K[Au(SCN)₄] и K[AuJ₄], которые при растворении самопроизвольно превращаются в Au(SCN)₂⁻ и AuJ₂⁻. Последовательность расположения в ряд восстановителей по

уменьшению скорости восстановления AuCl_4^- совпадает с рядом уменьшения их окислительно-восстановительного потенциала:

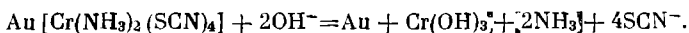
Вещество . .	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_3	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	NaSCN
$E^0, \text{ в}$	-0,230	0,170	0,200	0,420	0,770

Исследованием кинетики восстановления ионов AuBr_4^- роданидом показано [239], что восстановление протекает через ион SCN^- ; энергия активации равна $6,4 \pm 0,4$ ккал; на скорость реакции влияют рН раствора и температура.

В кристаллическом состоянии получен $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$. Инфракрасные спектры обнаруживают полосы поглощения при 2130 см^{-1} , что свидетельствует о связи группы SCN с Au через S [239].

Роданид золота(III) в присутствии ацетата цинка образует кристаллический осадок красного цвета $\text{Zn}[\text{Au}(\text{SCN})_5]$ [230]. Реакция используется для обнаружения золота. Роданид применяют для фотометрического определения золота [351, 905].

Соль Рейнеке восстанавливает $\text{Au}(\text{III})$ до $\text{Au}(\text{I})$, с которым образует соединение $\text{Au}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ розового цвета, малорастворимое в воде [39, 40, 1200—1202]. В щелочной среде $\text{Au}(\text{I})$ восстанавливается до элементарного [1201]:



Рейнекаты золота, полученные осаждением $\text{Au}(\text{I})$ солью Рейнеке или восстановлением $\text{Au}(\text{III})$ арсенидом натрия и добавлением соли Рейнеке, имеют различную форму кристаллов [1520].

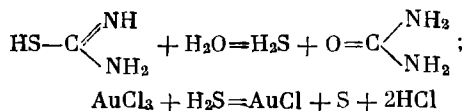
Соль Рейнеке применяют для обнаружения [41, 1520], гравиметрического [39, 1200—1202] и титриметрического [39, 1201, 1202] определения золота.

СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

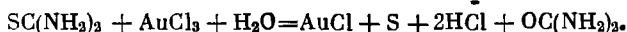
Тиомочевина и ее аналоги

Изучена [612] способность тиомочевины, мочевины, гуанидина и их производных осаждать золото(III). Из этих реагентов наиболее реакционноспособна тиомочевина.

При постепенном прибавлении тиомочевины выпадает оранжево-желтый осадок, растворяющийся в избытке реагента. Соединения золота с тиомочевинной изучал Рейнольдс [1348], установивший химическим путем состав соединения $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}$; при избытке реагента получено соединение $\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2$. Потенциометрическим титрованием установлено [388], что вначале $\text{Au}(\text{III})$ восстанавливается до $\text{Au}(\text{I})$, причем компоненты взаимодействуют в отношении 1 : 1



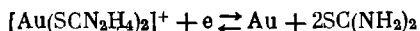
или



Следующие две молекулы тиомочевины расходуются на образование комплекса Au(I). Реакция протекает одинаково при кислотности 1—4 *N* HCl и pH 1—10. Отношение Au: SC(NH₂)₂, равное 1 : 3, подтверждено [406] при исследовании вольтамперных кривых на фоне 0,5 *M* KNO₃, 0,5 *N* H₂SO₄ и 0,1 *M* HCl. Это же отношение подтверждено в работе [906]. Считается [406] также, что вначале две молекулы тиомочевины восстанавливают Au(III) до Au(I), а в точке эквивалентности образуется комплексное соединение состава [Au(SCN₂H₄)₂]⁺. Ратке [1344] элементарным анализом сульфида золота, полученного разложением его тиомочевинного комплекса показал, что в комплексе золото имеет степень окисления +1.

Кинетику восстановления AuCl₄⁻ тиомочевинной изучали авторы работы [237]; константы скорости при 20 и 30° C равны соответственно $(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ и $(9,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·мин⁻¹; теплота активации $\Delta H^\ddagger = 7,0$ ккал/моль; энтропия активации $\Delta S^\ddagger = -24$ э. е.

Для реакции



при 25° C $E^0 = 0,380 \pm 0,010$ в [241].

Соединение экстрагируется на 90—98% из солянокислых растворов средними и кислыми эфирами алкилфосфоновых кислот и их солей, алкилдитиофосфорными кислотами и их эфирами и трибутилфосфатом [660].

При облучении ультрафиолетовыми лучами комплекс люминесцирует красно-оранжевым цветом [463], при длительном стоянии растворов выпадает Au₂S.

Получено соединение [Au(SCN₂H₄)₂]ClO₄ прибавлением H₂AuCl₄ к концентрированному раствору тиомочевины и последующим подкислением при небольшом охлаждении. Соединение не содержит кристаллизационной воды, устойчиво при хранении без признаков разложения [241]. Представляет собой белый кристаллический порошок.

Тиомочевину применяют для обнаружения [463], кинетического [392], амперометрического [405, 542, 689, 785, 906] определения, концентрирования [1460] и электролиза золота из анионов.

Фенилтиомочевина [673] дает с Au(III) осадок желтого цвета. Реагент применяют для обнаружения золота. Изучено [885] взаимодействие Au(III) с фенилтиомочевинной, аллилтиомочевинной и S-ди-*o*-толилтиомочевинной в 0,012—0,6 *M* HCl или HNO₃.

При pH 2 *o*, *o'*-диметоксидифенилтиомочевина осаждает Au(III) [612]; аналогичный эффект дают *n*, *n'*-дисульфамидифенилтиомочевина и дипиридилтиомочевина. Изучено [603] взаимодействие Au(III) с производными тиазолтиомочевины. Реагенты

взаимодействуют с Au(III) в солянокислых растворах и более чувствительны, чем производные фенилтиомочевины.

Селеномочевина образует с Au(III) осадок грязно-желтого цвета, растворимый в избытке реагента [432].

Диарилтиокарбазоны

Из реагентов этого класса в аналитической химии золота используют дифенилтиокарбазон (дитизон), *o*-дитолилтиокарбазон и ди- β -нафтилтиокарбазон.

Сведения о свойствах соединений золота с дитизоном и применении дитизона для определения золота систематизированы в монографии Иванчева [225]. Фишер [958, 959] считал, что при взаимодействии Au(III) с дитизоном вначале происходит реакция окисления-восстановления золота, а затем образуется дитизонат золота(I), причем в кислой среде образуется соединение с реагентом в кето-форме AuDz, а в нейтральной или слабощелочной средах — соединение с реагентом в енольной форме Au₂Dz. Позже [960] Фишер установил, что золото в виде Au(I) взаимодействует с дитизоном в CCl₄ при кислотности водной фазы от 0,5 M H₂SO₄ до pH 12. При этом реагент в кетонной форме образует соединение желтого цвета, а в енольной форме — красноватые хлопья, нерастворимые в CCl₄, устойчивые в щелочной среде. В кислой среде наблюдается частичное окисление дитизона. В зависимости от pH водной фазы могут получиться [773] комплексы золота с дитизоном в CHCl₃ различного состава:

Кислотность	6 N H ₂ SO ₄	4 N H ₂ SO ₄	0,1 N H ₂ SO ₄	pH 7,9	pH 8,5	pH 9,3
Отношение Au : Dz . . .	1,75 : 1	1,91 : 1	1,74 : 1	0,97 : 1	0,90 : 1	1,01 : 1

Комплекс состава 2 : 1 окрашен в желтый цвет ($\lambda_{\max} = 315 \text{ нм}$), 1 : 1 — в красно-коричневый ($\lambda_{\max} = 500 \text{ нм}$).

Дитизонат золота полностью экстрагируется хлороформом [137] при кислотности 0,5—1,0 M HCl. При более низкой кислотности извлечение неполное, при более высокой замедляется экстракция. Дитизонат золота экстрагируется бензолом на 100% из 6—14 N H₂SO₄, экстракты имеют максимум светопоглощения при 450 нм ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$) [235]. Экстракцию золота дитизоном в присутствии трихлоруксусной кислоты и перхлората натрия изучали Петрухин и соавт. [418].

Дитизон применяют для обнаружения [636, 958], титриметрического [254, 402, 534, 659, 907, 939, 1114, 1392, 1393, 1469, 1538], экстракционно-фотометрического [939, 1212], полярографического [268] определения золота, концентрирования [224, 600, 714, 1463] и отделения [823, 1065, 1421].

o-Дитолилтиокарбазон (ацетоновый раствор) осаждает Au(III) в виде осадка светло-коричневого цвета, растворимого в CCl₄, CHCl₃ и CS₂. Реагент в виде раствора в CCl₄ или CHCl₃ также

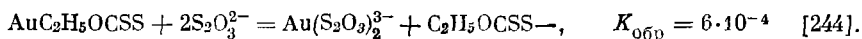
взаимодействует с Au(III), при этом зеленая окраска органического слоя изменяется в желтую [553].

Ди- β -нафтилтиокарбазон взаимодействует с Au(III), образуя соединение розового цвета, растворимое в CHCl_3 . Оптимальная кислотность водной фазы при экстракции — pH 6,0 (цитрат аммония). Экстракты имеют максимум поглощения при 475 н.м. , $\epsilon = 8,35 \cdot 10^4$. Реагент взаимодействует со многими ионами [923].

Ксантогенаты

Взаимодействие Au(I) с ксантогенатами изучали Усатенко с сотр. [609]. Они считают, что при комплексообразовании атом хлора в хлоридном комплексе Au(I) замещается на лиганд. Ионные произведения для этил-, бутил- и изоамилксантогената Au(I) равны соответственно $(3,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-28}$; $(2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-30}$; $(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-30}$. По устойчивости ксантогенаты различных ионов располагаются в следующий ряд [428]: $\text{Hg}^{2+} > \text{Hg}^+ > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Bi} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Zn}$.

Этилксантогенат золота растворяется в разбавленных растворах тиосульфата:



Получены алкилксантогенаты ROCSSAu , где R — метил-, этил-, *n*-пропил-, изопропил-, *n*-бутил-, изобутил-. Осаждение количественное, соединения нерастворимы в воде и обычных органических растворителях; т. пл. 160—168° С [903].

Диалкил-, моно- и диарилдителиокарбаминаты

Соединение золота с диэтилдителиокарбаминатом натрия изучали Бобтельский и Эйзеншtedтер [807] методом гетерометрического титрования. Тулюпа и Усатенко [594] на основании результатов амперометрического титрования по аналогии взаимодействия Au(III) с сульфид-ионами считают, что вначале Au(III) восстанавливается до Au(I), которое взаимодействует с новой молекулой реагента, образуя комплексное соединение. Молярное отношение Au(III) : R = 1 : 2. Золото(I) образует соединение 1 : 1, что подтверждено амперометрическим титрованием.

Кукула и соавт. [1134] показали, что золото образует с диэтилдителиокарбаминатом три комплекса. С Au(I) образуется комплекс 1 : 1. Золото(III) образует при недостатке реагента соединение 1 : 1, хорошо экстрагируемое хлороформом и бензолом. При избытке реагента образуется комплекс 1 : 2, экстрагируемость которого зависит от диэлектрической постоянной растворителя и от природы кислоты. В среде 1N H_2SO_4 экстрагируемость растет в ряду: ксилол < диэтиловый эфир < этилацетат < CHCl_3 < метилизобутилкетон < бутанол < нитрометан; в 1 M HCl экстрагируемость растет в ряду: диэтиловый эфир < ксилол, этилацетат < метилизобутилкетон < CHCl_3 < бутанол < нитрометан.

Состав соединений подтвержден радиометрическим титрованием растворами диэтилдитиокарбаминатов ^{203}Hg , ^{64}Cu и ^{65}Zn .

Диэтилдитиокарбаминат золота количественно экстрагируется хлороформом из растворов, содержащих фторид и винную кислоту, при pH 6,0—8,0 [384] и трибутилфосфатом из хлоридно-аммиачного раствора с pH 8,5—9,5. Установлено [269] отношение $\text{Au} : \text{R} = 1 : 3$. Изучена [418] экстракция соединения Au(III) с диэтилдитиокарбаминатом.

Позже Тулюпа и соавт. [596] показали, что в кислых растворах все тиокарбаминаты взаимодействуют ступенчато с Au(III) , образуя последовательно комплексы AuACl_2 , AuA_2Cl , AuA_3 . При $\text{pH} > 8$ Au(III) восстанавливается до Au(I) , затем взаимодействующего с избытком реагента. Восстановление катализируют органические растворители.

Изучено взаимодействие Au(III) со многими моно-, диарил- и диалкилдитиокарбаминатами [415] и на основании потенциометрических данных вычислены [609] ионные произведения L_p дитиокарбаминатов золота(I) (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Ионные произведения дитиокарбаминатов золота (I) [609, 611]

Дитиокарбаминат	Анион	L_p	$-\lg L_p$
Диэтил-	$(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{NCSS}-$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-30}$	29,80
Диизопропил-	$(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{NCSS}-$	$(4,3 \pm 2,3) \cdot 10^{-31}$	30,36
Дипропил-	$(\text{H}_7\text{C}_3)_2\text{NCSS}-$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-31}$	30,77
Дибутил-	$(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{NCSS}-$	$(5,3 \pm 2,2) \cdot 10^{-33}$	32,27
Дибензил-	$(\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2)_2\text{NCSS}-$	$(0,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-32}$	31,15
Дициклогексил-	$(\text{H}_{11}\text{C}_6)_2\text{NCSS}-$	$(3,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-32}$	31,44
Гексаметилен-	$\text{H}_{12}\text{C}_6\text{NCSS}-$	$(1,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-31}$	30,79
Пиперидин-	$\text{H}_{10}\text{C}_5\text{NCSS}-$	$(2,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-30}$	29,64
Диэтанол-	$(\text{HOCC}_2\text{H}_4)_2\text{NCSS}-$	$(1,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-30}$	29,80
Карбоксиметил-	$\text{HOCCCH}_2\text{NHCSS}-$	$(6,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-31}$	30,19
Бутил-	$\text{H}_9\text{C}_4\text{NHCSS}-$	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-31}$	30,85
Бензил-	$\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{NHCSS}-$	$(1,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-31}$	30,92
2-Этилгексил-	$\text{H}_{15}\text{C}_8\text{NHCSS}-$	$(1,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-33}$	32,85

Бутилдитиокарбаминат Au(III) количественно экстрагируется бутилацетатом из растворов с кислотностью от $10N$ H_2SO_4 до pH 13 и $5,5N$ HCl до pH 13 [595]. Дибутилдитиокарбаминат Au(III) экстрагируется также количественно бутилацетатом из растворов $3N$ HCl или $7N$ H_2SO_4 до pH 13.

Натриевые и кальциевые соли дитиокарбаминовых кислот ДТКК (N-метил-N-глицидил-ДТКК, α -карбокси-N,N-цикло-тетраметил-ДТКК, N-карбоксиметил-ДТКК, N-нитрило-

ДТКК) образуют с Au(III) растворимые в воде окрашенные соединения, цвет которых аналогичен диэтилдитиокарбаминату золота в органических растворителях [811].

Ди-(карбоксиметил)-дитиокарбаминат аммония дает с Au(III) растворимое соединение желтого (рН 4—14) или оранжевого (рН 2) цветов [1066].

Реагенты этой группы применяют для фотометрического [269] и амперометрического [594] определения, концентрирования [37, 38, 279, 409] и выделения [771, 772, 774, 1135] золота. Диэтанолдитиокарбаминат применяют для фотометрического [593], а бутил-, бензил- и карбоксиметилдитиокарбаминаты для амперометрического [610, 611] определения золота.

Тетрабутилтиурамдисульфид образует с Au(III) устойчивые кристаллические осадки $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{NCS}_2\text{Au}$ и $[(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{NCS}_2]_3\text{Au}$. Осадки аналогичного состава получены с производными тетраорганогиурамдисульфида $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCS}_2]_3\text{Au}$, $[(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{NCS}_2]_3\text{Au}$, $[(\text{H}_5\text{C}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCS}_2]_3\text{Au}$ [555].

Диметилдиселенокарбаминат натрия $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}(=\text{Se})\text{SeNa}$ образует с Au(III) соединение коричневого цвета, моментально разлагающееся в водном растворе с выделением металла [74].

Роданины и тиогидантоины

При изучении бензилиденроданина и его производных [294] выяснено влияние природы заместителя в бензольном ядре, длины цепи конъюгации, положения заместителя в бензольном ядре бензилиденроданина, дополнительного ауксохрома и природы ядра, связанного с роданином, на чувствительность реакции. Наиболее чувствителен *n*-диэтиламинобензилиденроданин: чувствительность 0,02 мкг/мл Au, предельное разбавление 1 : 10⁵.

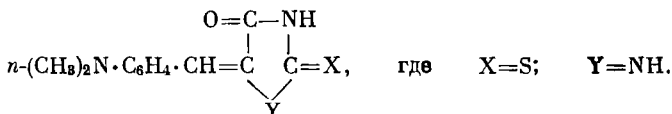
Соединения AuBr_4^- с роданином, 5-салицилиденроданином, 5-*n*-диметиламинобензилиденроданином и 3-фенилроданином флуоресцируют [598].

Изучено [1426] 22 производных роданина, содержащих заместители в положениях 3 или 5. Все реагенты образуют с Au(III) при рН 1 (HCl, HNO₃) — рН 7,2 коллоидные растворы комплексных соединений, окрашенные в различные оттенки красного цвета и не экстрагируемые растворителями. При введении сульфогруппы получают растворимые в воде комплексы. Реагенты непригодны для фотометрических определений. 4-Карбэтокси-5-метил-2-фурфурилиденроданин образует с Au(III) окрашенное соединение [1283].

Из реагентов этой группы в аналитической химии золота используют только *n*-диметиламинобензилиденроданин. Соединение с Au(III) растворимо в HCl₃, CCl₄, изоамиловом спирте, диэтиловом эфире, изоамилацетате, смеси бензол — хлороформ (1 : 3) [879] или (3 : 8) [456]. Экстракт в хлороформе флуоресцирует желто-оранжевым цветом [683]. Реагент применяют для обнаружения [952], фотометрического [456, 636, 641, 870, 879,

1018, 1044, 1239, 1369], флуориметрического определения [683], концентрирования [285, 1511] и отделения [599] золота. Реагент использован как активная часть молекулы при синтезе селективного ионита на благородные металлы [1170].

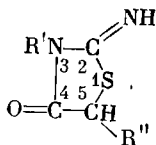
Изучено [536] влияние заместителей на реакционную способность *n*-диметиламинобензилиденпроизводных азолидонов



n-Диметиламинобензилиденроданин-2-тиогидантоин образует с Au(III) соединение фиолетового цвета. Реакцию подавляют анионы CN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , J^- , CrO_4^{2-} ; не мешают Br^- , Cl^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- . Реагенты с заместителями $\text{X}=\text{O}$ и $\text{Y}=\text{S}$ или $\text{X}=\text{NH}$ и $\text{Y}=\text{S}$ не взаимодействуют с Au(III) с видимым эффектом.

2-Тиогидантоин и его производные (5-бензилиден-2-тиогидантоин, 5-бензилиден-3-фенил-2-тиогидантоин, 5-салицилиден-1-ацетил-2-тиогидантоин и 5-салицилиден-3-фенил-2-тиогидантоин) взаимодействуют с AuBr_4^- [598]. Эти реагенты менее чувствительны, чем производные роданина.

Изучены [597] качественно реакции псевдо thiогидантоинов —



- | | |
|---|---|
| I— $\text{R}'=\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$; | $\text{R}''=2\text{H}$; |
| II— $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; | $\text{R}''=2\text{H}$; |
| III— $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; | $\text{R}''=(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ |

с ионами Au(III). Можно обнаружить следующие количества золота: по 0,2 мг — с I и II, 0,6 мг — с III.

Арильные заместители в положениях 3 и 2 увеличивают чувствительность реагентов: функционально-аналитической группой является >C-S-C(=R)-N< . В зависимости от природы R интенсивность окраски уменьшается в ряду: $=\text{S}>=\text{O} > =\text{NH}$, $=\text{N-OH}>=\text{N-N}=\text{}$

8-Оксихинолин, 8-меркаптохинолин и их производные

Золото(III) взаимодействует с 8-оксихинолином, образуя осадок зеленого цвета $\text{AuCl}_2\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$ [1429]. Соединение плавится с разложением при 155° С, ограниченно растворимо в ацетоне и хлороформе, не растворяется в воде и эфире. Раствор в хлороформе имеет максимумы поглощения при 400 и 580 нм и минимумы при 340 и 480 нм.

Описаны получение и свойства диметилауриоксихинолината $(\text{H}_3\text{C})_2\text{AuL}$. Соединение нерастворимо в воде, но растворяется в органических растворителях. В кристаллическом состоянии и в растворах диамагнитен. В растворах метанола и бензола существует в форме мономера. Ионы Au(III) координируют 2 атома углерода метильных групп и атомы азота и кислорода 8-окси-хинолина [1357].

В зависимости от pH и концентрации хлорид-ионов состав соединения Au(III) с 8-меркаптохинолином (тиооксин) различен: в нейтральной и слабокислой среде (pH 3—6) в отсутствие больших количеств хлорида состав осадка $(\text{C}_9\text{H}_5\text{NS})_3\text{Au}$; при pH 1—2 в присутствии хлорида или в растворах 0,1—1 M HCl состав соединения при недостатке реагента $\text{C}_9\text{H}_6\text{NSAuCl}_2$, а при избытке — $\text{C}_9\text{H}_6\text{NSAuCl}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NSH}$ [607].

Методом изомолярных серий показано [502] образование малорастворимых соединений с отношением $\text{Au} : \text{тиооксин} 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$ и $1 : 4$. Отмечено ступенчатое комплексообразование при различной концентрации хлорид-ионов: $\text{AuCl}_2\text{Sx}, \text{AuClSx}_2, \text{AuSx}_3, \text{HAuSx}_4$. Соединения с отношением $1 : 1$ и $1 : 2$ хорошо растворимы в хлороформе; в соединении $1 : 4$ золото восстанавливается в хлороформном растворе, образуя соединение золота(I) с отношением компонентов $1 : 2$, окрашенное в ярко-красный цвет. В соединении HAuSx_4 одна молекула реагента входит во внутреннюю сферу комплекса. Изучена [418] экстракция тиооксината Au(III) в присутствии трихлоруксусной кислоты и перхлората натрия.

Меркаптохинолинат золота образуется также в сильнокислой среде [45], но не экстрагируется органическими растворителями. Тиомочевина препятствует образованию тиооксината золота. Амперометрическим титрованием установлено [607], что Au(I) образует с тиооксином соединение $1 : 1$. По устойчивости тиооксинаты различных ионов располагаются в следующий ряд [46]: $\text{Re} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Hg} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Mo} > > \text{Cu} > \text{W} > \text{Cd} > \text{In} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Ir} > \text{V} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{As} > > \text{Sb} > \text{Sn} > \text{Bi} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Ti}$. Сероводород не взаимодействует с тиооксинатом золота при pH 1—10 вследствие высокой прочности связи $\text{Au} \cdots \text{N}; \text{CN}^-$ препятствует образованию тиооксината.

Реагент применяют для гравиметрического [502] и амперометрического [552, 607] определения золота.

Производные меркаптохинолина (4-метил-8-меркаптохинолин, 3-бром-8-меркаптохинолин, 5-бром-8-меркаптохинолин, 5-хлор-8-меркаптохинолин) образуют с золотом малорастворимые соединения. Состав осадков зависит от концентрации золота и реагентов [59]. Наиболее перспективен 5-бром-8-меркаптохинолин. Реагенты применяют для амперометрического определения золота [60].

8-Меркаптометилхинолин образует с Au(III) при pH 2,2—9,1 бесцветное внутриккомплексное соединение [47].

Другие гетероциклические соединения

Меркаптобензотиазол в этанольном растворе осаждает Au(III) в виде кристаллического желтовато-белого осадка $Au(C_7H_4NS_2)_3$ [555, 1416]. Реагент применяют для гравиметрического [260, 1416] и амперометрического [180, 785] определения и концентрирования [599] золота.

Меркаптобензимидазол образует с Au(III) белый аморфный осадок, растворимый в этаноле и горячей воде, но нерастворимый в холодной воде. Осаждение практически количественное. При нагревании осадка с разбавленным этанолом, содержащим аммиак, осадок становится кристаллическим [1137]. Состав осадка [555] $Au(C_6H_4NSCS)_3$. Растворимость меркаптобензимидазолатата золота при pH 1,0; 2,0; 4,0 и 5,0 (в моль/л) равна $4,2 \cdot 10^{-7}$; $1,1 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-6}$ и $2,9 \cdot 10^{-6}$ соответственно, а самого реагента — $2,48 \cdot 10^{-4}$; $2,52 \cdot 10^{-4}$; $2,6 \cdot 10^{-4}$ и $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно при тех же значениях pH [1511].

Меркаптобензимидазол сокристаллизуется с Au(III) на 99,4; 93,5 и 81,5% при pH 1, 3 и 5 соответственно, что используют для концентрирования золота [1511].

2-Пирролметиленимины образуют с Au(III) в нейтральной среде окрашенные осадки внутрикомплексных соединений [1454].

3,5-Диметилпиразол образует с Au(III) в водных растворах окрашенное соединение, экстрагирующееся органическими растворителями [1081].

1-Фенилтетразолин-5-тион осаждает золото из нейтральных, кислых и щелочных растворов. Соединение экстрагируется из 0,5—6 M HCl; 0,1—3M HNO₃; 0,1 N H₂SO₄; при pH 4 (цитратный буферный раствор); при pH 10 (хлоридно-аммиачный буферный раствор) и из раствора, содержащего комплексон III и хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10. Аналогично взаимодействуют Hg(II), Ag, Pd, Pt [1427, 1428].

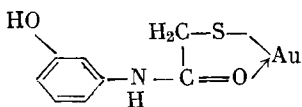
1,3-Диметил-4,5-диаминоурацил при взаимодействии с Au(III) окрашивает растворы в красный цвет (pH 2,04—11,20). При выполнении реакции на бумаге в присутствии золота появляются хлопья черно-серого цвета с красным отливом [1365].

Тиокислоты и их производные

Тиогликолевая кислота в среде минеральных кислот представляет чувствительный реагент на элементы группы H₂S, в особенности на Cu(II), Ag(I) и Au(III). Предельное разбавление от 1 : 5 · 10⁵ до 1 : 2 · 10⁶. Высокую чувствительность и устойчивость авторы [782] связывают с образованием пятичленного кольца при комплексообразовании. В среде 2—10 M HCl Au(III) осаждается в виде желтоватого малорастворимого осадка C₂H₃O₂SAu [1249]. Вероятно, вначале реагент восстанавливает Au(III) до Au(I), с которым образует осадок.

В минеральнокислой среде с золотом взаимодействуют также тиогликольанилиды, полученные из анилина, β -нафтиламина (тионалид); образуются осадки желто-коричневого цвета. Предельные разбавления в растворах 0,2 М НСl для соединения с тиогликолевой кислотой 1 : 5·10⁵, с анилидом тиогликолевой кислоты — 1 : 10⁶, с тионалидом — 1 : 2,5·10⁶ [783]. Наименее растворимо соединение с тионалидом, вероятно, состава AuT₃ [783]. Это отношение подтверждено измерением электропроводности, потенциометрическим и амперометрическим титрованием [578] и термогравиметрически [1479]. Осадок устойчив при высушивании до 230° С [1479]. По данным [1142], образуется соединение AuT₃.

m-(Меркаптоацетамидо)фенол [1318] при рН 2—4 образует с Au(I) осадок, малорастворимый в воде. Вначале Au(III) восстанавливается до Au(I), а затем выделяется осадок



При рН > 4 Au(III) восстанавливается до элементарного. Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1318].

Золото(III) дает осадки белого цвета с *N*-(3-нитрофенил)- α -меркаптоэтанамидом в кислой, нейтральной и щелочной средах, коричневого цвета с *N*-(4-нитрофенил)- α -меркаптоэтанамидом в нейтральной среде и белого цвета с *N*-(фенил)- α -меркаптоэтанамидом в щелочной среде [1514].

o-Тиоацетиламино-*n*-нитрофенол осаждает при рН 1—2 Au(III) при предельном разбавлении 1 : 5·10⁴. Реагент мало селективен и нечувствителен [838].

Тиогликолевую кислоту применяют для гравиметрического определения золота [1249], тионалид — для амперометрического [785] определения и концентрирования [599] золота, а изооктил-тиогликолевую кислоту — для группового отделения золота методом хроматографии на бумаге [970].

Получены соединения с α -тиомасляной C₂H₅CH(SAu)COOH [903], α -тиостеариновой C₁₈H₃₅O₂SAu, α -тиопальмитиновой C₁₆H₃₁O₂SAu, α -тиомиристиновой C₁₄H₂₇O₂SAu и α -тиолауриловой C₁₂H₂₃O₂SAu [1136] кислотами. Известна стронциевая соль ауритиогликолевой кислоты (CH₂SAuCOO)₂Sr [903].

Амиды C₆H₅CH(SH)CH₂C(=O)NHR (β -меркаптогидрокоричневой кислоты), где R — C₆H₅(I), C₆H₄OCH₃(II), C₆H₄Cl(III), а также *o*-меркаптобензамид (IV), 2-меркаптобензанилид (V) и *N,N'*-этилен-*bis*-(*o*-меркаптобензамид) (VI) образуют с Au(III) малоустойчивые окрашенные соединения, растворимые в хлороформе и этилацетате. Реагенты IV, V более сильные лиганды, чем I—III, так как содержат сопряженную связь в цикле, замыкающемся при образовании комплекса [1458].

Диэтилдитиофосфат образует с Au(I) прочное внутримолекулярное соединение, растворимое в CCl_4 . Реагент применяют для субстехиометрического выделения золота [489]. При взаимодействии с Au(III) реагент восстанавливает его до Au(I), с которым и образует соединение [1016].

Рубеановодородная кислота дает с Au(III) в зависимости от pH 3 нерастворимых соединения светло-коричневого цвета, растворимых в HCl , CS_2 , CCl_4 , диоксане, ацетоне, метаноле, этаноле. Молярные отношения Au : R = 1 : 1 (pH 1—3), 2 : 3 (pH 5—7) и 3 : 2 (pH 8—10). Реагент применяют для определения золота гетерометрическим титрованием [808].

N,N'-Дибензилрубеановодородная кислота в кислой среде образует с Au(III) бледно-желтый осадок; N,N'-дифенилрубеановодородная кислота — оранжево-красный неустойчивый осадок [1533].

Тиосалициловая кислота при pH 1 образует с Au(III) осадок белого цвета $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{COOH} \end{array} \right)_3 \text{Au}$. Состав осадка подтвержден амперометрическим титрованием и элементным анализом. Методом ИКС установлено, что при комплексобразовании Au(III) вытесняет ион водорода сульфгидрильной группы. Реагент применяют для амперометрического определения золота [575].

Другие серусодержащие реагенты

Унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия), взаимодействуя с Au(III), восстанавливает его до Au(I) и с ним образует осадок, растворяющийся в двукратном избытке унитиола. При этом раствор окрашивается в золотистый цвет [539]. Константа нестойкости комплекса $2,6 \cdot 10^{-46}$ ($\text{pK} = 45,62 \pm 0,21$) [615] и $3,8 \cdot 10^{-46}$ ($\text{pK} = 45,42 \pm 0,23$) [540]. Комплекс более прочен по сравнению с тиомочевинным и цианидным комплексами золота. Реагент предложен для амперометрического определения золота [539].

Толуол-3,4-дитиолат цинка взаимодействует с Au(III), образуя коричнево-розовый осадок, растворимый в дихлорэтилене. Реагент применяют для обнаружения золота [872].

Описан комплекс Au(II) с малеатонитрилдитиолатом и тетрабутиламмонием, представляющий светло-зеленый кристаллический осадок, устойчивый в отсутствие воздуха. Комплекс обладает парамагнитными свойствами [1506].

Золото(III) восстанавливается 6-меркаптопурином [142], образуя хлопьевидный осадок желтого цвета.

1-Фенил-2,4-дитиобиурет образует в 0,5 N H_2SO_4 с Au(III) осадок и может быть использован для амперометрического титрования золота [608]. В зависимости от кислотности образуются различные соединения: в кислой среде отношение Au : R = 1 : 2, в слабокислой и нейтральной оно колеблется от 1 : 1 до 1 : 0,75.

o-Меркаптофенилкетоны, эфиры *o*-меркаптобензойной кислоты, *S*-эфиры *o*-меркаптотиобензойной кислоты образуют с Au(III) соединения, растворимые в этилацетате, хлороформе и бензоле [1457].

4,4'-*бис*-(Диметиламино)тиобензофенон образует соединение красного цвета, растворимое в спиртах и пригодное для фотометрического определения золота [869].

Димеркаптопироны применяют для потенциометрического и амперометрического определения золота [25].

Бензолсульфонилтиобензамид [606] взаимодействует с Au(III) при отношении 1 : 3, давая малорастворимое соединение, произведение растворимости которого равно $1,5 \cdot 10^{-56}$. Реагент применяют для амперометрического титрования золота(III).

m- и *n*-Фенилендиамин-ди-(1-тетразолин-5-тион) образуют с Au(III) при pH 8—11 малорастворимые соединения $Au(C_8H_4N_8S_2)Cl$, пригодные для гравиметрического определения золота [1091].

2-Оксиметил-6-(2'-оксиметил-5'-окси-4'-пирон-6')-пиранил-[3,2- δ]-пиран-4,8-дион взаимодействует с Au(III), давая соединение вишне-красного цвета с максимумом поглощения при 535 нм; $\epsilon = 3 \cdot 10^3 \pm 100$; молярное отношение 1 : 1. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1522].

ω, ω' -Дихинальдилдисульфид образует с Au(III) соединение желтого цвета, экстрагирующееся хлороформом [48].

β-Дикетоны

Ацетилацетон применяется как экстрагент [1085, 1236, 1525] и как элюент в хроматографии [929, 1404] при отделении золота от платиновых металлов и никеля.

2-Фурилтрифторацетон образует с Au(III) соединение темно-синего цвета растворимое в метилизопропилкетоне. Чувствительность 10 мкг/мл Au. Реагент мало селективен [1222].

Золото(III) взаимодействует с 2-теноилтрифторацетоном, образуя оранжево-красный комплекс, растворимый в ксилоле. Реагент используют для фотометрического определения золота [1342].

Оксиазосоединения и азометиновые соединения

Пиридил-2-азо-1-диоксинафталин-сульфокислота-6 взаимодействует с Au(III) при pH 2,5—6,0, образуя окрашенные растворы [1047].

1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол образует с Au(III) соединение, экстрагируемое при pH 12,5—13,5 бензолом. Чувствительность $RD = 3,9$ [1272].

4-(2-Тиазолилазо)резорцин взаимодействует с Au(III) с образованием соединения состава 1 : 1; $\lg K_{уст} = 12 \pm 1$. Соединение образуется очень медленно; при нагревании скорость реакции увеличивается [1276a].

4(5)-Метил-5(4)-(*n*-диметиламинофенилазо)имидазол и 1-[4(5)-метил-5(4)-имидазолилазо]-2-нафтол взаимодействуют с Au(III) в слабокислой среде; образующееся окрашенное соединение экстрагируется хлороформом [1455].

Отсутствуют указания о взаимодействии Au(III) с азосоединениями ароматического ряда. Вероятно, реакционная способность гетероциклических оксиазосоединений обусловлена наличием гетероциклических атомов, обладающих неподеленной парой электронов и способных к осуществлению донорно-акцепторной связи с атомом комплекссообразователя.

Азотетин на основе тиазолилальдегида и *n*-аминодиметиланилина образует с Au(III) окрашенное соединение. Чувствительность 2,5 мкг Au в объеме 0,05 мл [604].

Оксимы и гидроксамовые кислоты

Пиридин-2-альдоксим взаимодействует с Au(III) в слабокислой среде с образованием соединения желтого цвета. Реагент применяется для обнаружения и фотометрического определения золота [1976].

Первые сведения о фенил- α -пиридилкетоксиме как реагенте сообщил Сен [1386]. Реагент образует с Au(III) в слабокислой среде осадок оранжево-желтого цвета, растворимый в хлороформе. Экстракты имеют максимум светопоглощения при 420 нм; $\epsilon = 1,31 \cdot 10^4$. Реагент применяют для обнаружения [1387] и фотометрического определения [614, 1385] золота.

2,2'-Дипиридилкетоксим образует с Au(III) комплекс желтого цвета, растворимый в воде и дихлорметане. Отношение компонентов Au : R = 1 : 3; экстракты имеют максимум светопоглощения при 459 нм. Реагент предложен для фотометрического определения золота [1052].

Ди-2-тиенилкетоксим при pH 2,4—3,0 осаждает Au(III) в виде соединения $Au(C_8H_6NOS_2)_2OH$. Реагент применяют для гравиметрического [1053] и нефелометрического [1054] определения золота.

Ряд моно- и диоксимов (3-метилиндан-1-он-2-оксим, 3,3-диметилиндан-1-он-2-оксим, 3-фенилиндан-1-он-2-оксим, 3-метил-3-фенилиндан-1-он-2-оксим и 3,3-дифенилиндан-1-он-2-оксим) образуют при нагревании с Au(III) окрашенные растворы или осадки [751].

Оксимы 4,4'-бтиазола позволяют обнаружить золото с чувствительностью 2,5 мкг в 0,05 мл раствора [605]. Диацетилдиоксим применяют для гравиметрического определения золота [1466].

1,3-Диметил-5-нитрозо-6-аминоурацил в таутомерной форме в щелочной среде [1,3-диметилалоксанимид-(4)-оксим-(5)] при добавлении к растворам Au(III) вызывает розовое окрашивание (pH 7); при pH 8 и нагревании выпадает темный осадок [1366].

м-Нитробензамидоксим в виде 0,1%-ного этанольного раствора образует с Au(III) в среде ацетата натрия осадок, постепенно темнеющий [1138].

Золото(III) взаимодействует с тиогидроксамовыми кислотами $R(SH)C=NOH$ (где $R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, C_6H_5, n-CH_3-C_6H_4, m-CH_3-C_6H_4, p-Cl-C_6H_4, m-Cl-C_6H_4, \beta-C_{10}H_7, \alpha-C_4H_9O, \alpha-C_4H_9S$) и замещенными *o*-метилтиогидроксамовых кислот $R(SH)C=NOCH_3$ (где $R=CH_3, C_6H_5, n-CH_3C_6H_4, p-Cl-C_6H_4$) [1264].

В аналитической химии золота применяют койевую [369, 451], дифенилвиолуровую [1405] и танниновую [262] кислоты. Описано применение формазана, образующегося при взаимодействии $Au(III)$ с эквимолярной смесью гидразида изоникотиновой кислоты и 2,3,5-трифенилтетразолийхлорида [1028]. Применяют также дибензофуран-2-сульфокислоту [925] и эфиры α, β -ненасыщенной меркаптокоричной кислоты [1456].

ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ

Родаминовые (ксантеновые) красители

Из реагентов этого класса применяют главным образом родамин С. Ассоциат $Au(III)$ и родамин экстрагируется неполярными растворителями: бензолом из растворов бутилцеллольва в 3 *M* HCl или из 0,75 *M* HCl [228], изопропиловым эфиром [1317], смесями бензола с эфирами.

Растворы соединения $AuCl_4^-$ с родамином С в бензоле имеют максимум поглощения при 560 *нм*, максимум флуоресцентного излучения при 580 *нм*. Оптимальная кислотность 0,15—0,9 *M* HCl или 3—4 *N* H_2SO_4 при концентрации $>0,4$ *г-ион/л* Cl^- и 0,009% реагента [583]. Родаминат, полученный в кислом растворе HBr , можно использовать для флуориметрического определения золота. Эфирно-бензольные экстракты устойчивы в течение часа, имеют красно-оранжевую флуоресценцию. Свечение максимально при экстрагировании из 4 *M* HBr [547].

Реагент применяют для обнаружения [1230, 1234], фотометрического [179, 251, 283, 1284, 1317], флуориметрического [583, 1214] определения и выделения [286] золота.

Ассоциаты золота(III) с родамином 6Ж, этилродамином С и бутилродамином С флуоресцируют. Чувствительность 0,5 *мкг* Au (родамин 6Ж, этилродамин С) и 0,015 *мкг* Au с родамином С. Наибольший интерес представляет бутилродамин С, образующий ионный ассоциат, флуоресцирующий красно-оранжевым цветом [447, 450, 452]. Реагент применяют для флуориметрического определения золота.

Трифенилметановые красители

Малахитовый зеленый взаимодействует с цианидным комплексом $[Au(CN)_2]^-$, образуя ионный ассоциат $C_{23}H_{26}N_2[Au(CN)_2]$ экстрагируемый из слабокислых или нейтральных растворов четыреххлористым углеродом, диэтиловым эфиром, бензолом, бром-

бензолом. Метилэтилкетон, изоамиловый и изопропиловый спирты экстрагируют реагент вместе с ассоциатом и непригодны как экстрагенты. Константа нестойкости соединения $3,7 \cdot 10^{-5}$. Реагент применяют для фотометрического определения золота [732].

Молярный коэффициент погашения для соединения золота с метиловым фиолетовым в трихлорэтилене при 600 мμ равен $2,79 \cdot 10^4$. Реагент применяют для фотометрического определения золота [569, 863, 924].

Устойчивость окраски экстракта соединения Au(III) с кристаллическим фиолетовым сильно зависит от чистоты применяемого экстрагента. Оптическая плотность бензольного экстракта в течение 5 суток изменяется на 8%; бензольного экстракта, разбавленного ацетоном, — на 12% [64—66]. Реагент применяют для фотометрического определения золота [135, 136, 275, 480, 1122] и его отделения от свинца и меди [599]. Кристаллический фиолетовый образует окрашенное соединение с продуктом окисления иодида золотом(III) и используется для фотометрического определения золота [491].

Ассоциат Au(III) с бриллиантовым зеленым экстрагируется амилацетатом, бутилацетатом, изоамилацетатом, изобутилацетатом, изопропилацетатом. Для практических целей удобно применять бутилацетат [342, 343]. Реагент применяют для фотометрического [341—343, 389, 491, 1420] определения золота.

Антипириновые красители

Из реагентов этого класса используют 4-диметиламинофенил-4'-метилбензиламинофенилантпирилкарбинол (монобензил, хромпирозол I) для фотометрического определения золота [73, 134, 222, 223].

Оксазиновые и тиазинные красители

Реагенты применяют для обнаружения [786] и фотометрического определения золота. Важнейшие свойства соединений приведены в табл. 16.

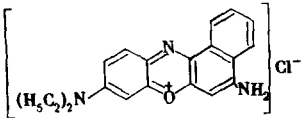
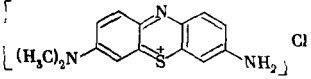
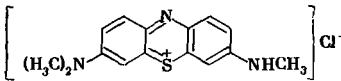
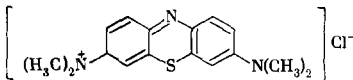
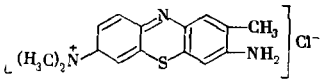
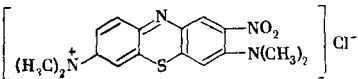
Огневые соединения

Тетраэтиламмонийхлорид осаждает Au(III) в виде малорастворимого соединения канареечно-желтого цвета. Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1217].

Перхлорат тетрабутиламмония образует с $AuCl_4^-$ ионный ассоциат $(C_4H_9)_4N^+AuCl_4^-$, экстрагирующийся хлороформом и пригодный для фотометрического определения золота [817].

Иодид триметилфениламмония осаждает Au(III) при pH 4,4—4,8 в виде соединения $[(CH_3)_3(C_6H_5)_3N]^+AuI_4^-$, содержащего 23,4%

Важнейшие свойства новых ассоциатов золота(III) с оксазиновыми
и тиазиновыми красителями

Реагент	Формула реагента	Растворители для ассоциата	λ_{\max}	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Диметил- голубой		Хлорбензол, CHCl ₃ , дихлорэтан, бензол + ацетон [572]	645	7,2
Диметил- тионин		Дихлор- этан + три- хлорэтилен (1 : 3), C ₆ H ₆ , толуол, сложные эфиры [572]	645	6,8
Триме- тилтио- зин		Дихлор- этан + три- хлорэтилен (2 : 1), C ₆ H ₆ , толуол, сложные эфиры [572]	660	11,3
Метиле- товый голубой		Дихлор- этан + три- хлорэтилен (1 : 4) [571], хлороформ [410]	655—660	12,0
Голуиди- товый голубой		Дихлор- этан + три- хлорэтилен (1 : 1) [571]	660	11,2
Метиле- товый зеленый		То же	655	9,0

Au. Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1516].

Соединения цианидного комплекса Au(I) с четвертичными аммониевыми основаниями экстрагируются диизобутилкетонем. Экстракцию используют при атомно-абсорбционном определении золота [1003].

Золото(III) образует с тетрафениларсонийхлоридом ионный ассоциат $[(C_6H_5)_4As]^+AuCl_4^-$, растворимый в хлороформе. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1250]. Растворимость соединения в хлороформе $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в 1,2-дихлорэтаноле $> 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $K_{R_4AsAuCl_4}/K_{R_4AsCl} = 1,5 \cdot 10^6$ [324].

Тетрафениларсоний в присутствии азидата натрия образует с $AuCl_4^-$ соединение $[(C_6H_5)_4As][Au(N_3)_4]$ коричнево-красного цвета, разлагающееся при $145^\circ C$. В инфракрасных спектрах обнаружены симметричные и асимметричные валентные колебания N_3^- при 1270 и 2030 cm^{-1} [775].

Хлорид трифенилселенония образует с $AuCl_4^-$ малорастворимое соединение $[(C_6H_5)_3Se][AuCl_4^-]$, т. пл. $162^\circ C$. При pH 2—6 реагент количественно осаждает из бромидных растворов соединение $[(C_6H_5)_3Se][AuBr_4^-]$, экстрагируемое хлористым метиленом [1548].

Описан синтез тетраселеницианатаурата тетрафениларсония $[(C_6H_5)_4As][Au(SeCN)_4]$, кристаллизующегося в виде блестящих пластинок или иголочек пурпурного цвета, т. пл. $102^\circ C$. Молярная электропроводность при $24 \pm 0,5^\circ C$ в диметилформамиде равна $76,3$ $om^{-1} \cdot cm^2 \cdot моль^{-1}$; частоты колебаний C—N равны 2118 cm^{-1} , C—Se 516 cm^{-1} [1378].

Полиэтиленгликоли

Соединение полиэтиленгликоля с $AuCl_4^-$ экстрагируется метилхлоридом, экстракт поглощает в ультрафиолетовой части спектра. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1543]. Бромидный комплекс золота с полиэтиленгликолем (мол. в. 400—6000) в метилхлориде имеет максимум светопоглощения при 394 нм, оптимальная кислотность pH 1—4. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1545]. В среде фосфатного буферного раствора $AuBr_4^-$ образует соединение бледно-желтого цвета, растворимое в метилхлориде и пригодное для фотометрического определения золота [856].

Полиэтиленгликоли применяют для фотометрического определения [352, 353, 449, 550, 1543—1545] и отделения золота.

Антипирин и его производные

При pH 2—6 на фоне 1 M KCl или KBr антипирин восстанавливает Au(III) до Au(I). Аналогично ведет себя диметиламиноантипирин. Компоненты взаимодействуют в молярном отношении

1 : 1. Реагент применяют для амперометрического определения золота [334].

Ионы AuCl_4^- в кислой среде образуют с диантипирилметаном осадок $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuCl}_4$ желто-оранжевого цвета, нерастворимый в эфире, бензоле, толуоле, CCl_4 , циклогексане, малорастворимый в воде и разбавленных кислотах, умеренно растворимый в метаноле и этаноле, хорошо растворимый в концентрированных кислотах, смесях кислот, дихлорэтане, ацетоне и хлороформе. Ионы AuBr_4^- также образуют осадок $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuBr}_4$ [71].

Диантипирилпропилметан дает с AuCl_4^- и AuBr_4^- осадки $(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuCl}_4$ и $(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuBr}_4$; отношение к кислотам и органическим растворителям аналогично отношению соединений с диантипирилметаном [71]. Экстракцию соединений галогеноауратов с диантипирилпропилметаном и другими производными антипирина изучали [503].

Диантипирилфенилметан образует с AuCl_4^- и AuBr_4^- осадки $(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuCl}_4$ и $(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4) \cdot \text{HAuBr}_4$ со свойствами, аналогичными свойствам соединений с диантипирилметаном [71].

Соединения AuCl_4^- и AuBr_4^- с производными пиразолона экстрагируются дихлорэтаном; экстрагируемость сильно зависит от кислотности раствора и почти не зависит от концентрации Cl^- и Br^- . Реагенты можно использовать для разделения Au и Te и для фотометрического определения золота.

Ниже приведены реагенты, продукты взаимодействия которых с ионами золота не всегда четко установлены; некоторые из этих реагентов образуют ионные ассоциаты, другие реагенты образуют комплексные соединения, третьи реагенты могут образовывать соединения того и другого типа, причем это зависит от условий эксперимента.

Азотсодержащие гетероциклические соединения

Пиридин осаждает Au(III) в виде малорастворимого соединения $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. При дальнейшем прибавлении пиридина атомы хлора внутренней сферы замещаются пиридином, и образуется растворимое соединение $[\text{Au}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_3$ [530]. Растворимость пиридинтетрабромаурата в этаноле составляет ориентировочно 40 г/л при 20° С и 10 г/л в кипящем этаноле. Соединение хорошо растворимо также в ацетоне и метаноле. Плотность соединения 3,64 г/см³ при 30° С [1351].

Выделены [802] соединения золота с 2,2'-дипиридиллом (dipy): $[\text{AuCl}_2(\text{dipy})][\text{AuCl}_4]$, $[\text{AuBr}_2(\text{dipy})][\text{AuBr}_4]$. Измерена [1023] молярная электропроводность этих соединений в растворах нитробензола и нитрометана.

Растворы соединений в нитрометане имеют максимумы светопоглощения около 375 нм (хлоридные комплексы) или при 400—425 нм (бромидные комплексы).

Производное имидазола — 2-(2'-пиридил)имидазол (HPyim) — образует с Au(III) диамагнитный комплекс $[\text{AuCl}_2(\text{HPyim})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ коричневого цвета [862]. При добавлении NaOH комплекс разрушается, образуя $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Ионы AuCl_4^- в метанольной среде взаимодействуют с 2,2'-дихинолилом, образуя ярко-оранжевое соединение AuDiqX_3 , где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [857].

1,10-Фенантролин осаждает Au(III) из хлоридных и бромидных растворов в виде малорастворимых соединений $[\text{Au}(\text{фен})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Au}(\text{фен})\text{Br}_2]\text{Br}$, $[\text{Au}(\text{фен})\text{Br}_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{фен})\text{Cl}_2]$ $[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Au}(\text{фен}) \cdot \text{Br}_2][\text{AuBr}_4]$. Все осадки растворяются в этаноле, ацетоне, нитробензоле, но ацетионовые растворы малоустойчивы [1022]. Состав некоторых из этих соединений подтвержден Блоком и соавт. [802].

В катионных комплексах золота с дипиридиллом и 1,10-фенантролином типа $[\text{Au}(\text{N}-\text{N})\text{Cl}_2]^+$ амин может замещаться на производные пиридина. Вычислены константы реакций замещения [850].

По данным Бобтельского и соавт. [804], 1,10-фенантролин образует с AuCl_4^- или $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$ ряд продуктов различной растворимости. Конечные продукты реакции нерастворимы, имеют определенный состав, не зависящий от порядка прибавления растворов HAuCl_4 или 1,10-фенантролина.

Катионный комплекс 1,10-фенантролина с Fe(II) образует с AuCl_4^- ионный ассоциат $[\text{Fe}(\text{фен})_3]^{2+}[\text{AuCl}_4^-]_2$, экстрагирующийся органическими растворителями, из которых лучший — нитробензол. Комплекс экстрагируется при pH 2—6 водной фазы и имеет максимум поглощения при 516 мμ [708]. Аналогичного состава соединение образуется с AuBr_4^- [1269].

Описаны соединения Au(III) с замещенными пиридина и хинолина [851, 945, 986], пиперидином, пиколином, лутидином [902], 1,5-нафтиридином [1377], морфолин-N-дитиокарбонатовым морфолинием [789, 1177], морфолином [1210], акридином [1375], 10-метилакридином [1374], 6-хлор-2-метокси-9-тиолакридином [994] и нитроном [34, 809], *n*-тетрабутиламмонием [1506].

Алифатические и ароматические амины

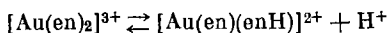
Описаны синтез и свойства соединений AuBr_4^- с этиламинном $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HAuBr}_4$ (т. пл. 190° C) и с бензиламинном $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HAuBr}_4$ (т. пл. 178° C) [902].

1,2-Этилендиамин взаимодействует с водным раствором KAuBr_4 , образуя осадок желтого цвета $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Br}_3$. Это же соединение можно получить реакцией обмена

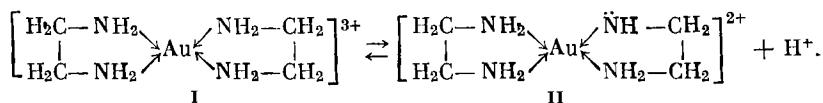


Оба соединения титруются раствором щелочи, давая один скачок потенциала при отношении комплекс : NaOH = 1 : 1. Авторы

[802] объясняют кислотные свойства соединения равновесием



или [977]



В щелочной среде существует форма II, в кислой или нейтральной — I. Соединение $\text{KAuCl}_4 \cdot \text{en}$ в щелочной среде имеет максимум светопоглощения при 300 нм, $\varepsilon = 2,6 \cdot 10^3$, а соединение $\text{KAuBr}_4 \cdot \text{en}$ при 300 нм, $\varepsilon = 1,78 \cdot 10^3$; в кислой среде для второго соединения максимум при 300 нм исчезает, и появляется широкая полоса с максимумом светопоглощения при 375 нм, $\varepsilon = 4,6 \cdot 10^2$.

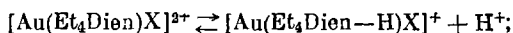
В среде безводного этилендиамина с AuCl и AuCl_3 образуются соединения $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ и $\text{AuCl}_3 \cdot \text{en}$ [819]. Для обоих соединений изучены инфракрасные спектры, по которым однозначно установлено строение комплекса $\text{AuCl} \cdot \text{en}$. Формальный потенциал системы комплекс Au(III)/Au^0 равен $-0,24$ в (отн. н.к.э.); $-0,48 \pm 0,03$ в (водородный электрод) [234].

Этилендиаминовый тетрамин золота(III) $[\text{Au}(\text{en}_2)\text{Cl}_2]$ взаимодействует с хлором [290]. При этом одна молекула этилендиамина удаляется из комплекса, а аминогруппы оставшейся молекулы этилендиамина хлорируются до монохлораминных, образуя соединение желтого цвета $[\text{Au}(\text{NCINHCH}_2\text{CH}_2\text{NCINH})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, обладающее ярко выраженными кислотными свойствами; в момент растворения 10^{-3} M соединения раствор комплекса имеет рН 3,05—3,15.

бис-(Триметил)гексаметиленамин осаждает Au(III) из растворов AuCl_4^- и AuBr_4^- в виде соединений $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_3] \cdot [\text{AuCl}_4]_2$ (т. пл. 249,5° С; растворимость 140 мг/л) и $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{AuBr}_4]_2$ (т. пл. 230—231° С; растворимость 35 мг/л). Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1549].

бис-(Триметил)декаметилендиамин при рН 0,5—1,0 осаждает AuBr_4^- в виде хлопьевидного красно-коричневого осадка, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{AuBr}_4]_2$, используемого для гравиметрического определения золота [1547, 1549]. Растворимость осадка 6 мг/л; мол. в. 1291,82; т. пл. 166—167° С.

Описаны синтез и свойства соединений AuCl_4^- и AuBr_4^- с 1,1', 7,7'-тетраэтилдиэтилентриамином $[\text{Au}(\text{Et}_4\text{Dien}-\text{H})\text{X}]\text{PF}_6$, где X = Br, Cl. Спектрофотометрически найдены константы диссоциации



рK = 2,2 (X = Cl) и рK = 2,5 (X = Br) [1507].

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Описаны синтез и свойства соединений Au(III) с диэтиловым эфиром, 1,4-диоксаном, бензофеноном, трифенилкарбинолом, этанолом, метанолом, ацетоном, фенолом, 2-нафтолом [974].

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ионный ассоциат $AuBr_4^-$ с триоктилфосфиноксидом экстрагируется хлороформом, четыреххлористым углеродом, циклогексаном, этилацетатом, гексаном и изопропиловым эфиром. Наиболее устойчивы экстракты в хлороформе.

Состав соединений $AuCl_4^-$ и $AuBr_4^-$ с реагентом в CCl_4 или с трибутилфосфатом в ксилоле, CCl_4 , изооктане выражается формулой $H_3O^+ \cdot 3R \cdot yH_2O \dots AuX_4^-$, где $0 \leq \bar{y} \leq 3$ [1471].

Три-*n*-октилфосфиноксид применяют для фотометрического определения [1051] золота и его отделения [853, 1051].

Гексаметиламиндифосфат образует с Au(III) соединение $H[AuGal_4 \cdot 2OP\{N(CH_3)_2\}_3]$, где Гал — Cl^- , Br^- или SCN^- . Соединения растворимы в метиленхлориде и хлорбензоле. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1550].

Ионы Au(III) осаждаются фосфинистыми кислотами *o*-дитолилдифосфинистой и *o*-карбоксифенилфосфинистой и не осаждаются фенилфосфинистой, 1-нафтилфосфинистой, дифенилфосфинистой и *o*-нитрофенилфосфинистой кислотами [516].

Описаны соединения AuCl с трифенилфосфитом и триметилфосфитом [23, 24] и с трифенилфосфинсульфидом [1325].

ДРУГИЕ РЕАГЕНТЫ

Синий основной К образует с $AuCl_4^-$ и $AuBr_4^-$ ионный ассоциат, экстрагирующийся бензолом, толуолом и бутилацетатом. Реагент используют для фотометрического определения золота [445].

Для фотометрического определения золота используют также его ионные ассоциаты с астрафиолетовым 3R [731], виктория голубым 4R [266], сафранином Т [431], фуксином [573], парафуксином [1444], папаверином [806], голубым Мельдола [429, 430].

Натриевая соль *N*-(*N*-бром-*C*-тетрадецилбетаинил)-*C*-тетрадецилбетаина осаждаёт Au(III) из растворов HCl в виде светло-желтого осадка. При замене HCl на HBr выпадает красный осадок $[C_{33}H_{79}N_2O_4][AuBr_4]$, устойчивый при высушивании при 85°C. Осадок растворим в ацетоне, этаноле, изопропиловом спирте, диэтиловом и диизопропиловом эфирах, этилацетате, уксусной кислоте и горячей воде; нерастворим в холодной воде, разбавленных минеральных кислотах, CCl_4 и лигроине. Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1025].

Производные гуанидина — роданид гуанидина, дифенилгуанидин, дипиридилгуанидин образуют осадки с Au(III) при pH 2.

Дифенилгуанидин позволяет осадить золото в присутствии платиновых металлов и железа [612]. Ионный ассоциат AuCl_4^- с трифенилгуанидинием экстрагируется дихлорэтаном [486].

Золото(III) из иодидного раствора осаждается аминопластом лиофикс SB в виде коричневого осадка; из ацидокомплекса — в виде оранжево-коричневого осадка, из цианидного — в виде белого, а из нитритного комплекса — в виде желто-белого осадка [1542].

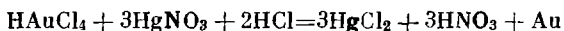
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

Золото(I, III) восстанавливается до элементарного металлами: Mg, Zn [1526], Al [1359], Te и Se [1159], Fe [549], Ni [997], амальгамами Zn, Pb и Bi [564]. Эти восстановители используют при концентрировании и определении золота. Наиболее активные восстановители (Zn, Mg, Al, Ni) восстанавливают золото в кислом и щелочном растворах, даже если оно находится в растворе в форме прочного цианидного комплекса.

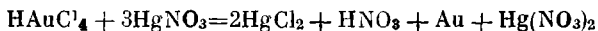
Самопроизвольное восстановление Au(III) водородом из растворов хлоридов резко ускоряется при повышении давления до 100 атм и температуры до 100° С [590]. На промежуточной стадии восстановления образуется HAuCl_4 .

Восстановительные свойства Cu_2Cl_2 используют для гравиметрического, титриметрического [1237, 1438] и потенциометрического [1257] определения золота.

Относительно взаимодействия HgNO_3 с HAuCl_4 высказаны разные мнения. Пруст [1331] считал, что образуется элементарное золото или смесь Au с Hg_2Cl_2 ; Фишер [957] считал, что это смесь окислов Au_2O и Hg_2O , а Фигер [954] — Au_2O . Поллард [1314] изучал эту реакцию в присутствии галогенидов и в их отсутствие и показал, что взаимодействие можно описать следующими уравнениями:



(в присутствии галогенида);

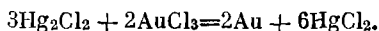


(в отсутствие галогенида).

Отсутствие Au_2O было подтверждено [1315] изучением физических и химических свойств смеси Au_2O_3 и Au.

Нитрат ртути(I) применяют для обнаружения, фотометрического [878] и амперометрического [580] определения золота.

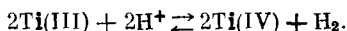
В реакции окисления-восстановления



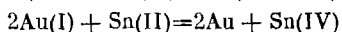
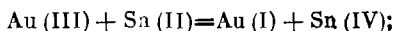
Hg_2Cl_2 играет роль и носителя. Реагент применяют для обнаружения [1303], фотометрического определения [270, 921] и концентрирования золота.

Боргидрид натрия NaBH_4 восстанавливает Au(III) до металла из растворов $0,1 \text{ M}$ HCl , HNO_3 , нейтральных растворов и из растворов $0,5 \text{ M}$ NaOH . Реагент применяют для гравиметрического определения золота [1050].

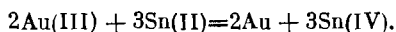
Соли титана(III), обычно TiCl_3 , применяют для обнаружения [1495] и потенциометрического определения [1256, 1553] золота. Выделяющееся элементарное золото катализирует реакцию



Хлорид олова (II) часто применяется для восстановления золота. При его добавлении к хлориду Au(III) появляется красно-коричневое окрашивание [517]. Реакция довольно чувствительна, $\epsilon = 2,8 \cdot 10^3$. Детально исследованы способы получения и свойства водных растворов элементарного золота в коллоидном состоянии [1558, 1559]. Предполагается [1254], что реакция идет по стадиям:



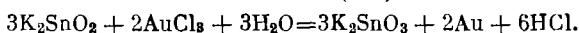
или



Косвенно это подтверждено изменением окраски раствора при титровании: при добавлении примерно половины требуемого количества SnCl_2 раствор остается прозрачным и бесцветным или бледно-желтым. При добавлении следующих порций раствора SnCl_2 раствор становится красным из-за образования коллоидного раствора золота, а затем синим. Хлорид олова(II) применяют для обнаружения [230, 878], титриметрического [1254, 1255], фотометрического [878, 955], потенциометрического [1256] и кулонометрического [748] определения золота.

Бромид олова(II) дает коллоидные растворы при добавлении к Au(III) , окрашенные в сине-серый цвет. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1291].

В среде бикарбоната натрия в присутствии тартрата калия — натрия K_2SnO_2 восстанавливает Au(III) :

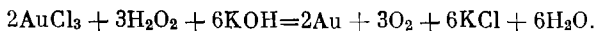


Реагент применяют для титриметрического определения золота [964].

Широко применяют NaNO_2 для гравиметрического определения [1060, 1165] и отделения [1165] золота; соли V(II) — для гравиметрического определения [1238]; соли V(IV) — для потенциометрического определения [968, 969]; фосфорноватую кислоту — для гравиметрического определения и отделения золота [1247]; As_2O_3 [1362, 1443] — для титриметрического определения; Cr(II) — для гравиметрического [1459] и титриметрического [1556] определения; NaClO_2 — для титриметрического определения [932, 1352]; Mn(II) — для обнаружения и титриметрического определе-

ния [1123]; FeSO_4 [512] — для обнаружения [566], гравиметрического [1165], титриметрического [44, 513, 1254, 1258], потенциометрического [514, 666], амперометрического [404] определения и отделения [1165]. Ленер [1163] отмечает, что в нейтральной или слабокислой среде Au(III) восстанавливают Na_2O_2 , BaO_2 , OsO_4 , высшие окислы кобальта и никеля, PbO_2 , CeO_2 , MnO_2 , KMnO_4 . Соли Au(I) также восстанавливаются до элементного золота при действии Mn(OH)_2 , Ce_2O_3 ; CO восстанавливает золото даже при температуре ниже 0°C [917, 950, 1110].

Перекись водорода в щелочной среде восстанавливает Au(III) [1484]:



При этом образуется золь синего цвета, который можно использовать в фотометрическом анализе. Ресслер [1361] показал, что восстановление происходит также в кислых растворах и в присутствии Li_2CO_3 и K_2CO_3 . Реагент применяют для обнаружения [878, 1300], гравиметрического [1260, 1484] и фотометрического [663] определения золота.

К хорошим восстановителям Au(I, III) принадлежат гидроксилламин [237, 1143, 1144] (он предложен для обнаружения и фотометрического определения золота); гидразин [1439] (предложен для обнаружения [878], титриметрического [1563], фотометрического [878] и потенциометрического [1562] определения и отделения [868] золота).

Коллоидные растворы золота, ранее предложенные для его обнаружения и фотометрического определения, в настоящее время почти не используются. Для устранения ошибок, связанных с различным размером частиц, рекомендуется применять номограммы, а оптическую плотность измерять при нескольких длинах волн [846].

Изучалось [58] образование коллоидов с помощью электронного микроскопа и электронографа; большая часть золота находится в золях в кристаллическом состоянии. Исследовалась [373] стабильность зольей в зависимости от условий их получения при действии ультрафиолетового излучения.

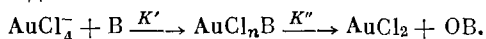
В коллоидных растворах AuCl_3 и элементное золото можно разделить хроматографией на бумаге [638] и электрофорезом на бумаге [778].

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ

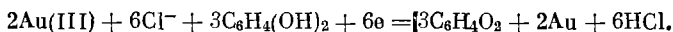
Это сравнительно небольшая группа реагентов, однако некоторые из них — гидрохинон, аскорбиновую кислоту, щавелевую кислоту, формальдегид — широко применяют в аналитической химии золота.

Казаков и соавт. [242] считают, что многие реакции восстановления Au(III) протекают через стадию реакции замещения и

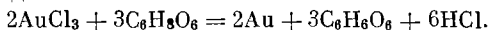
образования комплекса с восстановителем (В), который затем самоокисляется до ОВ:



Гидрохинон восстанавливает Au(III) до металла даже в холодных растворах [769]. Высказано предположение [512], что первой стадией при восстановлении может быть Au(I), что подтверждается потенциометрическим титрованием. Суммарное уравнение реакции восстановления:



Реагент применяют для обнаружения [878], гравиметрического [769, 1383], титриметрического [75, 192, 204, 212, 400, 495, 513, 779, 1078, 1231, 1232, 1310, 1398, 1400], потенциометрического [18, 472, 514, 910, 911], амперометрического [493, 494] определения золота и для его отделения от платиновых металлов [769], Se, Te [1383] и Re [981]. Аскорбиновая кислота восстанавливает Au(III) до металла [1422]:



Реагент применяют для обнаружения [686, 909], гравиметрического [1292, 1355, 1422], титриметрического [470, 937, 959, 1402, 1485], фотометрического [686], потенциометрического [472, 938] определения золота и для его отделения от Se и Te [1355].

При действии формальдегида на слабощелочной раствор Au(III) получаются [1560] растворы зольей золота красного цвета. При добавлении NaCl к таким растворам или их разбавлении цвет изменяется в синий, а при дальнейшем добавлении NaCl выпадает черно-фиолетовый порошок элементного золота. Восстановление происходит [5, 740] и в кислых растворах (HCl, HNO₃), причем быстро даже при концентрации 0,005 г/л Au. Из бромидных растворов при такой концентрации золото осаждается с трудом, а при концентрации 0,001 г/л Au осадок не образуется. Предложен метод осаждения золота формальдегидом, образующимся при гидролизе уротропина [877]. Формальдегид применяют для обнаружения [730] и гравиметрического [5, 740, 877, 1292, 1480] определения золота.

Комплексон III восстанавливает Au(III) до металла при нагревании или облучении растворов ультрафиолетовым светом, β- или γ-лучами. Размер частиц золота не зависит от его концентрации в растворе, но зависит от способа получения золя и от источника возбуждения [943]. Методом тонкослойной хроматографии показано [90], что восстановление до металла происходит через промежуточную стадию образования комплексоната. Скорость восстановления пропорциональна концентрации комплексона. В щелочных растворах золото восстанавливается без нагревания. Реагент применяют для обнаружения [944, 1069], титриметрического [1116] и нефелометрического [943] определения золота и отделения его от Ni, Co, Cu [90].

Золото(III) восстанавливается муравьиной кислотой [1082, 1396]. Изучена кинетика восстановления AuBr_4^- [240]:

$$d[\text{AuBr}_4^-]/dt = K[\text{AuBr}_4^-][\text{HCOO}^-] = K'[\text{AuBr}_4^-];$$

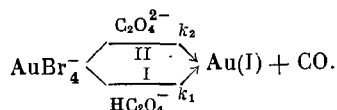
$$K' = \frac{kK_{\text{HCOOH}}}{[\text{H}^+]\left(1 + \frac{K}{[\text{H}^+]}\right)} [\text{HCOOH}]_0,$$

где K_{HCOOH} — константа диссоциации; $[\text{HCOOH}]_0$ — аналитическая концентрация кислоты. При 40–70°C энергия активации $E = 29,3 \pm 2$ ккал, энтропия активации $\Delta S^\ddagger = 13 \pm 6$ э. е. На скорость реакции не влияет ионная сила в интервале 0,3–1,2. Константы скорости: $k_{60^\circ} = (1,01 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹; $k_{40^\circ} = (7,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹.

На первой стадии восстановления образуется ион AuBr_2^- . Возможно, конечными продуктами реакций восстановления при избытке HCOOH является комплекс $[\text{Au}(\text{HCOO})_2]^-$.

Щавелевая кислота известна как один из первых восстановителей $\text{Au}(\text{III})$. Константы скорости реакций восстановления AuCl_4^- ионами HC_2O_4^- ($k \cdot 10^2$, л·моль⁻¹·сек⁻¹) при 20, 40 и 70°C соответственно равны $0,498 \pm 0,018$; $2,58 \pm 0,17$; $13,6 \pm 0,6$; энергия активации составляет 13 ккал/моль. Для ионов AuCl_3OH^- константа скорости реакции [242] при 20 и 40°C равна соответственно $0,9 \pm 0,4$; $4,0 \pm 0,4$; энергия активации равна 13,5 ккал/моль. Малую скорость реакции ионов AuCl_4^- с оксалатом в сильноокислой среде авторы объясняют малой концентрацией иона HC_2O_4^- , который восстанавливает $\text{Au}(\text{III})$.

Восстановление AuBr_4^- может описываться схемой [240]



При низких рН и 20–40°C восстановление идет по схеме I, при высоких рН и 40–70°C — по схеме II. Для взаимодействия с HC_2O_4^- $k_{20^\circ} = (0,23 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, энергия активации $E = 13,7 \pm 1,3$ ккал, энтропия активации $\Delta S^\ddagger = -29 \pm 0,09$ э. е., для взаимодействия с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $k_{20^\circ} = (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, $E = 33,7 \pm 0,9$ ккал, $\Delta S^\ddagger = +44 \pm 4$ э. е. На первой стадии восстановления образуется AuBr_2^- , а в избытке восстановителя, возможно, образуется комплекс $[\text{Au}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$.

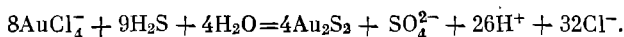
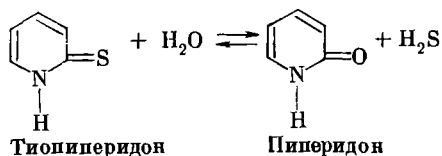
Установлена [240] связь энергии активации реакций восстановления AuBr_4^- анионами кислот HSCN , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2SO_3 , HCOOH и HC_2O_4^- с константой диссоциации этих кислот: чем больше константа диссоциации кислоты, тем меньше энергия активации при взаимодействии с AuBr_4^- .

Щавелевую кислоту применяют для гравиметрического [313, 591, 592, 1198, 1353] определения золота и его отделения [177, 981, 1532]. Морфолинксалат применяют [1209] для гравиметрического определения золота.

Золото(III) восстанавливается в растворах 1,2 М НСl до металла аминами и фенолами: 1,3-диамино-4-оксибензолом, *n*-аминофенолом, резорцином, пирогаллолом, оксигидрохином, фенилендиамин, пирокатехином, *n*-N-метиламинофенолом, флороглюцином, *o*-аминофенолом, фенолом. Во всех случаях, кроме фенола, осаждение количественное [769]. *n*-Аминофенол, *n*-фенилендиамин и метол применяют для гравиметрического [769], титриметрического [495, 1399, 1401] и амперометрического [494] определения золота. Флороглюцин, тимол, 1- и 2-нафтолы применяют для обнаружения и фотометрического определения золота [685].

Рассмотрено [1161] действие различных проявителей, используемых в фотографии, органических кислот, альдегидов, кетонов, простых эфиров, спиртов, аминов, углеводородов, смешанных органических растворителей на соли Au(III).

Тиопиперидон взаимодействует с Au(III) при pH 1—6. Реакция протекает в две стадии:



При кислотности раствора 0,5—1,0 М НСl выделяется элементное золото. Реагент применяют для амперометрического определения золота [576].

Изучены [1499] производные гидразина: бензоилгидразин, фенилгидразин, *n*-нитрофенилгидразин, 2,4-динитрофенилгидразин, гидразид изоникотиновой кислоты и семикарбазид. Наиболее пригодным для определения золота оказался гидразид изоникотиновой кислоты [1002].

Ионы Au(III) восстанавливаются на холоду в почти нейтральных растворах калиевой солью гваяколсульфокислоты [672], получается золь фиолетового цвета. Реагент предложен для обнаружения золота.

1-Тиокарбамидо-3-метилпиразолон-5 восстанавливает Au(III) до металла, в то время как 1-карбамидо-3-метилпиразолон-5 и 1-карбамидино-3-метилпиразолон-5 не взаимодействуют с Au(III) [1305].

Золото(III) восстанавливается до элементного ангидрометиленимонной кислотой [1481], формальдоксимом [1213], диметил-

гликоксимом [1531, 1532], ацетиленом [973, 1206], акролеином [847, 848], фенилсемикарбазидом [1002], фенил-1-тиосемикарбазидом [32, 722] и 2,5-диокси-1,4-бензохиноном [1307]. Условия применения реагентов указаны в соответствующих главах монографии.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

В этом разделе представлены реагенты, продукты окисления которых интенсивно окрашены. Деление это условно, так как продукты окисления реагентов, указанных выше, также окрашены в видимой или ультрафиолетовой части спектра.

Продукт окисления бензидина окрашен в сине-фиолетовый цвет. Реагент применяют для обнаружения [230, 566, 878, 1207, 1286, 1445], фотометрического [194] и амперометрического [87] определения золота.

Пикраминовая кислота используется для фотометрического определения золота [1322].

Антраниловая, дибромантраниловая и 4-нитроантраниловая кислоты образуют с Au(III) окрашенные соединения. Наиболее чувствительна реакция с антраниловой кислотой, рекомендуемой для фотометрического определения золота [1196, 1321].

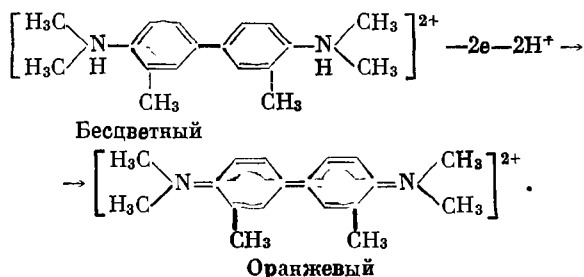
n-Аминогиппуровая кислота [1323, 1324], 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота [1072], двунариевая соль 2-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты, натриевая соль 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты и калиевая соль *n*-бензолсульфоназобензиланилина [1320] образуют окрашенные соединения, пригодные для фотометрического определения золота.

Вариаминовый синий (хлоргидрат 4-метокси-4'-аминодифениламина) окисляется ионами Au(III), образуя при избытке реагента молекулярное мерихиноидное соединение синего цвета. На окисление трех молей реагента расходуется два моля Au(III), восстанавливающегося до металла. В качестве защитного коллоида вводят гуммиарабик. Продукт окисления имеет максимум светопоглощения при 580 *нм*. Окраска максимальна в присутствии 60-кратного избытка реагента при pH 1—5, чувствительность 0,2 *мкг/мл* Au. Для растворов соблюдается закон Бера при концентрации 20—80 *мкг* Au в объеме 25 *мл* [370]. Реагент применяют для обнаружения [935], фотометрического определения [370] золота и как индикатор при титровании золота аскорбиновой кислотой [934].

o-Толидин применяют для фотометрического определения золота [871, 965, 1335, 1379] и как индикатор при титровании золота раствором As₂O₃ [1311].

N,N,N',N'-Тетраметил-*o*-толидин (тетрон) — чувствительный реагент на окислители, в том числе и на Au(III); $E^0 = 0,948$ *v* при pH 1,45. Молярные коэффициенты погашения продуктов окисления зависят от природы окислителя: Au(III) — $5,0 \cdot 10^4$;

Ce(IV) — $1,75 \cdot 10^4$; MnO_4^- — $1,75 \cdot 10^4$; VO_4^- — $8,0 \cdot 10^3$; $Cr_2O_7^{2-}$ — $4,5 \cdot 10^3$; ClO_3^- — $1,0 \cdot 10^2$; BrO_3^- — $3,3 \cdot 10^4$; IO_3^- — $4,0 \cdot 10^3$. Механизм окисления описывается уравнением



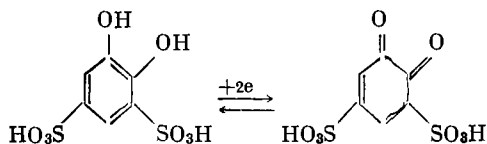
Повышение селективности при использовании тетрона по сравнению с *o*-толидином объясняют [1098] более высоким стандартным окислительно-восстановительным потенциалом тетрона (на 0,140 в). Окислительно-восстановительная реакция обратима, эквивалентный вес реагента равен половине его молекулярного веса. Окисленная форма реагента имеет один максимум светопоглощения при 485 нм, независимо от кислотности, при которой выполняют определение. Окисленная и восстановленная формы реагента заряжены положительно и поглощаются катионитом [233]. Реагент применяют для фотометрического определения золота [178, 893, 1100] и как индикатор при титровании золота [233].

n-Анизидин при взаимодействии с ионами Au(III) образует осадок темно-фиолетового цвета неизвестного состава [664]. Осадок растворяется в минеральных кислотах, слабокислом растворе реагента, этаноле, изоамиловом спирте, ацетоне, бензоле и толуоле, окрашивая раствор в красный цвет различных оттенков.

Галловая кислота восстанавливает Au(III) до металла, при этом образуются продукты окисления галловой кислоты, окрашенные от зеленого до фиолетового цвета. Реагент применяют для фотометрического определения золота [1037].

При низких значениях pH ионы Au(III) окисляют пирокатехин и пирогаллол; продукты их окисления экстрагируются бутиловым, изобутиловым, изоамиловым спиртами и этилацетатом [687].

Тирон (1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфокислота) окисляется ионами Au(III) при pH 9,5—10,0, образуя хиноидное соединение [718]:



Реагент применяют для полярографического определения золота.

Лейкооснование малахитового зеленого — тетраметилдиаминотрифенилметан окисляется ионами Au(III), образуя соединение зеленого цвета, экстрагируемое хлороформом и смесью амилового спирта с толуолом (1 : 1). Реагент применяют для фотометрического определения золота [292].

Лейкооснование нитробриллиантового зеленого — *o*-нитротетраэтилдиаминотрифенилметан — окисляется ионами Au(III), образуя соединение голубого цвета, растворимое в хлороформе. Реагент применяют для обнаружения и фотометрического определения золота [292].

Солянокислый хлорпромазин образует при взаимодействии с Au(III) растворимое в воде окрашенное в красный цвет соединение, пригодное для обнаружения [1156] и фотометрического определения [1157] золота.

В аналитической химии золота применяют 1-нафтиламин [401, 459, 1059, 1515], *o*-толуидин [1309, 1312], пирогаллол [878], *o*-фенилендиамин [975], фталоцианины [891], хромотроповую кислоту [1216], N,N'-ди-2-нафтил-*p*-фенилендиамин [1415], *o*-дианизидин [351, 803, 1078, 1231, 1232, 1237, 1311].

Глава 2

КАЧЕСТВЕННОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЗОЛОТА

Для обнаружения золота при помощи органических и неорганических реагентов используют дробные реакции, хотя число их и невелико. К выделению золота систематическим ходом анализа и последующему обнаружению прибегают редко.

Из неорганических реагентов применяют соединения ртути(I), H_2O_2 , соль Мора, $SnCl_2$, которые восстанавливают золото (I, III) до элементного. Иногда для обнаружения золота получают перлы сплавлением образца с метафосфатом натрия. Используют реакции образования интенсивно окрашенных продуктов окисления реагентов [ферроцианид в присутствии нитробензола, $Mn(II)$ в среде пирофосфата]. Многочисленны методы обнаружения ионов $Au(III)$, основанные на окислении органических реагентов до интенсивно окрашенных продуктов. Эти реакции высокочувствительны, однако малоселективны, так как мешают все сильные окислители. Кроме того, очень часто мешают анионы, образующие с ионами $Au(III)$ комплексные анионы и тем самым снижающие окислительно-восстановительный потенциал $Au(III)/Au(I)$ или $Au(III)/Au(0)$.

Сравнительно немногочисленны методы, основанные на образовании ионных ассоциатов; они малоселективны.

Известно несколько микрокристаллоскопических методов обнаружения золота.

Ход анализа объектов, содержащих редкие элементы, подробно рассмотрен в книге Нойеса и Брея [383]. Опробование материалов, содержащих благородные металлы, при переработке полиметаллического сырья и отбор проб рассмотрены в [464]. Опубликованы обзоры методов обнаружения золота [128, 492, 759].

Холлесс и Лоуренс [1056] разработали схему качественного анализа смеси ионов с применением сероводорода, хотя Танаев и Чечнева [567] считают невозможным обнаружение золота (платины, палладия) при систематическом ходе анализа, основанном на применении сероводорода.

Разработана [1448] схема разделения ионов, основанная на использовании различной растворимости тиосолей. Осадок суль-

фидов после разложения тиосолей (As_2S_5 , PtS_2 , Au_2S_3 , SeS_2 , TeS_2 , MoS_3 , V_2S_6) кипятят со смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, вводят KCl и отделяют осадок K_2PtCl_6 . К фильтрату прибавляют NaOH до pH 9—10 и вводят магниальную смесь. Осадок $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ отделяют, а к фильтрату, содержащему NaAuO_2 , Na_2SeO_3 , Na_2TeO_3 , Na_2MoO_4 , Na_3VO_4 , прибавляют $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагревают на водяной бане. В присутствии золота выпадает осадок.

ОБНАРУЖЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Разработан [1303] метод обнаружения и примерной оценки количества золота с Hg_2Cl_2 . Интенсивность окраски осадка зависит от количества золота. Обнаружению не мешают 3 мг Cu и 6 мг Fe(III) .

Разработан метод обнаружения и определения золота в рудах, основанный на извлечении его из руды раствором иода и на последующем восстановлении золота (III) ртутью. Амальгаму растворяют в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, золото обнаруживают с помощью капельной реакции нитратом ртути(I) [205]. Чувствительность метода 0,005 г/м Au при навеске 10—50 г. Метод пригоден для анализа сульфидных руд с предварительной обработкой азотной кислотой.

Реакция с перекисью водорода в щелочной среде довольно чувствительна: в присутствии $3 \cdot 10^{-5}$ г/10 мл Au раствор окрашивается в бледно-красноватый цвет, предельное разбавление 1 : 10^6 . Мешает Ag , не мешают Pt [1484]. При обнаружении золота вначале в слабокислой среде восстанавливают Au , Pt , Hg , Ag , Pb , Bi , Cu , Cd , As , Sb , Sn металлическим цинком, затем растворяют в HCl все элементы, кроме золота и платины, которые затем растворяют в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$. При этом 0,01% золота надежно обнаруживается в растворах, содержащих 0,04% Pt и по 0,5% каждого указанного элемента.

В присутствии Pt и Pd обнаруживают [566, 567] золото солью Мора. При выполнении реакции капельным методом чувствительность 0,1 мкг Au . Мешающее влияние серебра устраняется при растворении сплава в смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$.

Золото катализирует восстановление серебра(I) ионами Fe(II) и может быть обнаружено таким путем [1129]. Практически не влияют кислотность раствора и температура; оптимальные концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ М AgNO_3 , $3 \cdot 10^{-2}$ М FeSO_4 , 10^{-12} — 10^{-8} г-ион/л Au(III) , 0,5 М H_2SO_4 , 10^{-3} М $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Предельное разбавление 1 : $5 \cdot 10^{12}$. Метод позволяет обнаруживать Au(III) в присутствии серебра при соотношении $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 10^{10}$. Реакцию замедляют иодид-ионы.

В сильноокисляющих растворах Au(III) при добавлении TiCl_3 появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. При кипячении из раствора выпадает темно-синий осадок. Предельное разбавление 1 : $2 \cdot 10^7$ [1423].

В присутствии Pt золото можно обнаружить капельным методом с использованием SnCl_2 [1058]. Деринг [920] применил реакцию образования кассиева пурпура для обнаружения золота в рудах, содержащих Sb и As. Чувствительность реакции $5 \cdot 10^{-6} \% \text{ Au}$, предельное разбавление $1 : 2 \cdot 10^8$. Метод непригоден для обнаружения золота в рудах, содержащих теллур. Золото(III) экстрагируют эфиром из раствора в НВг.

Золото можно обнаружить посредством КJ в щелочной среде [383].

Золото (III) экстрагируют этилацетатом из слабокислой среды, эфирный экстракт обрабатывают $3 N \text{ NH}_4\text{Cl}$, затем $3 N \text{ HCl}$. Желтая окраска эфирного слоя указывает на присутствие золота. Экстракт выпаривают досуха на водяной бане в чашке, остаток прокалывают, прибавляют $1 \text{ мл } 12 N \text{ HCl}$, $3-4$ капли $16 N \text{ HNO}_3$ и выпаривают до небольшого объема. Остаток разбавляют 5 мл воды, прибавляют $2 \text{ мл } 6 N \text{ NaOH}$, $0,5 \text{ мл } 1 M \text{ KJ}$ и нагревают до кипения. Появление пурпурной окраски или красного осадка указывает на присутствие золота.

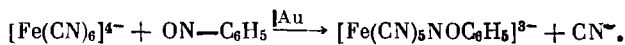
Золото обнаруживают [919] при помощи бумаги, обработанной $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, и затем, после, высушивания, парами аммиака. При нанесении на бумагу анализируемого раствора и обработке его раствором аммиака в присутствии золота бумага окрашивается в цвет от желтого до коричнево-красного. Метод позволяет обнаружить до $4,7 \cdot 10^{-6} \% \text{ Au}$. Обнаружению мешает даже $0,02 \text{ мг Pt}$.

Для обнаружения золота(III) при помощи H_3AsO_4 , FeCl_3 и металлического цинка [588] к нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель раствора H_3AsO_4 , $2-3$ капли раствора FeCl_3 , $2-3$ капли HCl и разбавляют водой до объема 100 мл . Каплю этого раствора помещают на кусочек металлического цинка; раствор окрашивается в розовый или пурпурный цвет.

Чувствительность обнаружения золота(III) солями марганца(II) в среде пирофосфата [1123] при pH $6-8$ составляет $pD = 5$. Не мешают в сравнимых с золотом количествах Ir(IV) , Pt(IV) , Rh(III) , Pd(II) , Ag , Hg(II) , Pb , Cd , Bi , Sn(IV) , Sb(III, V) , Al , Fe(III) , Co , Ni , Zn , Cr(III) , Sr , Ba , Ca , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , ClO_3^- , CrO_4^{2-} ; мешают VO_3^- , J^- и Br^- .

К исследуемому раствору прибавляют равные объемы $0,05 M \text{ MnSO}_4$, насыщенного раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и создают pH $7,5$. При слабом нагревании или при комнатной температуре в присутствии золота раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет из-за образования пирофосфатного комплекса марганца(III).

Возможно обнаружение по реакции разложения ферроцианида [1124] в присутствии нитрозобензола:



Продукт реакции окрашен в фиолетовый цвет. Чувствительность $0,05 \text{ мкг Au}$ в $0,05 \text{ мл}$ раствора, предельное разбавление $1 : 10^6$. Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, Zn ,

Mn, Co, Ni, Cr(III), Al, Fe(III), Cd, Cu, Bi, Pb, U(VI), NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HPO_4^{2-} . Сильно мешают Hg, Pt(IV), Ag, Pd, CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

1 каплю 0,5%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ смешивают на фарфоровой пластинке с 1 каплей раствора, полученного смешиванием насыщенного при 70°C раствора нитрозобензола и ацетатного буферного раствора с pH 5,0 в отношении 4 : 1. Затем вводят 1 каплю исследуемого раствора. Параллельно выполняют холостой опыт. В присутствии золота через некоторое время или после нагревания до $30-40^\circ\text{C}$ появляется розовое или фиолетовое окрашивание.

Золото в присутствии сравнимых количеств платины можно обнаружить при помощи соли Рейнке [41].

К капле раствора прибавляют 2—3 капли конд. H_2SO_4 , нагревают на водяной бане и вводят 1 каплю свежеприготовленного 2,5%-ного раствора соли Рейнке. Если имеется золото, то выделяется темно-коричневый осадок.

Микрокристаллоскопически обнаруживают Au(I, III) в форме рейнкатов [1520].

Метафосфат натрия дает перлы, окрашенные в оттенки фиолетового цвета в зависимости от концентрации золота. Реагент позволяет обнаруживать 0,05—2% Au. Не мешает Ag, мешают Pt, Pd, Os [1347].

Очень селективная капельная реакция обнаружения золота [1252] основана на образовании его золя характерного цвета, ускоряющемся при облучении ультрафиолетовыми лучами. Чувствительность 0,015 $\mu\text{г}$ Au в 2—8 $\mu\text{мл}$, предельное разбавление 1 : $2 \cdot 10^5$. Обнаружению не мешают Ag, Al, As(III, V), Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce(III, IV), Co, Cr(III), Cs, Cu, Fe (II, III), K, La, Li, Mg, Mn(II), Na, NH_4^+ , Ni, Mo(VI), Os(VIII), Pb, Pr, Pt, Rb, Re(III), Rh, Sb, Se, Sn(II, IV), Sr, Te, Ti(III), TiO_2^{2+} , Tl, UO_2^{2+} , V, W(VI), Y, Zr, Zn, CH_3COO^- , Br^- , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, ЭДТА, H_2O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , HCl, HF, HNO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Мешают Cr(VI), Mn(VII), CN^- .

Слабокислый анализируемый раствор объемом 2—8 $\mu\text{мл}$ наносят при помощи капилляра на фильтровальную бумагу «синяя лента», нагревают 5 мин под ртутной лампой без фильтра и помещают на 5—6 мин под источник ультрафиолетового излучения на расстоянии 25—30 см от источника. В центр пятна наносят из пипетки 0,5—1 каплю 30%-ной H_2O_2 и высушивают 4—6 мин под ультрафиолетовым светом. Эту операцию выполняет еще раз, а в присутствии рутения дважды. В присутствии золота в центре пятна появляется лилово-красная или фиолетовая окраска.

Не мешают 50-кратные количества Pd, 100-кратные Ru, 130-кратные Ir, 800-кратные Hg. Если имеются CrO_4^{2-} или Fe(III), то после нанесения пробы прибавляют 1 каплю насыщенного раствора NaF; в присутствии Pd чувствительность обнаружения золота и допустимые количества Pd можно повысить прибавлением

комплексона III. Метод можно применять для полуколичественного определения золота по размеру окрашенного пятна.

Золото обнаруживают [230] методом растирания, используя в качестве реагентов SnCl_2 , NH_4SCN , соли таллия(I). Метод с применением SnCl_2 пригоден для обнаружения золота в минералах.

Исследуемое вещество обрабатывают в пробирке 5—6-кратным количеством смеси кристаллических $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (2 : 1) при нагревании на плитке, крупинку пожелтевшей массы переносят на пластинку и растирают с кристаллом SnCl_2 . Затем смесь обрабатывают каплей конц. HCl ; в присутствии золота появляется черно-бурая окраска.

Предложен [565] бесстружковый метод обнаружения золота в драгоценных сплавах. В качестве реагентов на золото использованы соль Мора, H_2O_2 в щелочной среде, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, сульфат гидразина.

Для обнаружения золота этим методом [1445] на поверхность исследуемого предмета помещают каплю смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3 : 1) и медленно упаривают досуха. Появляется пятно желтого цвета. Если пятно после упаривания смеси кислот становится блестящим, то это место вновь обрабатывают смесью кислот. Затем наносят каплю воды, перемешивают, переносят капилляром на часовое стекло и выпаривают на водяной бане. Время от времени сухой остаток обрабатывают HCl , растворяют в воде и вновь выпаривают. В присутствии серебра раствор отбирают капилляром и переносят на капельную пластинку или на фильтровальную бумагу.

Чувствительность обнаружения в 0,005 *мл*: с солью Мора — 5 *мкг* Au , с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — 0,15 *мкг* Au , с сульфатом гидразина — 0,2 *мкг* Au [565].

Для обнаружения 0,1—0,01% Au в платине [565] растворяют ~1 *г* платины, переводя ее в хлорид. Полученный раствор осторожно нейтрализуют NaOH до появления опалесценции, не исчезающей при перемешивании. Раствор упаривают до объема 10 *мл*, прибавляют суспензию $\text{Mg}(\text{OH})_2$, пока порошок не покроет тонким слоем все дно стаканчика, а затем около 5 *мл* разб. H_2O_2 . Энергично перемешивают 30 *мин*, взмучивая $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В присутствии золота белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ покрывается темной или коричневой пленкой. Дают осадку осесть. Фильтруют сначала раствор, затем переносят осадок на фильтр, промывая горячей водой. Осадок на фильтре обрабатывают горячей HCl (1 : 1); при этом все, кроме золота, растворяется. Раствор несколько раз фильтруют на том же фильтре, фильтр сжигают и прокаливают, остаток обрабатывают смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ для перевода золота в хлорид. Кислый раствор выпаривают до влажных солей, разбавляют несколькими каплями воды и исследуют на содержание золота.

ОБНАРУЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Обнаружение золота реакциями окисления-восстановления

Впервые бензидин предложен для обнаружения золота Малатеста и Ди Нола [1207]. Мешающее влияние железа при анализе сплавов устраняют обработкой сплава разбавленными HCl и HNO_3 . Вихерс [1519] устранял мешающее влияние железа об-

работкой хлорной водой, избирательно растворяющей золото. Таким образом удается обнаружить 0,1—5 *мкг* Au в присутствии 1 г Fe₂O₃. Тананаев и Долгов [566] обнаруживали капельным методом 0,02 *мкг* Au в капле объемом 0,001 *мл* в присутствии Pt и Pd. Чувствительность [293] ниже — 0,04 *мкг* Au, предельное разбавление 1 : 2,8 · 10⁴. Если отсутствуют Pt и Pd, то рекомендуется обнаруживать золото бесстружковым методом [565] по схеме: бензидин + испытуемый раствор + бензидин. В присутствии золота появляется фиолетовая окраска. Обнаружению мешают Ir(IV) и высокая кислотность раствора, которую устраняют упариванием раствора или прибавлением CH₃COONa. В присутствии Pt(IV) и Pd вводят Hg(CN)₂, испытуемый раствор, затем вновь Hg(CN)₂, воду и SnCl₂. На бумаге появляются желтая каемка на периферии (Pt), затем черное пятно (Hg), коричневое пятно в центре (Pd). При введении бензидина в присутствии золота появляется синее кольцо.

Шилханова и соавт. [1445] также применяли бензидин для обнаружения золота бесстружковым методом. Исаков [230] предложил бензидин для обнаружения золота методом растирания, считая реакцию самой надежной и очень чувствительной.

Исследуемый материал обрабатывают при нагревании в пробирке смесью кристаллических NH₄Cl + NH₄NO₃ (2 : 1), к порции полученной массы прибавляют несколько крупинок солянокислого бензидина и растирают пестиком на шершавой фарфоровой ювютке. В присутствии золота появляется темно-синяя окраска, особенно хорошо заметная после обработки каплей разб. CH₃COOH. Интенсивность окраски увеличивается при растирании смеси с ацетатом натрия [230].

Кульберг [293] обнаружил, что при замене бензидина толидином чувствительность обнаружения повышается до 0,0036 *мкг* Au (1 : 5 · 10⁶).

1-Нафтиламин позволяет обнаружить золото с чувствительностью 8 *мкг*, предельное разбавление 1 : 10⁸ [1059]. Обнаружению 0,1 *мг* Au не мешают 10 *мг* Pd и 70 *мг* Fe(III) в присутствии винной кислоты. Чувствительность повышается до 1 *мкг* при экстрагировании золота *n*-бутанолом и выполнении реакции в неводных растворах (метанол, этанол, *n*-бутанол, ацетон, этилацетат, диэтиловый эфир, бензол, ледяная CH₃COOH). Мешают только Hg(I), Cr₂O₇²⁻ и CN⁻. Hg(I) окисляют введением H₂O₂ [1515]. При обнаружении капельным методом чувствительность 0,03 *мкг* Au в 0,001 *мл*, предельное разбавление 1 : 5 · 10⁴ [459].

Вместо 1-нафтиламина можно применять анилин, метиланилин, 2-нафтиламин, *n*-бутиламин [1515].

При обнаружении *n*-анизидином [664] оптимальное значение рН 2,5—3,5. Чувствительность обнаружения в чистых растворах 0,5 *мкг/мл* Au. При рН 2,5—3,5 с реагентом взаимодействуют только Au(III) и Fe(III), катионы группы сероводорода с реагентом не взаимодействуют и обнаружению золота не мешают. Железо(III)

маскируют фторидом. Реагент позволяет обнаруживать золото дробным методом в электролитных шлаках.

Золото можно обнаружить *o*-толуидином [1309, 1312]. Предельное разбавление 1:10⁶; при наблюдении окраски в растворе с толщиной слоя 10 см предельное разбавление 1:2·10⁷. Окраска развивается полностью за 3 мин и устойчива 0,5 час. Чувствительность уменьшается в присутствии больших количеств минеральных кислот. В среде разбавленной HCl с реагентом не взаимодействуют ионы Al, Sb(V), Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Ir, Pb, Mg, Hg, Mn(II), Ni, Pt, K, Rh, Na, Sr, Sn(IV), U, Zn. Мешают окислители (Ru, Os, VO₃⁻, NO₃⁻); в присутствии меди проводят холостой опыт.

При помощи N,N'-ди-2-нафтил-*n*-фенилендиаминa [1415] можно обнаружить 0,1 мкг Au, предельное разбавление 1:5·10⁵. Мешают только Fe(III), Ce(IV), Os(VIII). Мешающее влияние Fe и Ce устраняют прибавлением нескольких кристаллов KF; Os удаляют кипячением раствора. Мешают [Fe(CN)₆]³⁻ и MnO₄⁻, окисляющие реагент, и SO₃²⁻, S²⁻, взаимодействующие с Au(III). В присутствии [Fe(CN)₆]³⁻ или SO₃²⁻ раствор кипятят с 6%-ным раствором H₂O₂; в присутствии MnO₄⁻ вводят 1—2 капли 0,1%-ного раствора As₂O₃ и 1—2 капли 10%-ного раствора Na₂CO₃; ионы S²⁻ удаляют при помощи ZnCO₃.

Для обнаружения золота предложен [1210] вторичный амин — морфолин. Предельное разбавление 1:5·10⁴. В присутствии больших количеств Fe(III) золото отделяют экстракцией.

Солянокислый хлорпромазин [1156] окисляется ионами Au(III), образуя соединение красного цвета. Чувствительность 0,05 мкг Au. Обнаружению мешают Pt(IV), Pd(II), Cr(VI), Mn(VII), BrO₃⁻, JO₃⁻, Ce(IV); не мешают Fe(III), Ag, Na, K, Ca, Ba, Sr, Co, Ni, Cd, Zn, Cu, Hg, As, Mn(II), Pb, Cr(III), Al, UO₂²⁺ и ClO₃⁻.

Гваяколовая смола в присутствии Au(III) дает синее окрашивание. Чувствительность при выполнении реакции капельным методом 0,01 мкг Au, предельное разбавление 1:5·10⁶ [675]. Интенсивность окраски максимальна при pH 3—7 и увеличивается при добавлении 1 капли 1 N AlCl₃. Не мешают щелочные и щелочноземельные элементы, Mg, Al, Zn, Mn(II), Hg(I), Cd, Pb, Ag, Sb(III), AsO₂⁻, Th, Zr, Sn(II), J⁻, Br⁻, F⁻, NO₂⁻. Другие ионы не мешают в количествах, не превышающих содержание золота по кратности: Ti(IV) (50), UO₂²⁺ (1900), WO₄²⁻ (4400), Co (2900), Ni (650), Bi (3500), MoO₄²⁻ (3600), Pd(II), (140), Y(III) (120), Fe(II) (46), HNO₃ (12 000), HCl (7300), S₂O₃²⁻ (1000), [Fe(CN)₆]⁴⁻ (6). Мешают Fe(III), Cu(I, II), OsO₄²⁻, Tl(III), Mn(VII), Hg(II), Pt(IV), V(V), S₂O₈²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, смесь HCl + HNO₃, Br₂, J₂, Cl₂, дающие аналогичный эффект. Железо(III) маскируют фторидом. Мешает CN⁻.

Обнаружению золота при помощи *o*-гваяколсульфокислоты

[672] не мешают Tl(III), Y(III), La, Mo(VI), W(VI), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , щелочные и щелочноземельные элементы, Be, Mg, Zn, Mn(II), Cd, Ni, Co, Pb, Hg(II), Er, Ce(III), Al, Ge, Zr, Th, Hf. Мешают Cu^{2+} и Ag. В присутствии золота появляется фиолетовое окрашивание.

Фенолы [685] восстанавливают Au(III) до элементарного состояния. Обнаружению не мешают 20-кратные количества нитратов, сульфатов, хлоридов, ионов NH_4^+ , щелочных и щелочноземельных элементов Fe(II), Al, Mn, Cr, Co, Zn, Cu, Cd, Hg(I, II), Bi, Sn, Sb, Ag, Pb, Ti(III), U(VI), Pt, Be, Zr, La, Ce, Sm, Tl, Nd, V(V), W(VI), Mo(VI). Мешают Fe(III) и Ti(IV).

o-Аминобензоларсоновая кислота при pH 4 ($CH_3COONa + HCl$) дает с Au(III) осадок или раствор красного цвета [668, 860]. Предельное разбавление 1:8·10⁶. Обнаружению не мешают Ag, Mg, Be, Ca, Al, Y, La, Ce(III), Cr(III), Mn(II), Co, Ni, Zn, Cd, Hg(II), Ti(IV), Th, UO_2^{2+} , Sn(IV), Pb, Sb, Bi, Cl^- , F^- , CH_3COO^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , цитраты, тартраты, комплексон. Мешают Fe(II), Hg(I), Sn(II), Pd(II), CN^- и SCN^- . Влияние Fe(III) устраняют комплексонем III, влияние Cu — прибавлением избытка реагента, а затем KCN.

При обнаружении золота комплексонем III капельным методом в щелочной среде (pH ~ 11) чувствительность равна 50 мкг Au в объеме 0,05 мл, предельное разбавление 1:10³ [1069]. Обнаружению не мешают многие ионы, в том числе образующие окрашенные комплексонаты. Фабриканос и Лизер [944] повысили чувствительность обнаружения до 0,1 мкг Au в 0,01 мл; предельное разбавление 1:10⁵. Обнаружению не мешают $\leq 10^{-2}$ г-ион/л ионов Ba, Cd, Co, Fe(II, III), Pb, Mn, Ni, Na, K, Sr, NH_4^+ , Cl^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Аскорбиновая кислота позволяет обнаружить золото в присутствии 100-кратных количеств Pd и Pt. Мешают Ag, Hg, Se и большие количества окрашенных ионов; в присутствии комплексона их влияние заметно уменьшается. Чувствительность при выполнении на капельной пластинке равна pD 4,48; предельное разбавление 1:3·10⁴; при выполнении реакции на фильтровальной бумаге pD 4,7, предельное разбавление 1:5·10⁴ [909]. Долежал и Беран [909] рекомендуют для повышения устойчивости раствора аскорбиновой кислоты при хранении следующий способ приготовления раствора:

8,85 г аскорбиновой кислоты и 0,1 г комплексона III растворяют в воде, прибавляют 4 мл муравьиной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л. Для обнаружения золота в присутствии Pd и Pt кашлю анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, прибавляют каплю 0,1 M раствора комплексона III и 1—2 капли раствора аскорбиновой кислоты. В присутствии золота пятно окрашивается в сине-фиолетовый цвет.

Предельное разбавление 1:10⁷ [686]. Обнаружению 14 мкг Au(III) не мешают 20-кратные количества нитратов, хлоридов и

сульфатов, Fe(II, III), Mn, Ni, Co, Cu, Sb, Pb, Zr, PЗЭ, UO_2^{2+} , VO_3^- , W, Mo, SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} .

Возможность обнаружения золота аскорбиновой кислотой подтверждена Баталиным [53]

Лигнин, содержащийся в газетной бумаге, восстанавливает золото до элементарного, получается черное пятно. Чувствительность обнаружения 0,1 мг/мл Au. Чувствительность повышается при нанесении капли анализируемого раствора на газетную бумагу, смоченную водой [229].

Обнаружению золота при помощи вариаминового синего не мешают Pb, Cu, Bi, Cd, As(V), Sb(V), Sn(IV), Co, Ni, Mn, Zn, Mo, Tl(I), W, Ca, Sr, Ba, Mg, K, Na, NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- . Мешают сильные окислители и Ag. Fe(III) маскируют фторидом, Tl(III), Hg(II) и V(V) — комплексом III [935].

В нейтральной или слабокислой среде (CH_3COOH , лимонная кислота) раствор тетраметилдиаминодифенилметана в зависимости от концентрации золота окрашивается от бледно-голубого до пурпурного цвета. Обнаружению не мешают Pt(IV) и Pd(II) [845]. Малисса [1208] отмечает, что обнаружению золота не мешают 10-кратные количества V(V), 100-кратные количества Ag, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pt, Se, Mo, W, Tl. Чувствительность 1 мкг Au.

При реакции золота(III) с лейкооснованием нитробриллантового зеленого [292] продукты окисления реагента голубого цвета экстрагируют хлорформом. Чувствительность 0,5 мкг Au в 100 мл раствора, предельное разбавление $1:2 \cdot 10^7$; при выполнении капельным методом чувствительность 0,007 мкг Au, предельное разбавление $1:1,2 \cdot 10^6$. Не мешают ионы щелочных и щелочноземельных элементов, Fe(II), Ni, Co, Cu, Pb, Bi, Zn, Ag, Sn(IV), Mn, Cd, Th, Te(IV). Ионы Tl(III) и Ce(IV) осаждают раствором NaOH, фильтрат подкисляют CH_3COOH , Fe(III) маскируют фторидом, Pt(IV) осаждают в форме K_2PtCl_6 .

Золото можно обнаружить формальдегидом [730]. Реакция более чувствительна, чем при использовании $H_2C_2O_4$, SO_2 , $SnCl_2$.

Муравьиная кислота при нагревании осаждает в элементарном виде Ag, Hg, Pt и Pd, составляющие группу золота [383].

Описано обнаружение золота при помощи пирогаллола и гидрохинона [878], а также фенол-1-тиосемикарбазида [722]; реакция выполняется на бумаге.

Обнаружение золота в виде комплексных соединений

Обнаружению золота при помощи *n*-диметиламинобензильденроданина [952, 1058] мешают Pd, Ag, Pt, Hg. Большие количества меди отделяют хроматографией на бумаге [1019]. Реакцию можно выполнять в пробирке или капельным методом [952].

В пробирку помещают 2 мл анализируемого слабокислого раствора, несколько капель насыщенного этанольного раствора реагента и 1—2 мл эфира. В присутствии золота на границе раздела фаз появляется красная пленка. Обнаруживаемый минимум 4 мкг Au, предельное разбавление 1 : 5·10⁵ в 0,1 N HCl.

Реакцию выполняют также на бумаге, пропитанной раствором реагента. Обнаруживаемый минимум 0,1 мкг Au, предельное разбавление 1 : 5·10⁵ в 0,1 N HCl.

При взаимодействии Au(III) с 2%-ным этанольным раствором фенилтиомочевины выпадает осадок желтого цвета, а при малых концентрациях золота образуется муть. Обнаруживаемый минимум 10 мкг Au, предельное разбавление 1 : 10⁶. В аналогичных условиях с реагентом взаимодействуют Pt(IV), Pd(II) (желтые осадки), Hg(I) (серо-черный осадок), Ag (желто-коричневый осадок), Cu(II) (белый осадок). Остальные ионы, кислоты и щелочи обнаружению золота не мешают [673].

В минералах — силваните, калаверите, петците, нагиагите — золото обнаруживают при помощи толуол-3,4-дитиолата цинка [872]. Мешают Cu, Ag, Zn, Sn, V, As, Sb, Bi, Mo, W, Se, Te, Mn, Fe, Co, Pt.

Дитизоном [958] золото обнаруживают по появлению желтой окраски органического слоя при встряхивании со слабокислым анализируемым раствором. Чувствительность 0,05 мкг Au. Не мешают все ионы, кроме Hg, Ag, Pd. Ионы Ag⁺ осаждают введением NH₄Cl (1 мл 20%-ного раствора на объем 0,3—0,5 мл раствора реагента), Hg маскируют введением KJ.

Оранжево-желтый комплекс золота с фенил- α -пиридилкетоксимом [1387] экстрагируется при pH 3—9 хлороформом. Обнаруживаемый минимум 1 мкг Au, предельное разбавление 1 : 10⁸. Не мешают большие количества щелочных и щелочноземельных элементов, NH₄⁺, Ag, Tl(I), Pb, Cd, La, Al, Mn(II), Bi, Fe(III) в виде нитратов, сульфатов, фосфатов, боратов и ацетатов. Мешают оксалаты, тартраты, цитраты; своей окраской мешают платиновые металлы, за исключением Pd(II), а также Cu, Ni, Co, взаимодействующие с реагентом.

Для обнаружения золота в присутствии платиновых металлов каплю слабокислого или нейтрального раствора смешивают в пробирке с каплей 1%-ного этанольного раствора реагента и 10 каплями воды. Затем прибавляют 0,5—1 мл HCl₃ и встряхивают. Экстракт в присутствии Au окрашен в желтый цвет. Обнаруживаемый минимум 0,5 мкг Au, предельное разбавление 1 : 10⁶.

Для обнаружения золота в присутствии Cu, Ni и Co каплю слабокислого или нейтрального раствора смешивают в пробирке с 10 каплями 0,1 M ЭДТА, каплей раствора реагента и 0,5—1 мл HCl₃. После встряхивания органический слой в присутствии золота окрашивается в желтый цвет. Обнаруживаемый минимум 2,5 мкг Au, предельное разбавление 1 : 10⁶.

Чувствительность обнаружения золота пиридин-2-альдоксимом [976] 0,4 мкг. На капельной пластинке смешивают слабокислый

анализируемый раствор с равным объемом 0,1 *M* водно-этанольного (35% C_2H_5OH) раствора реагента. В присутствии золота появляется желтое окрашивание.

Обнаружение золота в виде ионных ассоциатов

Родамин С позволяет обнаружить 5 *мкг* Au в 3 *M* HCl в присутствии 500-кратных количеств Hg(II), 1000 *мкг* Pt, 300 *мкг* Pd, 50 *мкг* Ir и Rh. В присутствии больших количеств платиновых металлов золото экстрагируют этилацетатом [1234]. Микетукова [1230] рекомендует облучать ультрафиолетовым светом бумагу, на которой выполняют реакцию; в этом случае в присутствии золота пятно окрашивается в фиолетовый цвет.

При pH 0—1 кроме Au(III), образующего в роданидных растворах с трифенилизопропилфосфонийхлоридом [1388] соединения оранжевого цвета, взаимодействуют Zn, Cd, Sb(III, V), соединения которых с реагентом бесцветны и не окрашивают экстракт; не экстрагируются соединения реагента с Fe(II, III), Co, Ni, Ru(III), Rh(III), Pd(II), Os(III), Pt(IV), Cu, Ag, Hg, Be, Al, Ga, In, Tl(I), Ge, Pb, Sn(II, IV), Ti, Zr, Bi, V(V), Ir(III), Cr(III), Mo(VI), W, Th, U(VI). Обнаружению 5 *мкг* Au не мешают по 50 *мкг* Cu, Fe(III), Ag, по 100 *мкг* Pt(IV) и Pd(II). Мешают CN , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , PO_4^{3-} .

Использование основных красителей диаминотрифенилметанового ряда для обнаружения Au(III) приведено в работе [303].

МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Для микрокристаллоскопического обнаружения золота применяют изохинолин или его смесь с NH_4SCN [1372], 4-бромизохинолин [1373], 2-аминохинолин [1376], акридин [1375], 10-метилакридин [1374], 4-(*n*-нитробензил)пиридин [1373]. Методы малочувствительны и неселективны, в аналогичных условиях взаимодействуют платиновые металлы.

Разработан [1518] ряд микрокристаллоскопических реакций на золото в присутствии платиновых металлов. В качестве реагентов исследованы пирамидон, солянокислые анилин, бензидин, *N*-бутиламин, диэтиламин, диметилглиоксим, гуанидин, уротропин, метиламин, монометиланилин, *m*-фенилендиамин, фенилгидразин, пиперазингидрат, пиперидин, пиридин, хинолин, семикарбазид, тиомочевина, *o*-толидин, *o*-толуидин, *m*-толуидин, *n*-толуидин, *m*-ксилидин, сульфат атропина, бетаин, бруцин, кофеин, цинхонидин, цинхофен, кокаин, цистин, хинидин, хинин, спартеин, стрихнин, теобромин. Указаны условия обнаружения и вид осадка.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ЗОЛОТА

Можно обнаружить 0,1 мкг Au после концентрирования на бумаге электрофорезом при помощи хлорида титана(III). Предельное разбавление $1:2,5 \cdot 10^6$; напряжение 200 в, электролит 2N CH_3COOH . Золото перемещается к аноду. Обнаружению не мешают Cd, Co, Cr(III), Mn(II), Ni, Pb, Tl(I), UO_2^+ , Fe(III), Ag, движущиеся к катоду. Кроме Au, к аноду мигрируют VO_3^- , Br^- , I^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- [1495].

Возможно обнаружение методом круговой тонкослойной хроматографии [1027]. На окиси алюминия золото(III), платиновые металлы и медь имеют различные величины R_f при использовании в качестве растворителя смеси ацетон — ацетилацетон — 2 M HCl (100 : 10 : 3). Величины R_f : Rh 0,00; Ru 0,28; Pt 0,30; Au 0,51; Os 0,62; Pd 0,90; Ir 0,95; Cu 1,00. Проявитель для золота — рубеоно-водородная кислота. Метод позволяет разделить и обнаружить за 2 мин 0,1—3 мкг Au в присутствии платиновых металлов и меди.

Разработан [1029] комбинированный метод разделения ионов с использованием круговой тонкослойной хроматографии. Все ионы (40 катионов и 19 анионов) разделены на 6 групп. При использовании в качестве растворителя смеси ацетон — 4 M HCl — ацетилацетон (45 : 3 : 2) золото попадает в первую группу — группу хлоридов вместе с Fe(III), Mo, V(V), Ga, Sb(V), As(III), Te(IV), Ge. Хроматограмму проявляют 10%-ным водным раствором танниновой кислоты или смесью KJ + SnCl_2 . Чувствительность 0,3 мкг Au. Предварительно хлориды экстрагируют смесью метилизобутилкетона и амилацетата из раствора 7 M HCl.

Для обнаружения золота в присутствии Ag, Ni, Co, La, Cd рекомендован метод осадительной хроматографии на бумаге, пропитанной хроматом стронция [1339]. В присутствии Ag и Ni растворителем является 0,1 N NH_4OH ($R_{f\text{Au}} = 0,00$; $R_{f\text{Ag, Ni}} = 1,00$). В присутствии Cd, La, Co и Ni растворителем является 0,2 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($R_{f\text{Au}} = 0,00$; $R_{f\text{Cd, La, Co, Ni}} = 1,00$). Проявитель — алюминон.

В присутствии Se и Te золото можно разделить и обнаружить способом кольцевой бани. Используют бумагу ватман № 1, пропитанную трибутилфосфатом в бензоле, элюируют 1—2 M HCl; Au остается на старте [665]. Гоце и Дей [984] применили для обнаружения золота смесь пирогаллола, SnCl_2 и HCl после разделения редких элементов (Au, Be, Tl, Ce, Ti, Zr, Th, V, Mo, W, U, Se, Te, Pt) методом кольцевой бани. Исходную каплю анализируемого раствора обрабатывают 1 M HNO_3 , вымывают ацетилацетоном Tl и U, а затем *n*-бутанолом Au, Pt, Se и V. Продолжительность 75 мин. Метод кольцевой бани применяли для обнаружения 0,1 мкг Au в 0,1 мг сплава Au—Cu—Ag [1286]. В качестве проявителя использован бензидин.

Обнаружение золота в смесях Au—Pt—Pd—Ru, Au—Os—Pt—Pd—Ru—Rh, Au—Pt—Pd—Rh возможно с использованием

бумажной хроматографии. Подвижной фазой служит смесь *n*-бутанол — 3,5 М НСl (7 : 3). Самая большая величина R_f для золота(III). Хроматограмму проявляют смесью NaJ + SnCl₂. При использовании этого же метода для разделения смесей Au—Pd—Se—Te, Au—Pd—Pt—Te и Au—Pt—Se—Te подвижной фазой является *n*-бутанол — 3 М НСl (7 : 3) или *n*-бутанол — 10 М HNO₃ (7 : 3). Во всех случаях наибольшая величина R_f для Au(III). Метод применен для обнаружения золота в теллуриде золота, селените и нагиагите [801].

В присутствии платиновых металлов золото можно обнаружить методом распределительной хроматографии на бумаге, пропитанной 6—8%-ным LiCl. Растворитель — 10%-ная НСl в метилэтилкетоне, проявитель — *n*-нитрозодиметиланилин (рН 2,2). Обнаруживаемый минимум 0,5—0,7 мкг Au [82].

Золото можно обнаружить при помощи анионита дауэкс 1 × 1 в Cl-форме [261].

Нейтральный или слабосильный раствор помещают в углубление капельной пластинки на зерна анионита, через 2—3 час смолу промывают водой, прибавляют по 1 капле насыщенного раствора CH₃COONa и 37%-ный формальдегид. В присутствии золота появляется пурпурно-красная окраска; обнаруживаемый минимум 0,01 мкг Au; предельное разбавление 1 : 3·10⁶. Мешают металлы платиновой группы.

Гото [999] предлагает обнаруживать золото по изменению флуоресценции уранилнитрата, родамина С, оксихинолина, морина, α-нафтафлавона, кошенили, хинина, акридина или салициловой кислоты.

Кристаллы Au[SC(NH₂)₂]₂Cl люминесцируют на холоду красновато-оранжевым цветом. При нагревании свечение исчезает. Интенсивность свечения повышают SO₄²⁻ и PO₄³⁻. Обнаруживаемый минимум в присутствии PO₄³⁻ составляет 1,0 мкг Au, предельное разбавление 1 : 2·10⁴; в отсутствие PO₄³⁻ — соответственно 1 мкг Au и 1 : 10³. Реакцию выполняют в 1 М HNO₃, 2 М НСl или CH₃COOH, 0,1 N N₂SO₄. Не мешают 10-кратные количества Ni, Zn, Al, Co, Cd, NH₄⁺; 5-кратные Tl и Ag и 2-кратные Cu. Мешают OH⁻, Cr, Fe, Hg, Bi, Sb, Pb, Pt. Реакцию выполняют на предметном стекле [463].

Хольцбежер и Новак [1057] изучили способность люминесцировать Au(AuCl₃) и еще 51 элемента на носителях NaJ, KJ, RbJ.

При выпаривании раствора золота в капилляре и прокаливании остатка при температуре плавления стекла золото внедряется в стекло в виде блестков, причем блеск усиливается стеклом. Обнаруживаемый минимум 1 мкг Au в 0,05 мл. Меньшие количества золота образуют в стекле розовые нити. Обнаруживаемый минимум 0,05 мкг Au в 1 капле. Капилляр рассматривают на темном фоне. Обнаружение возможно при любой кислотности раствора, мешает только медь. В ее присутствии раствор разбавляют водой [928].

Приведена каталитическая проба на золото [1127].

Глава 3

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЗОЛОТА

В химических, экстракционных и хроматографических методах один и тот же реагент, экстрагент или сорбент позволяет как отделять, так и концентрировать золото.

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Эти методы можно разделить на две группы: методы без носителя и с носителем.

К первой группе, весьма немногочисленной, но очень перспективной для анализа богатых золотом объектов, принадлежат все методы, основанные на восстановлении золота до элементного состояния или на образовании соединений определенного состава, не содержащих избытка осадителя.

Выделение золота восстановлением FeSO_4 используют при его радиоактивационном определении в As [703], GaAs [702], In [707], P [704], Pb [705], Se и Te [670], для выделения золота из полупродуктов аффинажа сырой платины [177], для отделения от теллура [1165].

Сернистый газ позволяет отделить золото от щелочных и щелочноземельных элементов, Al, Ti, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi [259], Pt, Ir, Pd, Rh, Ru [1048], Re [981]. Восстановление сернистым газом применяют для получения лигатурного золота из золотосодержащих остатков аффинажа сырой платины [177].

Щавелевую кислоту вводят при аффинировании платиновых металлов для выделения золота и восстановления иридия(IV) до трехвалентного [177].

Исследована чистота осадка в случае отделения золота при помощи гидрохилона в ходе анализа свинцового сплава, содержащего платиновые металлы [14]. Ошибка меньше, чем при определении золота в серебряном корольке, полученном из свинцового сплава.

Возможно [1247] отделение и определение золота при помощи фосфорноватой кислоты в присутствии 10-кратных количеств Pt. Для увеличения полноты осаждения золота вводят NaCl, но не KCl, который способствует частичному восстановлению платины.

Золото отделяют от палладия при помощи диметилглиоксима [1532]. Метод проверен на растворах, содержащих примерно равные весовые количества Au и Pd. Осадок диметилглиоксимата палладия и элементное золото промывают 1 %-ной HCl для растворения осадка палладия. Осадок Au прокаливают, затем растворяют золото в смеси HCl + HNO₃, удаляют HNO₃ и осаждают золото оксалатом.

Сульфид натрия в щелочной среде позволяет отделить золото от многих ионов, в том числе от Zn, Pb, Zr. Образовавшиеся тиосоли разрушают HCl, а затем отделяют Au₂S₃, нерастворимый в 6 M HCl.

Золото отделяют от небольших количеств Pt и Pd хлоридом тетраэтиламмония [1217]. Осадок мало загрязнен примесями Pt и Pd. Получены удовлетворительные результаты при отделении и определении 0,0010—0,2000 г Au в присутствии 0,002—0,1 г Pt и 0,002—0,1 г Pd.

Производные пиразолона — диантипирилметан, диантипирилпропилметан и диантипирилфенилметан образуют с AuCl₄⁻ и AuBr₄⁻ осадки, экстрагируемые дихлорэтаном. Метод позволяет разделить Au и Te и основан на том, что вначале Au(III) и Te(IV) совместно отделяют от Se и других элементов экстракцией дихлорэтаном соединений хлоридных комплексов Au(III) и Te(IV) с диантипирилпропилметаном, а затем теллур реэкстрагируют водой [71]. Метод позволяет отделять 0,05—1 мг Au от 0,05—1 мг Te.

Для отделения Au от Ge предложено осаждать последний в форме GeO₂·xH₂O. Вместе с Au в растворе остаются Cu, Zn, Cd, Hg, Sb [688].

Золото и серебро в сплавах разделяют кипячением с конц. H₂SO₄, в золоте остается 0,032% Ag. Метод применим для сплавов, содержащих любые количества Au и Ag. Для сплавов, содержащих много серебра и мало золота, применяют квартование — растворение в 60 %-ной HNO₃; при малых содержаниях серебра производят присадку — сплавляют с чистым серебром.

Из цианидных растворов Au, Ag и Cu можно полностью отделить Ag и Cu действием ClS на нагретые до 70°С растворы при pH 4—6. Золото в виде цианидного комплекса осажается в растворе [453].

Из руд золота можно извлекать раствором иода [205].

Навеску кварцевой или окисленной руды в фарфоровой ступке или чашке обрабатывают раствором J₂, KJ (2 г J₂ + 4 г KJ в 100 мл воды) до неисчезающей коричневой окраски. Руду с раствором оставляют на ночь, либо растирают в ступке через каждые 5—10 мин в течение 1 час. Если раствор обесцвечивается, то прибавляют еще раствор J₂. Раствор фильтруют, промывают

вая осадок до исчезновения окраски иода в промывной жидкости. Если иода прибавлено слишком много и раствор окрашен в интенсивный бурый цвет, то прибавляют немного NaOH до бледно-желтой окраски раствора. В иодный раствор переходит все золото. Для извлечения золота из иодного раствора прибавляют металлическую ртуть из расчета 10 г на каждые 100 мл раствора, взбалтывают 1 час, сливают, а амальгаму золота 5 раз промывают водой, затем обрабатывают HNO₃ (1 : 2) при осторожном нагревании, золото промывают декантацией,

Некоторые реагенты для отделения золота без носителей приведены в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Отделение золота химическим способом без носителей

Отделяемый элемент	Реагент для отделения
Щелочные и щелочноземельные, Mg, Mn	CH ₂ O [5], SO ₂ [259]
Cu	CH ₂ O [5], CaHPO ₄ [365], амальгамы Zn, Pb, Bi [564], SO ₂ [259]
Ag	CaHPO ₄ [365], NaNO ₂ [210], SO ₂ [259]
Zn	Na ₂ S [1452], CH ₂ O [5], SO ₂ [259]
Hg	CH ₂ O [5], см. также обзор [1419]
Tl	Осаждение на Fe(OH) ₃ при pH 5,4—7,0 [382]
Ge	Осаждение GeO ₂ ·xH ₂ O [688]
Zr	Na ₂ S [1368]
Pb	Na ₂ S [1367], (NaPO ₃) ₆ [1356], CH ₂ O [5], SO ₂ [259]
Sn, As, Sb	CH ₂ O [5], N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ [868], SO ₂ [259]
Se	Аскорбиновая кислота [1355], гидрохинон [1383]
Te	Аскорбиновая кислота [1355], гидрохинон [1383], NaNO ₂ , FeSO ₄ [1165], (NaPO ₃) ₆ [1356] производные пиразолона [71]
Re	SO ₂ [259], H ₂ C ₂ O ₄ , гидрохинон, сульфитгидрохинон [981]
Ni	Амальгамы Zn, Pb, Bi, [564], SO ₂ [259]
Ru	SO ₂ [1048]
Rh, Ir	SO ₂ [1048], KBr + KBrO ₃ [1539], H ₂ C ₂ O ₄ [177]
Pd	KBr + KBrO ₃ [1539], гидрохинон [769], (C ₂ H ₅) ₄ NCl [1217], диметилглиоксим, H ₂ C ₂ O ₄ [177, 1532], SO ₂ [1048]
Pt	Гидрохинон [769], (C ₂ H ₅) ₄ NCl [1217], H ₂ O ₂ + OH ⁻ [1484], H ₃ PO ₂ [1247], SO ₂ [1048], H ₂ C ₂ O ₄ [177]

Методы отделения и концентрирования золота с использованием носителей целесообразно разделить на две группы.

Органические носители начали применять для концентрирования и отделения золота недавно. Они не очень селективны, но

концентрируют золото из весьма разбавленных растворов. Известны в основном серусодержащие носители. Для отделения Au от Cu и Pb рекомендована [599] сокристаллизация золота из азотнокислых или солянокислых растворов с *n*-диметиламинобензилденроданином, 2-меркаптобензотиазолом, тионалидом и метиловым фиолетовым. Мешают J^- , Br^- , CN^- .

Золото количественно соосаждается с *n*-диметиламинобензилденроданином при pH 3 в случае упаривания водно-этанольных растворов. Мешают Ag и KCN; не мешают Zn, Cu, HF и комплексон III [285].

Золото соосаждается с дитизоном из соляно-, азотно- и сернокислых растворов, что использовано для отделения и определения золота в Cu, Fe, Pb, Mn, Ni и Zn [600]. При pH 6—7 дитизонат золота количественно соосаждается с 2,4-динитроанилином [224]. Вместе с Au концентрируются Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Sn, Cd, In, Ag.

Исследованы [446] различные способы отделения Au от Tl: адсорбция углем, соосаждение с теллуrom, с дитизоном, экстракция дитизоном. Наиболее успешно отделение комбинированным способом: адсорбция активированным углем «карболен», озонирование, экстракция раствором дитизона, озонирование, растворение в хлорной воде. Метод проведен на рудах, содержащих $1,5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ % Au.

Микроколичества золота можно сокристаллизовать с тионалидом [1142]. Сокристаллизация зависит от кислотности раствора: при pH 0; 3,5; 7 и 10 сокристаллизуется 98,9; 97,4; 98,3 и 73,9% Au соответственно. Наиболее селективно концентрирование при pH 0; концентрируются In (10,3%), Ag (24,8%), Os (91,8%), Ta (94,4%), W (63,5%); не концентрируются Na, Cs, Sr, Se, Sb, Sn, Tl, Zn, Hg, Co, Ir, Fe, Ru, Mn, Cr, Zr, Hf, Sc, Y, Ce, U.

При определении $6,8 \cdot 10^{-9}$ % Au в морской воде золото сокристаллизуют с 2-меркаптобензимидазолом [1511], экстрагируют диэтиловым эфиром, соосаждают с теллуrom, а затем определяют фотометрически.

Микрограммовые количества золота концентрируют при помощи дитио- β -изоиндиго [601]. Вместе с Au соосаждаются Ag, Cu, Co, Zn и Mn.

Золото и серебро осаждают тиомочевинной [474] вместе с платиновыми металлами. После растворения сульфидного остатка в смеси HCl + HNO₃, выпаривания досуха с HCl в присутствии NaCl отделяют AgCl. Осадок сульфидов загрязнен некоторыми количествами Fe, Cu, Pb; полностью переходят в осадок Se и Te. Для более полного отделения сочетают осаждение с гидролизом и ионным обменом.

Микроколичества Au(Ga, In, Ti, Sn) концентрируют соосаждением с органическими реагентами — продуктом взаимодействия формальдегида и пирокатехина с красителем Стенгауза [318]. Золото и олово лучше соосаждаются в присутствии (NH₄)₂SO₄ (при pH

5 соосаждается 85% Au); в 0,4 N Na₂SO₄ соосаждение уменьшается до 20%. Краситель синтезируют из анилина и фурфурола.

Неорганические носители применяют очень часто для концентрирования золота. Разработана [1094] схема разделения катионов с применением K₂CS₃, основанная на различной растворимости хлоридов, сульфидов, гидроокисей, карбонатов и тиокарбонатов исследуемых катионов. Золото находится в одной группе с Hg(II), Pb, Bi, Cd, Cu, Pt(II, IV).

Изучалась [92] сорбция золота неорганическими сульфидами. Для осаждения 0,12—1,24 мг Au в качестве коллектора применяют CuS или PbS [1231]. С применением изотопа ¹⁹⁸Au установлено [291], что 2·10⁻¹²—2·10⁻¹¹ г/мл Au количественно соосаждается с 10 мг свинца при действии (NH₄)₂S. Соосаждение используют при химико-спектральном определении 10⁻⁹% Au в минералах и породах [1193].

При pH 1,0—1,5 Ag₂S взаимодействует с Au(III) [1546]. Метод позволяет концентрировать 150 мкг Au(III) из объема 5 л раствора. Отделение 142 мкг Au с ошибкой 2% не мешают 28,5 г Fe(III), 14 г Co, 14 г Mn(II), 14,5 г Ni, 180 г Cu, 28 г Pb. Осаждение лучше всего выполнять с помощью Ag₂S, нанесенного на целлюлозу.

Осаждение золота при помощи HgS позволяет отделять его от Pt и других благородных металлов, если после осаждения обработать осадок при нагревании HNO₃ (1:1). Осаждение количественно даже из растворов, содержащих 10⁻⁶ г/мл Au [663].

Часто золото концентрируют восстановлением до металла в присутствии соединений теллура, также восстанавливающегося до элементного состояния. 10⁻¹⁰—10⁻⁹ г Au в 50 мл раствора количественно соосаждается с 10 мг теллура [291]. Для восстановления Te и Au используют SnCl₂, N₂H₄, H₂SO₃: при определении золота в металлической меди [641], в бедных цианидных растворах [1380], силикатных породах и минералах [93], для отделения Au от сопутствующих элементов при анализе медных, медно-железных и свинцовых концентратов [893, 1369].

Для соосаждения золота с теллуrom при действии H₂SO₃ и N₂H₄·HCl [1284] к раствору объемом ~80 мл, содержащему 1—10 мкг Au (III) в 3 M HCl, прибавляют 1 мл раствора теллурита (1 мг Te), накрывают и нагревают до кипения. Добавляют 15 мл воды, насыщенной SO₂, 10 мл раствора N₂H₄·HCl (15 г реагента в 100 мл воды) и еще 10 мл воды, насыщенной SO₂. Раствор кипятят 5—15 мин и оставляют на 1 час. Осадок отфильтровывают на пористом стеклянном тигле № 4, промывают 2 M HCl. К осадку прибавляют смесь HCl + HNO₃ (3 : 1) и нагревают. Раствор фильтруют через тигель, собирая фильтрат в стакан емкостью 20—50 мл, к остатку прибавляют еще 1 мл смеси HCl + HNO₃ и вновь отфильтровывают в тот же стаканчик. Тигель промывают водой, фильтрат и промывные воды упаривают досуха на водяной бане.

Золото количественно выделяется на мышьяке, восстановленном одновременно с золотом посредством SnCl₂ из 6 M HCl в присутствии соли ртути как катализатора. Мышьяк менее из-

бирателен, чем Se и Te, но при прокаливании легко улетучивается. Получены удовлетворительные результаты при выделении 0,5—35,0 *мкг* Au из 30 *мл* раствора. Вместе с Au в осадок выделяются Te и Hg, улетучивающиеся при прокаливании осадка [342]. Метод применяют при анализе руд и минералов.

Малые количества Au и Ag концентрируют [839] при помощи ртути-ртутихлорида. Метод позволяет концентрировать 0,079—11,17 *мг* Au из объема 2—40 *л*. В присутствии коллоидального золота его вместе с Au(III) концентрируют действием HgNO₃ и NH₄OH. В этом случае можно концентрировать 0,31—38,36 *мг* Au из объема 10—40 *л*. Каломель применяют для разделения Au, Pt и ¹⁹⁹Pd при анализе шлиховой платины [621].

Золото концентрируют [1460] цементацией на гранулах и порошке свинца из растворов, содержащих тиомочевину и HCl. Оптимальные условия: 2—2,5%-ная HCl, размер частиц свинца 0,043 *мм*, интенсивное перемешивание раствора, концентрация тиомочевины 8,8%. 7 *мг* свинца полностью цементируют 800 *мг* Au. Метод применим для концентрирования золота в растворах.

Из цианидных растворов золото можно осадить металлическим железом. Метод применен для выделения Au в присутствии Se [549].

Изучалась [691] кинетика цементации золота из цианидных растворов на амальгамированном и неамальгамированном цинке при 25° С. Скорость осаждения золота не зависит от степени амальгамированности цинка, но на нее влияют Ag и Cu. Скорость осаждения на амальгамированной меди меньше, чем на амальгамированном цинке; на неамальгамированной меди золото не цементируется.

Для отделения Cu, Ni и Fe при подготовке к пробирному анализу продуктов, содержащих платиновые металлы и золото, предложена [17] обработка при высокой температуре серной кислотой с серой, древесными опилками или крахмалом.

Золото можно концентрировать на гидроокисях Ni(OH)₂ и Zn(OH)₂ [92]. Следы золота выделяют [1212] на гидроокиси лантана. При pH 8,5 вместе с золотом концентрируются Pb, Bi, Fe и Al; 2 *мг* La(III) полностью выделяют 0,2—5 *мкг* Au(III). Метод применяют для выделения (1—5)·10⁻⁶% примесей в высокочистом серебре. 100 *мкг* Au(III) начинает соосаждаться с Fe(OH)₃ при pH 7,2; соосаждение медленно возрастает при увеличении pH и при pH 10,3 составляет 50%, а затем начинает уменьшаться [382].

Золото концентрируют [1010] соосаждением с PbSO₃, а затем пробирной плавкой со свинцом и борной кислотой. Это позволяет определять 4·10⁻⁹ *г* Au в 1 *кг* морской воды.

Микроколичества золота (1—1000 *мкг* в 20 *мл* раствора) при pH 4—6 частично соосаждаются с фосфатом кальция [196]. В этих условиях полностью соосаждаются Fe(III), Ga, In, Tl, Al, Pb, Ag, Cu, Zn, Cd, Co, Ni. С повышением pH раствора процент соосаждения плавко возрастает, а максимум соосаждения тем выше, чем больше исходная концентрация золота. При увеличении кон-

центрации NH_4NO_3 процент соосаждения резко уменьшается. Во всех случаях соосаждение золота не превышает 15%. Фосфат кальция применяют для отделения золота от большого числа элементов.

Наиболее многочисленны методики концентрирования золота на углях различных марок.

Исследована [1118] сорбция NaAuCl_4 животным и древесным углем, порошком кокса, тушью и сосновой сажой в зависимости от различных факторов (объем раствора, концентрация золота, количество угля, время контакта). Метод позволяет количественно концентрировать $\geq 18 \text{ мг/м}^3$ Au при его определении в морской воде.

Применению углей посвящена монография [143]. Активированный уголь используют при анализе геологических объектов [519, 586], минералов и сульфидных руд [341], горных пород [501], катодной меди [304], олова особой чистоты [677], вод [116], солоноватых вод и вод низкой минерализации [70]. Селективность углей позволяет использовать их при химико-спектральном анализе различных объектов, а уголь «карболен» позволяет отделять Au от Sb(V), Mo, Tl(III), Pd и Hg(II) при анализе минералов и сульфидных руд [341].

Особая ценность активированных углей — в возможности выделения золота из цианидных растворов, широко используемых в гидрометаллургии золота [379, 434].

Сорбция $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ активированным углем изучена Кузьминых и Тюриным [288, 289]. На сорбцию влияет присутствие $\leq 1,5 \text{ г-ион/л}$ простых солей (CaCl_2 , NaCl); комплексные цианиды уменьшают сорбцию золота: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — на 40%; $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — на 70%; аналогично влияние ацетона и керосина, уменьшающих адсорбцию золота на 72,0 и 94,5% соответственно.

Золото выделяют из цианистых растворов и пульп активированным древесным углем БАУ, каменноугольным активированным дробленным углем КАД, гранулированными рекуперационными углями АГ-2, АР-3, АГ-3 [658]. Выделение золота из цианидных растворов на активированном угле имеет ряд преимуществ по сравнению с пинком: 1) золото осаждается достаточно полно, несмотря на примеси, затрудняющие применение цинка; 2) исключается применение солей свинца; 3) уголь не переходит в раствор и после регенерации может повторно использоваться; 4) исключается обескислороживание растворов, а концентрация цианида остается постоянной [658].

При анализе цианистых электролитов золото можно концентрировать при pH 1—2 на угле в присутствии цинка [676]. Не мешают Ag, Cu, Fe, Ni и другие элементы, присутствующие в промышленных золото-цианистых растворах.

Сорбцию золота из кислых тиомочевинных растворов активированным углем изучали Лодейщиков и Панченко [330], разработавшие способ выделения 0,85—1,0 мг/л Au.

Методы отделения и концентрирования золота химическим путем описаны в работах [62, 128, 350, 714, 759, 764—766, 967, 1262].

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Экстракция широко применяется в аналитической химии золота, поскольку в ряде случаев с помощью одного экстрагента можно не только отделить или сконцентрировать золото, но и определить его количество по оптической плотности органической фазы или же атомно-абсорбционным методом, а после реэкстракции или упаривания растворителя — практически любым методом. Селективность экстракции можно повысить не только подбором экстрагента, но и изменением кислотности раствора, составом электролитов, введением маскирующих веществ.

Для золота известны экстрагенты следующих типов: 1) нейтральные экстрагенты; 2) экстрагенты основного характера; 3) экстрагенты кислотного характера; 4) прочие экстрагенты.

Наиболее многочисленны методы экстракции нейтральными экстрагентами.

Экстракция нейтральными растворителями

Спирты. Золото экстрагируется в виде HAuCl_4 изоамиловым спиртом. При увеличении концентрации HCl от 20 до 90 г/л коэффициент распределения линейно изменяется от 10 до 25, максимальная экстракция наблюдается при отношении объемов изоамиловый спирт : вода = 2 : 1 [332]. Экстрагент позволяет отделять Au(III) от Fe(III) , Cu и Se(IV) с высоким коэффициентом разделения: Au—Fe 108, Au—Cu 48, Au—Se 21.

Экстракцию изоамиловым спиртом применяют для повышения чувствительности атомно-абсорбционного определения золота в технологических растворах и электролитах [356].

Для отделения Au от Ag , Cu , Fe , As и Zn предложено [207] экстрагировать $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ изоамиловым спиртом из растворов 0,1 М H_2SO_4 ; Au экстрагируется на 98,5% при отношении объемов органической и водной фаз 1 : 5. Метод пригоден для выделения золота из кварцевых руд, мышьяковистых концентратов, электролитов для гальванического золочения. Отмечены закономерности экстракции $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ спиртами и кетонами [206].

Кетоны. Метилэтилкетон (МЭК) количественно экстрагирует Au(III) из солянокислых растворов при кислотности водной фазы 0,5—0,7 М HCl . Одновременно из растворов 0,5 М HCl экстрагируются Cu , Fe(III) , As(V) , Sb(III, V) [110].

Изучена [1099] экстракция золота алифатическими насыщенными кетонами. Установлено, что AuCl_4^- экстрагируется по гидратно-сольватному механизму. Например, в случае метилэтилкетона сольват имеет состав $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{3-11}(\text{MЭК})_7\text{AuCl}_4^-$, где $\text{M} = \text{H}^+$,

Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Если катион является тяжелым несольватизируемым ионом, например $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ или $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$, то сольват не содержит воды. В качестве инертных разбавителей исследованы дихлорэтан, CHCl_3 , 1,1,2-трихлорэтилен, C_6H_6 , CCl_4 . На коэффициент распределения влияет катион электролита (показано ниже на примере 1 *M* растворов электролитов):

Катион	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
<i>D</i>	900	220	60	35	30

Экстракцию из растворов 1 *M* HCl смесью метилэтилкетона и хлороформа (1:1) используют для выделения золота при анализе пирита, концентратов меди и свинца [1100].

Изучено [815, 822] распределение между HCl и раствором метилизобутилкетона Au, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, As, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, La, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi методом прерывной противоточной экстракции. Золото(III) количественно экстрагируется из растворов 0,5—6 *M* HCl .

Метод использован для разделения элементов при анализе геологических объектов [822]. Экстракцию из 3 *M* HCl метилизобутилкетона применяют для выделения золота при его атомно-абсорбционном определении в отработанных цианидных растворах [1435].

Простые эфиры. Для экстрагирования золота применяют диэтиловый эфир, β, β' -дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) и диизопрпиловый эфир.

Экстракцию диэтиловым эфиром из солянокислых растворов в аналитических целях впервые предложили Милиус и Хюттнер [1262, 1263]. Они показали, что это наиболее удобный метод отделения золота, в отличие от восстановления его до металла, когда могут частично восстанавливаться Cu, Ag и платиновые металлы. Экстрагируемость Au(III) и хлоридов других элементов сильно зависит от кислотности водной фазы (табл. 18). Рекомендовано [1262] экстрагировать Au(III) из растворов 5—10%-ной HCl в присутствии Cu, Pb, Sn, Hg, Pt, Pd, Ir, Zn, Te, Cd, As, Sb, Tl, Co, Ni, Fe. Подтверждена [1032] селективность экстракции золота диэтиловым эфиром.

Экстракцию малых количеств золота диэтиловым эфиром из растворов 1,5 *M* HCl изучали Швейтцер и Бишоп [1382], показавшие, что поведение макро- и микроколичеств золота одинаково:

Концентрация Au, $\mu\text{-ион/л}$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-1}
Экстракция, %	88 ± 2	91 ± 2	94 ± 2	98 ± 2

Экстракцию диэтиловым эфиром применяют для выделения золота из титановой губки [99], из родия повышенной чистоты [100], из природной воды [1].

Экстрагируемость хлоридов металлов диэтиловым эфиром при различной кислотности водной фазы

Взято по 1 г MeCl_n , $v_{\text{водн}} = v_{\text{орг}} = 100$ мл [1262]

Соединение	Экстракция, %			Соединение	Экстракция, %		
	10%-ная HCl	1%-ная HCl	Вода		10%-ная HCl	1%-ная HCl	Вода
HgCl_2	0,4	13	63,4	TeCl_4	3,0	Следы	—
HAuCl_4	98,2	85	40,3	CuCl_2	0,05	»	—
FeCl_3	8	Следы	—	ZnCl_2	0,03	»	—
SbCl_3	22	0,3	—	NiCl_2	0,01	»	—
SnCl_4	23	0,8	—	PtCl_4	0,01	»	Следы
AsCl_3	7,3	0,2	—	PdCl_2	0,01	»	0,02
				H_2IrCl_6	0,02	»	Следы

Ионная пара Au(III) — хлорид распределяется между несмешивающимися растворителями диэтиловый эфир — формамид так, что около 90% золота остается в формамидном растворе [1151].

Золото из бромидных растворов экстрагируется [810] в виде соединения с отношением $\text{Au} : \text{Br} = 1 : 4$; экстрагируемость зависит от концентрации HBr : при концентрации 1,0; 3,0; 4,5 и 5,75 M HBr коэффициент распределения равен 184; ~ 5000 ; 34,6 и 10,9, а экстрагируемость — 99,5; $>99,9$; 97,2 и 91,6% соответственно.

При оптимальной кислотности (3 M HBr) бромиды других элементов экстрагируются различно (в скобках приведены последовательно коэффициенты распределения и процент экстракции из 0,1 M растворов бромидов): CuBr_2 (0,015; 1,5), ZnBr_2 (0,052; 4,9), HgBr_2 (0,024; 2,3), GaBr_3 (0,015; 1,5), InBr_3 (72; 98,6), TlBr_3 (~ 7000 ; $>99,5$), SnBr_2 (3,7; 79), SnBr_4 (2,78; 73,6), AsBr_3 (0,072; 6,7), SbBr_3 (0,287; 22,3), FeBr_3 (1,22; 55,0).

Разработана [1502] схема экстракционного разделения элементов группы Ag и Tl . Действием Br_2 выделяют AgBr , затем Au(III) и Tl(III) экстрагируют диэтиловым эфиром из раствора 1 M HBr ; повысив концентрацию HBr до 4,5 M , экстрагируют диэтиловым эфиром In , а из раствора 5,5 M HCl — Ga .

Изучена экстракция AuBr_4^- диэтиловым и изопропиловым эфирами, этилацетатом и гексоном [1219].

Золото(III) количественно и селективно экстрагируется диэтиловым эфиром из растворов 8 M HNO_3 . Метод применяют для выделения золота при анализе медных и никелевых шламов [529], GaAs [319], InSb [108], галлия высокой чистоты [107].

β, β' -Дихлордиэтиловый эфир(хлорекс) по сравнению с диэтиловым эфиром имеет ряд преимуществ: малолетуч, невзрывоопас-

сен, имеет большой удельный вес. Золото(III) хорошо экстрагируется хлорексом из растворов 1—10 *M* HCl. Вместе с ним экстрагируется Tl(III). Метод позволяет отделять Au от Cs, Ca, Sc, Ni, Cd, Hg(II), Si, W, Re, Fe, Ga, Sb, платиновых металлов, Ag, Cu при концентрации HCl ≤ 3 *M* [26]. Экстракция хлорексом из растворов в 9 *M* HCl позволяет выделить Au, Sb, Ga, Fe, Tl практически из любых объектов [28]. Экстрагент применяют для выделения золота при анализе As, Si [28, 29], аффинированного Rh [121, 122], Pd [120], Pt [468], Ag [545], GaAs [117], ткани головного мозга крысы [27], для отделения микроколичеств различных элементов от макроколичеств золота при определении примесей в золоте [467]

Экстракцию микроколичеств Au(III) из растворов в 1—5 *M* HBr диизопропиловым эфиром применяют для устранения мешающего влияния Au в случае определения в нем Ag, Pt, Pd, Cu, Bi, Fe, Pb [366, 716].

Сложные эфиры. Изучена [1164] экстракция HAuCl_4 алифатическими сложными эфирами из раствора HCl различной концентрации. Лучшим экстрагентом является этилацетат. При помощи этого реагента авторы отделяли из растворов 10%-ной HCl 0,0763—0,1378 г Au от хлоридов других элементов: NaCl, KCl, MgCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , SrCl_2 , CaCl_2 , CrCl_3 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 , PbCl_2 , BiCl_3 , SbCl_3 , H_3AsO_4 , SnCl_4 .

Возможность разделения Au, Te и Se экстракцией из солянокислых растворов сложными эфирами — этилацетатом, бутилацетатом, амилацетатом и изоамилацетатом исследована Тараян с сотр. [570]. Практически полностью золото экстрагируется из растворов 0,1—8 *M* HCl только этилацетатом. При pH 1,0 Se и Te не экстрагируются, что используется для разделения Au, Se и Te [569]. В растворах, содержащих 3 *M* NH_4Cl , Au(III) можно отделить от HgCl_4^{2-} [383].

Этилацетат применяют для выделения ^{199}Au без носителя при облучении платины нейтронами [310], при анализе аффинированного родия [102], пирротина, галенита, пирита, молибденита [109], осмия [987].

Бутилацетат полностью [343] извлекает Au(III) из растворов 2,5—11 *M* HCl, изопропилацетат — из 4—5 *M* HCl; из растворов 3—4 *M* HCl изоамилацетат экстрагирует 90% Au, амилацетат — 65—70%; изобутилацетат — 30%. Наиболее эффективным экстрагентом является бутилацетат. При экстрагировании 1—100 *мкг* Au в присутствии 5 *мг* Pt, 2 *мг* Pd и 1 *мг* Rh в экстракте обнаружено 0,02 *мг* Pt и 0,006 *мг* Pd; Rh не обнаружен. Бутилацетат и амилацетат из растворов 1—3 *M* HCl экстрагируют 85% Au [569]. Изучалась [1295] экстракция бромаурата бутилацетатом при различной концентрации KBr и кислотности раствора. Из раствора 0,5 *M* HCl в присутствии 0,3—0,5 *M* KBr можно избирательно экстрагировать Au(III) в присутствии Fe(III), Cu, Tl(III), Mo.

Исследована [139] экстракция ^{198}Au без носителя из растворов HF , HCl , HBr и HI диэтиловым и диизопропиловым эфирами, этилацетатом, изоамилацетатом, изоамиловым спиртом и метил-изобутилкетонем. Все растворители, кроме диизопропилового эфира, хорошо экстрагируют Au(III) из всех сред, кроме HF . Лучше всего экстрагировать из растворов HI .

Другие растворители. Золото(III) экстрагируется на 95—98% из растворов 3 M HCl смесью 2-этилгексанола и петролейного эфира (83:17) и отделяется таким путем от многих элементов [1285].

Ультрамалые количества Au(III) (10^{-4} мг) почти полностью экстрагируются растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью (нитробензол, 1,2-дихлорэтан) из растворов минеральных кислот. При повышении кислотности экстрагируемость падает. Растворители с низкой диэлектрической проницаемостью экстрагируют малые количества золота значительно хуже, введение солей минеральных кислот не влияет на экстракцию [489].

Изучена экстракция Au(III) из растворов 1,0—11,0 M HCl нитробензолом при 25°С. Концентрация золота изменялась в пределах 10^{-3} — 10^{-9} M и измерялась по активности ^{198}Au . Золото экстрагируется в виде HAuCl_4 и ведет себя в растворителе как сильная кислота [1224].

Для выделения золота из растворов минеральных кислот часто применяют трибутилфосфат (ТБФ) [1471]. Изучена [1477] экстракция растворами ТБФ в ксилоле с применением изотопа ^{198}Au : из среды 2 M HCl экстрагируется соединение с тремя молекулами ТБФ. Подтвержден [1417] состав соединений, экстрагируемых из хлоридных и бромидных растворов $\text{H[AuGal}_4\text{]}\cdot 3\text{ТБФ}$. При экстрагировании золота [620] из растворов 0,03—9 M HCl коэффициент распределения $D > 1000$, при экстрагировании из 1 M HNO_3 он равен ~ 600 , из 11 M HNO_3 — примерно 1; метод применен для выделения ^{199}Au без носителя из платиновой мишени методом распределительной хроматографии с обращенными фазами.

Экстракцию 80%-ным ТБФ из растворов 8 M HNO_3 использовали для отделения Au (Du , Mo) при последующем радиоакционном определении Au в LiNO_3 [375]. Золото экстрагируют смесью ТБФ и диэтилового эфира из растворов 0,5 M HCl для отделения 10 мг Au от 10 мкг Te [1465]. При повышении кислотности до 2 M HCl теллур также количественно экстрагируется.

Мезитилоксид хорошо экстрагирует Au из растворов 1—8 M HNO_3 , 0,5—2 M HCl , 0,5—2 M H_2SO_4 . Оптимальные условия отделения Au от других ионов — 0,5 M HCl . В этих условиях коэффициенты распределения: $\text{Au} > 100$, Hg(II) 0,62; Ag 1,3; Cd 0,15; Zn 0,05; Fe(III) 0,5; $\text{Co} < 0,001$; Sb(V) 0,61; Pa 0,011 [723]. Экстракция окисью мезитила детально изучена [1395]: 440 мкг Au(III) количественно экстрагируются из растворов 5 M HNO_3 , содержащих 1 M $\text{Al(NO}_3)_3$ в течение 10 мин посредством 10 мл неразбавленного реагента. Золото можно реэкстрагировать двукратной обработкой органической фазы 2 M NH_4OH . Вместе с Au экст-

рагируются Pt, Pd, Zr, частично U; сильно влияют на экстракцию AsO_3^- , MoO_4^{2-} , CN^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Не экстрагируются Ce, Rh, Ag, Al, ацетат и малонат.

Отделению 220,8 мг Au(III) из раствора 5 M HCl окисью мезитила не мешают 130 мг Os(IV); по 200 мг Cd, Ni, HPO_4^{2-} ; 500 мг Zn; по 1000 мг Pt(IV), Th, Zr, цитрата, оксалата; по 2000 мг Bi, CH_3COO^- , тартрата, аскорбиновой кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты; 2500 мг Be, по 5 мг Tl(I), Pb, Ce(III), Ba; 10 мг SO_4^{2-} . Мешают Sb(III), Cr(III), Mn, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и малоновая кислота [1394].

Экстракция реагентами основного характера

Многочисленные примеры экстракции золота в виде ионных ассоциатов с родаминовыми, трифенилметановыми, антипириновыми и другими реагентами приведены в разделе «Фотометрические методы определения», так как эти реагенты часто применяют в фотометрическом анализе. Ниже приведены примеры использования реагентов данного типа для выделения и концентрирования золота.

Экстракцию ассоциата хлораурата с метиловым голубым применяют для концентрирования золота [265].

Константа экстракции тетрахлораурата трифенилгуанидиния 1,2-дихлорэтаном равна $\sim 5 \cdot 10^5$ [488]. Золото количественно экстрагируется из 0,5—5,5 M HCl. Выделению мешает $\geq 0,2$ мг Tl, не мешают Fe(III), Cu, Ni, Co (18 мг), Zn (9 мг), Al (45 мг), Ca (4,5 мг), по 1 мг Sb(III, V), Sn(II), Ga, Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Ir(IV), Pd(II), 0,9 M NO_3^- . Реагент использован для субстехиометрического выделения золота при его нейтроноактивационном определении в горных породах и других природных объектах [486].

Экстракция комплекса Au(III) с тетрафениларсонием хлороформом использована [10] для субстехиометрического разделения Au, и Pb, Bi, Cu, Zn при активационном определении Au в высокочистых Pb, Bi, Cu, Zn [10] и при анализе метеоритов и горных пород [416].

Для отделения Au от Co, Fe, Ni, Mn, Pd, Pt, Rh рекомендовано экстрагировать соединение Au(III) с полиэтиленгликолем-400 метиленхлоридом. Экстракция количественна при концентрации HCl в водной фазе $> 10\%$. Фотометрическому определению 85—170 мг Au не мешают 5000-кратные количества Fe, 3500-кратные Ni; 10 000-кратные Mn; 3000-кратные Pd, 200-кратные Pt; 75-кратные Rh [1543]. Золото (III) в форме анионного комплекса с сахаринном образует с полиэтиленгликолем-400 оксониевую соль, экстрагирующуюся метиленхлоридом. Возможно отделять ≥ 200 мг Au от посторонних ионов при отношении Au : Pd : Pt : As : Mn : Sb : Ni : Fe (III) : Co = 1 : 100 : 600 : 700 : 1000 : 1500 : 10 000 : 20 000 : 50 000. По оптической плотности экстракта при 315 нм определяют золото фотометрически [1544].

Полиэтиленгликоль-1000 позволяет отделить ≥ 50 $\mu\text{кг}$ Au от Cu, Pb, Fe, Bi при отношении Au : Cu : Pb : Fe : Bi = 1 : 11 000 : 6000 : 10 000 : 50 экстракцией из бромидного раствора метилхлоридом. По светопоглощению экстракта при 394 мн можно определить фотометрически 5—25 $\mu\text{кг}$ Au [1545]. Изучалась экстракция [1541] иодидов переходных металлов [Au(I), Cu(I), Tl(I), Ag, Pb] метилхлоридом после введения ацетата трибутиламмония.

Коэффициент распределения золота в системе Au(III)—триэтилбензиламмоний—роданид аммония—хлороформ больше единицы при концентрации $\text{NH}_4\text{SCN} \leq 1$ M [231]. Трибензиламин в хлороформе количественно экстрагирует Au(III) из растворов в 1 M HCl. Вместе с Au экстрагируются Cr(VI) (100%), Sb ($> 90\%$), Hg ($> 95\%$), Co, Ni, Ga, Cd, Zn, Mo(VI) (1—0,5%), Cr(III), Fe(III), Cu, Mn, As(V), V(V), U(VI), Ce(IV), Sc, PЗЭ, Ca, Sr, Ba ($< 0,5\%$) [948].

Экстракцию золота растворами аминов в диэтилбензоле изучали Сили и Краус [1384]. Золото(III) экстрагируется на 93% 10%-ным раствором хинолина в хлороформе, его спутники — Sb, Fe, As, Cu и другие — в этих условиях имеют коэффициенты распределения 0,00—0,51. Вместе с Au экстрагируется Pd. Экстракция применена для выделения Au из горных пород [654].

Однако наиболее перспективны амины для экстрагирования золота из цианидных растворов. Экстракцию растворами четвертичных аммониевых оснований триалкилбензиламмония, триалкилметиламмония, метилдиалкилбензиламмония, диметилалкилбензиламмония, диметилдиалкиламмония в смеси 30% децилового спирта и 70% тетрадекана изучали Шиврин и Ласкорин с соавт. [305, 681]. В качестве оснований изучены соединения, имеющие 23—42 атома углерода в молекуле, типа $[\text{CH}_3\text{R}_3\text{N}]\text{Cl}$ и $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$. Водная фаза с pH 8—9 насыщена Na_2SO_4 . Зависимость концентрации золота в органической фазе от числа атомов углерода в реагенте близка к линейной. Введение бензильного радикала резко повышает процент экстракции; этому способствует также увеличение длины алкил-радикалов. В водную фазу золото реэкстрагируют раствором тиомочевины в H_2SO_4 . Этот реэкстрагент использован для разделения Au и Ag после их экстрагирования раствором триалкиламина в дизельном топливе [444]. Вначале реэкстрагируют на 97,7% Ag 1%-ным раствором тиомочевины в 1%-ной H_2SO_4 (золото реэкстрагируется на 1,6%), затем 10%-ным раствором тиомочевины в 10%-ной H_2SO_4 реэкстрагируют 99,9% Au; при этом переходит в водную фазу 0,5% Ag.

Раствор три-*n*-октиламина (10%-ный) в керосине за один прием экстрагирует 94,8% Au из растворов с pH ~ 12 , содержащих 0,035—0,060% NaCN и 0,014—0,018% CaO [439]. Метод позволяет отделять Au от Zn и Fe из растворов, содержащих 2,72—2534 мг/л Au. Вместе с Au экстрагируются Cu и Ag [306]. Золото количественно экстрагируется за 1 мин и на 91,5—97% реэкстрагируется 1—5%-ной H_2SO_4 . Аналогично триоктиламину ведут себя три-

алкиламины, полученные из спиртов C_7-C_9 . Золото можно реэкстрагировать растворами тиомочевины в HCl или H_2SO_4 . При изучении экстракции Au из цианидных растворов растворами три-*n*-октиламина (ТОА) в бензоле установлено [209], что в органической фазе молекула сольватирована одной молекулой реагента, сольват $(HTOA)^+(Au(CN)_2)^-$ аналогичен соли аммония.

Изучена [1197] экстракция Au растворами амина $(C_{12}H_{25})_2NH$ в керосине при различных концентрациях Cl^- , CN^- и pH водной фазы. Золото экстрагируется в органическую фазу в виде соединения $(C_{12}H_{25})_2NH_2Au(CN)_2$; его можно реэкстрагировать смесью растворов $NaCN + Na_2CO_3$.

Экстракция реагентами кислотного характера

Ниже систематизированы некоторые сведения об экстракции золота реагентами данного типа; основные примеры использования экстракции приведены в соответствующих главах монографии.

Соединение золота с диэтилдитиокарбаминатом экстрагируется хлороформом из растворов с pH 6,0—8,0, содержащих фторид и винную кислоту. Вместе с Au при pH 6,0—6,5 экстрагируются на 85—100% Cu, Ag, Mn, Pb, Zn, Fe(III), Cd, Ni, Co, In, Tl(I, III), Bi и Se(IV), на 50% и меньше Ga, V(IV), Pt(IV), Sn(IV); не экстрагируются Ta, Nb, Ti. При pH 7,5—8,0 экстрагируются Cu, Ag, Mn, Pb, Zn, Fe(III), Cd, Ni, Co, In, Tl(I, III) и Bi; не экстрагируются Ga, Pt(IV), Sn(IV), Sb(V), Se(IV) [384]. Экстракцию диэтилдитиокарбамината золота из растворов в 10—12 M HCl хлороформом применяли [374] при активационном определении 3,7·10⁻⁶% Au в металлическом бериллии. Вместе с Au экстрагируются As, Sn(IV), Ni, Cu, Sb(III), Mo, которые необходимо отделять. Экстракцию диэтилдитиокарбаминатов в присутствии KJ из солянокислых растворов изоамиловым спиртом использовали при атомно-абсорбционном определении Au, Pt и Pd [622].

Примеси золота и других элементов концентрируют [1119] экстракцией хлороформным раствором пирролидиндитиокарбамината и дитизона. Метод пригоден для выделения Au из золы синтетических волокон, при анализе металлических Al, Ti, Zr.

Для разделения микрокомпонентов при анализе морской воды успешно применена прерывная противоточная экстракция раствором дитизона в CCl_4 из растворов с pH 7,5. Получены удовлетворительные результаты при разделении Au, Cu, Ag, Cd, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, Fe, Mo, Pt, Ir, Pd (по 2 мг); Sb, V, Re, Rh, Os (по 10 мг); Zn, As (по 20 мг), Hg (40 мг) [823]. Дитизонат золота экстрагируют из растворов 2,5 M HCl при отделении золота от больших количеств теллура [684].

Изооктилтиогликолят количественно экстрагирует Au(III) из растворов 0,1 M HNO_3 . Вместе с Au экстрагируются Bi, Cu, Hg(II), Ag, Sb(III), Sn(IV); не экстрагируются Ca, Sr, Ba, Al, Cd, Cr(III), Co, Fe(III), Pb, Mg, Mn, Mo(VI); Ni, PЗЭ, U(VI), Zn [970].

Изучена [1085, 1525] экстракция Au(III) ацетилацетоном с применением изотопа ^{198}Au в растворах HCl различной концентрации. Из растворов 0,1—6 M HCl золото экстрагируется на 97,5—99,8%. При большей кислотности фазы не расслаиваются, при меньшей — Au(III) восстанавливается до элементного. При pH 2,5 экстрагируется только 1,3% Au. Вместе с Au из растворов 1 M HCl экстрагируются 98,7% Mo, 76,0% Sb, 5,0% In, Zn, 0,8% Ga, 0,3% As, 0,2% Sn, 0,1% Cu, а из растворов с pH 2,5—90% Mo и Ga, 88,0% Cu, 3,0% Zn и 0,4% Sn [1085]. Реагент применяется для выделения золота при анализе высокочистых материалов полупроводниковой техники [1236].

Золото(III) количественно экстрагируется ди-*n*-бутилдитиофосфорной кислотой в CCl_4 из растворов в 0,01—9 N H_2SO_4 ($\lg D = 3-3,6$) и 0,01—9 M HCl ($\lg D = 2,7-3,5$) [1013, 1016]. Из растворов H_2SO_4 экстрагируются незначительно ($< 0,1\%$) Al, Ba, B, Ca, Cr(III), Cs, Ir(IV), Fe(II), La, Li, Mg, Mn, K, Rb, Na, Sr, V(V), Y, Re(VII), Pt(IV). По экстрагируемости элементы располагаются в ряд: $\text{Pd} > \text{Au} > \text{Cu(I)} > \text{Hg(II)} \geq \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Sb(III)} > \text{Bi} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$. При экстракции Au(III) восстанавливается до Au(I). Изучена также экстракция Au(I) растворами $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P(O)SH}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P(S)SH}$ в CCl_4 [1015].

N,N',N'' -Тригексилфосфортриотиамид в CHCl_3 хорошо экстрагирует Au(III) из растворов 0,1—4 N HCl, HNO_3 , H_2SO_4 [1014]. В этих условиях хорошо экстрагируются Hg(II), Ag, Cu, Pd(II); плохо — Cs, Cd, Co, Cu, Ni, Mn, Pb, Sn(II), Sr, Zn, Bi, Cr(III, VI), Ce(III), As(III), Fe(III), La, Sb(III), Tl(III), Y, Ir(IV), Ru(IV), Se(IV), Zr, Nb, Mo, Re(VII). Аналогично ведет себя N,N',N'' -гексабутилфосфортриотиамид в CHCl_3 .

Экстракцию золота серусодержащими соединениями — сульфидами, сульфоксидами и сульфонами изучали Николаев и сотр. [380]. Описана экстракция ди-*n*-октилсульфидом и ди-*n*-октилсульфоксидом из соляно- и азотнокислых растворов [381].

Три-*n*-октилфосфинсульфид в циклогексане избирательно и количественно экстрагирует Au(III) из растворов HCl. Коэффициенты распределения 6280—14 300 при экстрагировании из растворов 1—5 M HCl. Вместе с Au заметно экстрагируется только Hg(II); из растворов 7 M HCl экстрагируются Pd(II), Sn(II), Ga, Mo, As(III), U(VI), имеющие коэффициенты распределения 0,005—0,255; не экстрагируются Cu, Fe(II, III), Pt(IV). Из растворов 1—7 M HNO_3 золото не экстрагируется, но хорошо экстрагируются Hg(II), Ag, Pd(II), хуже — Mo; очень плохо экстрагируются Se(IV), Pb, Zn, Cd; не экстрагируются As(III), Th, U(VI), Bi, Lu. Заменяя HCl на HNO_3 , можно отделить Au от всех элементов: из растворов 1 M HCl экстрагируют Au, Hg(II), а затем Au реэкстрагируют раствором 1 M HNO_3 [930].

Изучена [1070] экстракция золота из растворов 0—15 M HNO_3 10%-ными растворами тетрабутилметилендифосфоната и тетрабутилэтилендифосфоната в ксилоле.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сорбционные методы широко используются в аналитической химии золота [128, 471, 522, 631, 756, 764—766]. Изучена [756] адсорбция золота из разбавленных растворов на стекле, стеклянном порошке, пермутите, дереве, целлюлозе, бумаге, PbS, искусственным алюмосиликате натрия с целью концентрирования золота из морской воды.

Описан синтез и применение селективного ионита на основе *n*-диметиламинобензильденроданина для отделения Au, Ag, Cu(I), Hg(II), Pd(II), Pt(IV) и OsO₄ от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, Tl(I), Cu(II), Zn, Cd, Mg, Ni, Co, Mn, Fe(II, III), Sn(II, IV), Pb, Al, Cr, Zr, Th. Золото(III) элюируют вместе с Pd(II) и Pt(IV) посредством 3 M HNO₃ [1170].

На основе сополимера стирола и дивинилбензола синтезирована новая комплексообразующая смола, содержащая аминогруппы, селективная на золото и платиновые металлы [1121].

Ионообменная хроматография

Катионный обмен

Изучена [81] сорбция AuCl₄⁻ на сульфокатионите дауэкс-50 в присутствии HCl или хлоридов щелочных металлов. В 1,5 M растворах коэффициенты распределения равны: HCl 2,5 ± 0,2; LiCl 9,2 ± 0,4; NH₄Cl 16 ± 0,1; NaCl 26,4 ± 0,7; KCl 29,2 ± 0,5; RbCl 32,2 ± 0,6; CsCl 33,5 ± 2. Коэффициент распределения прямо пропорционален концентрации кислоты или соли. В растворах HCl или хлоридов атомы кислорода нейтральных сульфогрупп проявляют основные свойства, и за счет присоединения протонов или ионов щелочных металлов функциональные группы смолы приобретают положительный заряд. Дауэкс-50 применен для отделения ¹⁹⁹Au без носителя от граммовых количеств Pt.

При изучении сорбции AuCl₄⁻ катионитом КУ-2 обнаружено, что катион влияет на величину *D*:

Катионит	Коэффициент распределения	
	1,5 M LiCl	1,5 M CsCl
КУ-2Х6	13,3	44 ± 1
КУ-2Х16	2,0 ± 0,2	15,8 ± 0,3

Сравнивалась [1125] сорбция Au(III) в системах HCl—LiCl; HCl—NaCl (KCl, CaCl₂) на катионите дауэкс-50 и на анионите дауэкс-1. Коэффициенты распределения Au(III) на катионите колеблются в пределах от 20 до 10⁵, на анионите — от 5·10⁶ до 8·10⁷ (2—12 M LiCl в 0,1 M HCl). В растворах HCl коэффициент распределения изменяется от 10 до 100 (катионит) и 10⁶—5·10⁴ (анионит) при концентрации 2—12 M HCl.

Малые количества Ag, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Zn, Pd, Pt, Sn отделяют от макроколичеств золота на катионите Lewatit S-100 в Na-форме. Метод позволяет отделять 0,1—10 мг каждого иона от 10 г Au [1140].

Золото отделяют [929] от платиновых металлов на катионите дауэкс-50WX8 из раствора Br_2 в НВг. Элюентом для платиновых металлов является 0,0035 М Br_2 , для золота — ацетилацетон. Коэффициент распределения золота между растворами НВг и катионитом растет при концентрации НВг в пределах 0,5—5 М, в интервале 5—7 М НВг он постоянен, а затем при увеличении концентрации НВг уменьшается.

Отделяют [1304] от 30 мкг до 18,82 мг Au от преобладающих количеств Fe(III), Cu, Ni на катионите дауэкс-50W. Элюентом служит раствор HCl с pH 1,0—1,5. В элюате Au определяют фотометрически в виде AuBr_4^- (30—500 мкг) или гравиметрически с помощью гидрохинона (7,5—18,8 мг). Метод применен для определения Au в рудах.

Золото и ртуть можно разделить (при их соотношении Au : Hg = 50 : 1) на колонке с катионитом дауэкс-50. Отделяют 400 г Au от 8 г Hg; Au проходит в фильтрат, Hg сорбируется катионитом [1194]. Этот же катионит позволяет разделить смесь Cs—Au(III). Из растворов 8,3 М LiCl — 0,01 М HCl цезий элюируется, а Au(III) сорбируется; Au(III) элюируют 0,1 М LiCl в 0,01 М HCl [1125].

Показана возможность [1437] отделения Au и платиновых металлов от Ga, Fe и других элементов на катионите AG-50WX8 регулированием концентрации этанола в растворе 0,1 М HCl.

Для концентрирования золота и других примесей при анализе мышьяка и AsCl_3 применен [398] катионит КУ-2. При pH 1—1,7 As(V) катионитом не сорбируется; Au сорбируется на 99,9%. Вместе с Au концентрируются Cu, Pb, Bi, Ni, Co, Cd, Mg, Fe, Sn, Al, Mn, Ca, Sr, Ba.

Анионный обмен

Золото отделяют от следовых количеств Ni, Pb, Cu, Co, Fe, Mo, Te, Sn, Zn, Bi, Cd, Tl на сильноосновном анионите AG-1X8 [1271]. В растворах 0,030 М НВг с HNO_3 коэффициент распределения Au на анионите зависит от концентрации HNO_3 [1436]:

Концентрация HNO_3 , М . . .	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$D \cdot 10^{-4}$	10	9,5	3,8	2,8	2,4

При помощи анионита, используя в качестве элюента 0,1 М НВг, можно отделить Au от U(VI), Th, Zr, Hf, Ti, Sc, Y, PЗЭ, Al, Ga, In, Tl, Fe(III), Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Cr(III), Sb(III), Ge, Li, Na, K, Rb, Cs. Изучена [946] сорбция Au(III) в азотнокислых растворах сильноосновным анионитом дауэкс-1X10. При увеличении концентрации HNO_3 от 1 до

14 *M* логарифм коэффициента распределения золота падает от 3 до 1,5. В растворах 8—17,5 *M* CH_3COOH на анионите дауэкс-1X8 $D = (2,7-4,4) \cdot 10^5$ [1523].

Разработан [739] хроматографический метод отделения микроколичеств Au от W, Mo, Sn, Nb, Hg, Ta, Re, Zr, Hf, Ag, Pa, Sc, PЗЭ, Zn, In, Cd, Cu, Co, Ga, Fe, щелочных и щелочноземельных элементов, Р и S. После сорбции всех ионов смолой дауэкс-1 последовательно вымывают все элементы, кроме Au. Метод применен при радиоактивационном анализе ниобия и тантала.

Сильноосновной анионит амберлит IRA-400 используют для концентрирования Au и других микропримесей из морской воды. Коэффициент распределения для Au при сорбции из раствора 0,1 *M* HCl равен 10^6 , для Tl, Hg, Bi, Sb(III), Sn, Cd, Zn, Re, Ag — 10^2 , Fe — 10 [821]. На этом же анионите в Cl-форме отделяют [1044, 1045] 0,5—100 *мг* Au от 1 *г* Cu сорбцией Au. Медь элюируют 0,1 *M* HCl или HNO_3 [1240]. Слабоосновной анионит амберлит CG-4B уступает сильноосновным анионитам в селективности сорбции [1139].

Изучено [741] влияние различных анионов на сорбцию Au из растворов цианидов амберлитом IRA-400. Анионит позволяет разделять из цианидных растворов Au, Ni, Co, Zn, Ag, Fe и Cu [837]. Вначале элюируют Ni и Zn 0,2 *M* HCl, затем Cu и Fe 2 *M* NaCN, а затем Ag и Au ацетоном в 5%-ной HCl.

Элементы разделяют [363] с помощью анионита АВ-17 в F-форме. Из растворов 8,5 *N* HF не сорбируются Co, Cu, In, Ga, Zn, Cd и Hg(II). Затем растворами 17*N* HF элюируют Sn, Mo, W, As. Оставшиеся на смоле Ta, Sb и Au последовательно десорбируют: Ta — 1 *N* HF + 2 *M* NH_4NO_3 , Sb — 3 *M* HClO_4 , Au — 1 *N* тиомочевинной. Метод проверен с использованием радиоактивных изотопов и применен к определению Au в SiO_2 и Si [246, 363].

Из анионита золото можно элюировать раствором тиомочевины при наложении тока низкого напряжения на электролитическую ванну. Изучена [215] десорбция Au в процессе электроэлюирования. Тиомочевина является эффективным элюентом при определении следов ($\geq 10^{-9}\%$) Au в металлическом алюминии [460] после сорбции Au анионитом АВ-17 в Cl-форме.

Теллур и золото разделяют [42] на анионите АВ-17 в Cl-форме, элюентом для Te является 0,5 *M* LiCl, золото сорбируется ионитом. Таким путем отделяют 8,86 *мг* Au от 7,5 *мг* Te. Золото отделяется от As, P, W, Sb, Mo, Sn, Ta, Cr, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Mn, Ni, PЗЭ, Co, Cu, In, Ga, Fe, Zn, Cd при пропускании раствора, 6 *M* по HNO_3 и 2 *M* по HClO_4 , через анионит АВ-17 в ClO_4 -форме. Сорбированное золото вымывают 1 *N* раствором тиомочевины. Метод применен при анализе особоличистых этилсиликата, SiO_2 и SiCl_4 [247], при активационном анализе германия [482]. Анионит АВ-17 в SCN-форме позволяет отделить 2,28 *мг* Au от 0,755 *мг* In. Оба элемента сорбируются из раствора 2*M* NH_4SCN , затем In десорбируют 3 *M* CH_3COOH [42].

Предложен [156] способ концентрирования Au в промывных и сточных водах с помощью анионитов. В присутствии анионитов суспензия золота с рН 6,5—7,1 быстро коагулирует, смолу и образовавшийся осадок отфильтровывают и определяют в нем золото. Метод позволяет концентрировать и определять $\geq 1-2$ мг/л Au. Метод можно использовать для концентрирования 0,005—22,0 мг/л Au из цианидных растворов; в этом случае раствор должен иметь рН 3,5 [157]. Для повышения эффективности при концентрировании золота рекомендуется [158] сочетать сорбцию золота анионитом с восстановлением адсорбированного золота до металла. Это позволяет концентрировать большие количества золота, не десорбируя его после каждого акта сорбции. Для восстановления золота(III) используют гидрохинон. Золото, сорбированное из цианидных растворов, не восстанавливается гидрохиноном, в этом случае используют тиомочевину или раствор 5%-ной HCl в этаноле или ацетоне. При таких приемах количество сорбированного золота в 10—15 раз превышает полную обменную емкость ионита. Анионит АВ-17 применен [171] для концентрирования золота из цианидных вод обогатительных фабрик. Анионит извлекает 95—97% Au при его содержании 0,01—0,15 мг/л. Адсорбированные вместе с Au ионы Cu, Zn и Pb можно избирательно элюировать на 97—98% растворами 2—3 М HNO₃, после этого избирательно элюируют золото раствором тиомочевины в 0,2—0,4 М HCl. Из комплекса с тиомочевинной золото выделяют цементацией на свинцовых порошке или губке [169].

Аниониты АН-2Ф, АН-18, АВ-17 применялись для выделения 0,2—2,27 мг/л Au из цианидных растворов [170]. 1—3 г анионита достаточно для сорбирования 94—100% Au при пропускании 1—2 л раствора. Изучена [30] сорбция золота из цианидных растворов анионитами АВ-17 и АМП. Для концентрирования золота более перспективен АМП, сорбирующий до 92,3% Au. Метод можно применять для извлечения золота из хвостов флотации окисленных, сульфидных и смешанных руд.

Изучено [155] извлечение Au из цианидных растворов анионитом Н-0 в OH-, Cl-, CO₃- и SO₄-формах. Форма смолы не влияет на сорбцию золота, во всех случаях наблюдается практически полное извлечение золота. При повышении кислотности раствора от рН 7 до рН 3,5 емкость смолы возрастает. Метод можно применять для концентрирования Au из производственных отходов. При сорбировании Au из кислых и нейтральных растворов оно сорбируется нижними слоями ионита, из щелочных растворов — верхними слоями [160.]. Этот же анионит в Cl-форме при рН 3,5 эффективно сорбирует AuCl₄⁻ при концентрации 5 мг/м³ Au. Аммиак и щелочи полностью десорбируют Au со смолы. Ионит способен также к молекулярной сорбции, вследствие чего возможно концентрирование золота из органических растворов [159].

Исследована [161] сорбция золота ионитами Н-0, АН-1, АН-9, АН-2Ф, АН-2ФГ. Металлическая взвесь золота полностью извле-

кается смолами; метод применен к концентрированию Au из сбросовых и технологических растворов медеелектролитных предприятий. Разделение Au, Se и Te возможно на слабоосновных анионитах Н-0 и АН-2Ф при pH 2 и на сильноосновных анионитах АВ-17 и АВ-27 в 6 М НСl. На слабоосновных анионитах при pH 2 сорбируются Se и Au, Te элюируют 0,01 М НСl (100 мл), Se—1 М НСl (50—60 мл), Au остается на смоле. Получены удовлетворительные результаты при разделении ряда смесей Au—Se—Te (мкг): 1000 + 1000 + 1000; 1000 + 500 + 5000; 500 + 50 + 1000; 500 + 100 + 200. С анионитов АВ-17 и АВ-27 Se элюируют 6 М НСl (25—50 мл), Te — 1 М НСl (50 мл), Au остается на смоле. При разделении указанных смесей получены удовлетворительные результаты.

Аниониты АН-2Ф и ЭДЭ-10 в Сl-форме количественно сорбируют [626] золото из цианидных растворов при концентрации $< 0,2$ г/м³ Au и pH 3—6 или pH 8—10. Для 3 л раствора достаточно 10 г анионита. Сорбции Au анионитом АН-2Ф не препятствуют 200 мг Cu или Zn, мешает > 50 мг Fe(III) [629]. Изучено [164] извлечение Au анионитами Н-0, АВ-27, АВ-17, АВ-16, АН-2Ф. Для извлечения и концентрирования золота рекомендован АН-2Ф в ОН-форме при кислотности раствора pH 2—3. Золото извлекают сжиганием смолы. Разрушение анионитов АВ-17, АМ и АН-18 при ионообменном извлечении золота из цианистых пульп изучали Фридман и Почкина [630].

Распределительная хроматография

Хроматография на бумаге

Хроматография на бумаге часто применяется в аналитической химии золота, поскольку этот метод одновременно позволяет обнаружить золото и количественно определить его в присутствии большого числа ионов. Преимущества хроматографии на бумаге перед другими видами хроматографии — в возможности простого отделения золота от обычных спутников — платиновых металлов.

Анализировалась [797] смесь 26 ионов после разделения всех ионов на 3 группы. При действии на анализируемый раствор смеси $\text{Na}_2\text{S} + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ золото попадает в фильтрат вместе с тиосолями Se, Te, As, Sb, Sn, Mo, V, Ni и MgCl_2 (1-я группа). Обработкой раствора смесью $\text{HCl} + \text{KClO}_3$ получают хлориды Au, Sb, Ni, Sn и Mg и кислоты Se, Te, As, Mo и V. После этого ионы 1-й группы делят методом кольцевой бани с помощью бруцина и 60%-ного этанола. Золото попадает в первую зону вместе с Sb, Sn, Ni, Mg, Se и As, где его обнаруживают бензидином.

Изучено [1155] влияние концентрации этанола и ацетона в смеси с 2 М НСl на величину $R_{f\text{Au}}$ при хроматографии на бумагах ватман № 1, ватман Р-20, ватман ДЕ-20, ватман АЕ-30. При увеличении концентрации ацетона или этанола величина R_f

Отделение золота от сопутствующих элементов методом хроматографии на бумаге

Подвижный растворитель	Элементы, отделяющиеся от золота	R_f Au	Литература
CHCl_3 — ацетон — пентанол — конц. HCl (47,6 : 23,8 : 23,8 : 4,5)	Pd, Cu, Pt (IV)	1,00	[791]
Метилэтилкетон — HCl (d , 1, 18) (7 : 3)	Os, Pt, Pd, Ir, Ru	0,91—0,97	[836]
Метилпропилкетон — HCl (d 1,18) (7 : 3)	Os, Pt, Pd, Ru, Ir	0,91—0,98	[836]
Метил- <i>n</i> -амилкетон — конц. HCl (7 : 3)	Pt, Ru, Pd, Rh, Ir	—	[113]
Ацетофенон — ацетон — конц. HCl (5 : 2 : 3)	Pt, Ru, Pd, Rh, Ir	—	[113]
Бутанол — HCl — вода (100 : 25 : 25)	Cu	0,7	[1019]
Изобутанол — этанол — вода — CH_3COOH (30 : 28,5 : 40 : 1,5)	Rh, Ru, Pt, Pd	—	[114]
Этилацетат — 20% HCl	Ru, Pt, Pd, Ir, Rh, Ag	0,99	[111]
Бутанол — 70%-ная HNO_3 (6 : 4)	Hg(I, II), Ag, W, Pd, Ru, Pt, Ga, Se, V, Te, Cr, As, Fe, Ni, Cu, Ir	0,86—1,00	[1338]
50—60%-ный этанол	Pd, Pt	—	[796]
Бензиловый спирт — конц. HCl — вода (100 : 10 : 6)	Cu, Pd, Pt	1,0	[1389]
Изобутанол — HCl (d 1,16) — CH_3COOH (d 1,055—1,058) (70 : 10 : 20)	Ru, Pd, Pt	0,94	[1486]
Этанол — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
Метанол — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
Пропанол — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
<i>трет</i> -Бутанол — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
Ацетон — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
Диоксан — вода — HCl (70 : 20 : 10)	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	—	[896]
Пропанол — вода — этилацетат — HNO_3 (30 : 10 : 20 : 15)	Fe, Cu, Ni, Co	1,00	[1446]

Таблица 19 (окончание)

Подвижный растворитель	Элементы, отделяющиеся от золота	R_f Au	Литература
Пропанол — вода — этилацетат — HCl — HNO ₃ (30 : 5 : 40 : 4 : 15)	Fe, Cu, Ni, Co	1,00	[1446]
Ацетилацетон	Pt, Pd, Ni, Rh, Ru	1,00	[1404]
Метилпропилкетон — 5% 10N HCl	Pt, Pd, Ir	0,88—0,97	[843]
Метилпропилкетон — 15% 8N HCl	Pt, Pd, Ir	0,82—0,89	[843]
Метилизопропилкетон — 15% 10N HCl	Pt, Pd, Zr	0,87—0,94	[843]
Метилизобутилкетон — 15% 10N HCl	Pt, Pd, Ir	0,90—0,95	[843]
Бутанол — 1N HCl	Pt, Pd, Cu, Ag	—	[1154]
Трибутилфосфат — метанол (20 : 1) в 10—12 N HCl	Ag, Cu	1,0	[1508]
Вода — HNO ₃ (d 1,42) — этилацетат (5 : 10 : 85)	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ni, Fe	—	[1108]
Этанол — этилацетат — вода — HNO ₃ (d 1,33) (20 : 20 : 20 : 0,7)	Cu	0,86—1,00	[1224]

увеличивается и при концентрации ацетона (этанола) 40—60% равна 1,0.

Исследовано [1390] хроматографическое поведение золота на сильноокислой катионообменной бумаге амберлит SA-2 и сильноосновной анионообменной бумаге амберлит SB-2. Изучено поведение золота на бумаге также в работах [726, 1204, 1205]. Условия отделения золота от сопутствующих элементов приведены в табл. 19.

Метод хроматографии на бумаге применен [638] для определения концентраций ионного и элементного золота. Подвижной фазой является смесь ацетон — вода (70 : 20), содержащая HCl (рН 1,5—2,0). Коллоидное золото остается на старте, а ионное мигрирует ($R_f = 1,0$).

Разработан [1169] полуколичественный метод определения золота в кремнистых, глиноземных и сульфидных рудах. Золото экстрагируют этилацетатом из растворов, содержащих H₃PO₄, затем наносят на бумагу и высушивают. Растворителем служит смесь 90 мл метанола, 10 мл HBr, 0,2 г KClO₃; проявителем — раствор SnCl₂. Можно определить (0,775—7,77) · 10⁻⁴% Au при навеске 1,5 г.

Метод кольцевой колориметрии применен для определения 4,40% Au в медном шламе, содержащем (в %): Cu 20,37; As 2,01;

Отделение золота от сопутствующих ионов хроматографией на бумаге, пропитанной различными реагентами

Реагент для пропитки бумаги	Подвижный растворитель	Элементы, отделяющиеся от золота	R_f Au	Литература
Триизооктилфосфат	0,05 M LiCl	Ag, Cu, Ni	—	[1408]
Ди-2-этилгексилгидрофосфат	8 M HCl	Pt	0,25	[1191]
Ди-2-этилгексилдигидрофосфат	0,1 M HCl	Pt	0,33	[1191]
Селенит циркония	0,01 M HCl	Cu	0,66	[1281]
БФГА в 2-октаноне + этанол (4 : 6)	1 M HCl	Ag, Sn, Hg	0,40—0,60	[971]
Фосфат олова	HClO ₄ , рН3	Pt	0,50	[971]
	6 M HCl	Pb	0,31—0,51	[971]
	0,01 M HCl	Ag, Pb, Mo, Sb, W, Fe, Bi, Cd, Tl, UO ₂ ²⁺	0,50	[1340]
Вольфрамат олова	Бутанол — HCl — 10%-ный NH ₄ Cl (7 : 2 : 1)	Pd, Pt, V	1,00	[1336]
	Бутанол — HCl (8 : 2)	Pt, Fe	1,00	[1336]
	1NHCl — 2M H ₃ PO ₄ (1 : 1)	Ag, Pt	0,31—0,51	[1336]
	Бутанол — HNO ₃ (8 : 2)	Pd	0,78—0,97	[1336]
	Бутанол — 50%-ная HNO ₃ (6 : 4)	Ag, Cu, Pt	0,98	[1336]
Диангизидингидрохлорид	0,1 M (NH ₄) ₂ CO ₃	Pt	0,00	[1336]
	0,5 M HCl — насыщ. KCl (1 : 1)	Pt, Ir	0,36—0,55	[1336]
	0,1 M (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ в 4 M NH ₄ OH	Mo	0,00—0,08	[1336]
Желатина	—	Zn, Hg, Co, Cr, Cd, Ni,	—	[729]
Триоктиламин	1 M HBr	Cu, Ni	0,00	[1333]
1N NaCl	Бутанол — 1N HCl	—	1,0	[1153]
6—8%-ный LiCl	Метилэтилкетон в 10%-ной HCl	Rh, Ir, Pt, Pd	0,95	[82]
ТОФО в циклогексане	12 M HCl	Pt, Pd, Ag	0	[854]
	12 M HNO ₃	W, U, In	0,45	[854]
ТБФ	2—10 M HCl	Pt, Pd, Rh	0,0	[652]

Таблица 20 (окончание)

Реагент для пропитки бумаги	Подвижный растворитель	Элементы, отделяющиеся от золота	R_f Au	Литература
20%-ный ТБФ в C_6H_6	2—6 М HCl	Pt, Pd, Rh	0,0	[653]
	2—6 М HNO ₃	Pd, Rh	0,0	[653]
30%-ный ТБФ в C_6H_6	1 М тиомочевина в 4 М HCl	Ru, Os, Pd, Ir, Rh, Te	—	[650]
	0,05 М HCl — 0,03 М KCl — 0,0005 М KSCN	Ru, Rh, Ir	0,02	[112]
	0,5—4 М NaBr	Os, Pd, Ru, Pt, Rh	—	[650]

Примечание: БФГА — бензоилфенилгидроксиламин; ТОФО — триоктилфосфин-оксид, ТБФ — трибутилфосфат.

Se 1,80; Te 1,68; Sn 1,43; Pb 1,54; Sb 0,72; Ni 0,63; Fe 0,19, а также для определения 6,92—7,00% Au в медном шламе состава (в %): Sn 16,83; Pb 16,57; Se 1,96; Te 1,40; Zn 1,25; Cu 0,41 и Fe 0,23. Золото восстанавливают на бумажном фильтре раствором 2 М HCOONa в 2 М HCOOH при 105°C в течение 10 мин. Сопутствующие элементы отмывают 1%-ным раствором NaCl в 0,01 М HCl.

Золото определяют [719] полуколичественно в рудах, почвах и породах после отделения от сопутствующих ионов методом восходящей хроматографии на бумаге. Растворителем является смесь этанол — этилацетат — вода — HNO₃ (20 : 20 : 20 : 0,7). Не мешают Ag и Hg. Распределительную хроматографию на бумаге применяют для определения золота в силикатных, глинистых и сульфидных рудах [1168, 1169], ювелирных сплавах [1403], монетных сплавах, содержащих Cu и Fe [795], для обнаружения золота в присутствии платиновых металлов [82].

Широкое распространение получила хроматография на бумаге, обработанной различными реагентами. Исследована [1370] возможность хроматографии на бумаге, пропитанной первичными, вторичными, третичными и четвертичными аминами. При кислотности элюента 0—10 М HCl для золота величина $R_f = 0$ на бумаге, пропитанной хлоридом метилтрикаприламмония или дилауриламином, и постепенно возрастает от 0 до 0,5 на бумаге, пропитанной гексадециламином, т. е. экстракция увеличивается в ряду аминов первичные < вторичные < третичные < четвертичные. Аналогичные закономерности наблюдаются в случае среды 0—10 М HNO₃ (величина $R_f = 0,0—0,4$). Для импрегнирования бумаги применяют как органические, так и неорганические реагенты (табл. 20).

Электрoхроматография на бумаге

Золото можно отделить от Hg(II), Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co, Ni методом электрофореза на бумаге [1248]. Продолжительность разделения 12 час. В качестве электролитов предложены 0,1 *N* растворы CH₃COOH, H₂C₂O₄, комплексона III, винной кислоты, HCl, NH₄Cl, KJ, KSCN, NaNO₂, Na₂S₂O₃, K₂SO₄KNO₃. Предложены [800, 897] методы разделения золота и платиновых металлов методом электрофореза на бумаге. В качестве электролитов изучены 0,1—1,0 *N* растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, CH₃COOH, H₂C₂O₄, KCl, KBr, KJ, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, NaNO₂, NaN₃, NH₄SCN, KOH, KCN, NH₄OH, NH₂OH·HCl, комплексон III. Наиболее целесообразно разделять из 0,25 *N* растворов электролита при напряжении 200 *e* [897].

Исследовано [1337] электрохроматографическое поведение Au(III) на бумаге, пропитанной фосфатом олова. Разработаны методы разделения смесей Au—Pd(II)—Cu и Au—Pt(IV)—Cu. Предложен [1391] электрохроматографический метод отделения золота от U(VI), Pt(IV), Tl, Ni. Электролитом для отделения U, Pt и Tl является 0,50 *M* Na₂SO₄ (pH 6,5), для отделения Ni — 0,1 *M* (NH₄)₂S₂O₃ + 6,0 *M* NH₄OH + 0,0050 *M* NaOH (pH 11).

Обзор методов отделения золота и платиновых металлов электрофорезом на бумаге см. в работе [271].

Отделение на колонках, заполненных носителями

Наиболее часто в качестве носителя применяют целлюлозу. Граммовые или нанogramмовые количества Au в виде H₂AuCl₄ можно отделить от нанogramмовых количеств Ag, Zn, Cd, Cr, Mn, Sb, Cu, Fe и Co с помощью природной целлюлозы, не сорбирующей золота [1253]. Золото элюируют диэтиловым эфиром. Замещенные целлюлозы, содержащие функциональные группы (аминоэтил-, дитиламиноэтил-, фосфат-, карбоксиметил-) и эпихлоргидринтриэтаноламин, частично сорбируют золото; в этом случае его элюируют 0,04%-ным раствором NH₄SCN. Золото в виде H[Au(NO₃)₄] частично восстанавливается до элементного при пропускании через колонку.

Золото от платиновых металлов, Fe, U, Cu, Ni, Co, Mn отделяют [1108] на колонке с целлюлозой, используя в качестве элюента смесь 2 *мл* HNO₃ (*d* 1,42), 3 *мл* воды и 95 *мл* этилацетата. Метод позволяет отделять 0,0005—0,2046 *г* Au от 0,25 *г* платиновых металлов (Pt : Pd : Ir : Rh : Ru = 1 : 4 : 3 : 1 : 1), 1 *г* FeCl₃, 0,5 *г* UO₃, 0,25 *г* суммы Fe, Cu, Ni, Co, Mn. Ошибка < 0,2% для больших количеств золота и < 2% для 5 *мг* золота. На целлюлозе отделяют [1191] 100 *мг* золота от 100 *мг* платины. Метод применен для отделения Au от Pt при ее активации нейтронами.

Разделяют [853] смесь Au, Ni, Pb и Pt на колонках, заполненных целлюлозой, обработанной три-*n*-октилфосфиноксидом. Золото и медь можно разделить на колонке, заполненной фосфатом

циркония. Из солянокислых растворов, содержащих AuCl_4^- и Cu^{2+} , поглощается только медь [1280].

Распределительная хроматография используется для выделения золота из сложной смеси элементов [465]. Из 2 М HCl Au(III) избирательно сорбируется фторопластом-4, пропитанным диэтиловым эфиром. Далее избирательно десорбируют золото при помощи 0,5 М HCl . Метод пригоден для отделения $\geq 10^{-4}$ $\mu\text{-ион/л Au}$.

Тонкослойная хроматография

Смесь Au , Ru , Pd , Rh , Os , Pt , Ir можно разделить методом тонкослойной хроматографии на слое из силикагеля и обожженного гипса [602]. Элюентами являются смеси ацетон—конц. HCl -этилацетат (100:1:100) или ацетон—конц. HNO_3 —этилацетат (100:0,2:100). На том же носителе можно разделить Au , Pt и Pd , используя в качестве элюента смесь бутанол—конц. H_2SO_4 —вода (100:2,5:97,5) или (100:5:95).

В качестве элюентов можно использовать трибутилфосфат, ацетон и метилэтилкетон при разделении золота и платиновых металлов [88]; смесь ацетон—ацетилацетон—2 М HCl (100:10:3); ацетон—ацетилацетон—вода—2 М HCl (20:2:1:1) при разделении Au , Pt , Pd , Ru , Cu [1026]; трибутилфосфат—бензол (1:1) или ацетон—метилэтилкетон для разделения золота и платины [89].

Смесь Au , Rh , Ru , Pd [651] можно разделить тонкослойной хроматографией с обращенными фазами на стеклянных пластинках, покрытых слоем силикагеля толщиной 0,5 мм, обработанного 20%-ным раствором трибутилфосфата в бензоле. В качестве подвижной фазы применяют 2 М HCl . Золото остается на старте.

Метод тонкослойной хроматографии предложен для разделения дитизонатов Au , Ag , Pt и Pd [1065]. Вначале дитизоном экстрагируют дитизонаты благородных металлов, а затем разделяют их с помощью смеси бензол—метилхлорид (1:1) (табл. 21). Продолжительность 20—40 мин.

Т а б л и ц а 21

Условия разделения дитизонатов благородных металлов тонкослойной хроматографией

Комплекс	Цвет комплекса	R_f
AgHDz	Красновато-коричневый	0
Au(HDz)_3	Красный	0,31
Au_2Dz_3	Лимонно-желтый	0,20
Pd(HDz)_2	Темно-зеленый	0,43
Pt(HDz)_2	Желтый	0,38

Метод тонкослойной хроматографии применен [91] для отделения Au от Sn при анализе полупроводниковых сплавов Au—Sn. Подвижным растворителем является 0,1 М HCl, продолжительность элюирования 60—90 мин. Золото концентрируется у фронта растворителя, где его определяют инверсионным осциллографическим методом [535]. Тонкослойная хроматография с незакрепленным слоем Al_2O_3 использована для разделения, идентификации и определения микрограммовых количеств Au, Se и Te. В качестве подвижной фазы используют водные растворы щелочей или щелочные растворы алифатических одноатомных спиртов [95]. Медь, серебро и золото(III) разделяют методом тонкослойной хроматографии на альгиновой кислоте [881]. Элюентами являются $H_2C_2O_4$, HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , $HClO_4$. Золото(III) восстанавливается до металла и обнаруживается в виде пурпурного пятна.

Сводка данных о применении хроматографии для отделения золота от сопутствующих ионов приведена ниже.

Щелочные элементы	[247, 739, 1436]
Cs	[247, 739, 1125, 1436]
Cu	[169, 182, 247, 363, 629, 739, 791, 795, 837, 881, 1019, 1026, 1044, 1045, 1108, 1140, 1154, 1170, 1240, 1248, 1253, 1271, 1280, 1281, 1304, 1333, 1336, 1337, 1389, 1403, 1408, 1436, 1446, 1508]
Ag	[111, 247, 719, 739, 837, 854, 881, 971, 1065, 1112, 1140, 1154, 1253, 1336, 1338, 1408, 1508]
Be	[1336, 1436]
Mg	[739, 1170, 1336, 1436]
Ca, Sr, Ba	[247, 739, 1170, 1336, 1436]
Zn	[169, 247, 363, 629, 739, 837, 1140, 1170, 1248, 1253, 1271, 1436]
Cd	[247, 363, 739, 1140, 1170, 1248, 1253, 1336]
Hg	[363, 719, 729, 739, 971, 1112, 1194, 1248, 1490]
Sc	[739, 1436]
Y	[1436]
PЗЭ	[247, 739, 1436]
Al	[1170, 1336, 1436]
Ga	[247, 363, 739, 1436]
In	[42, 247, 363, 739, 1436]
Tl	[465, 1170, 1271, 1391, 1436]
Ti	[1436]
Zr	[739, 1170, 1336, 1436]
Hf	[739, 1436]
Th	[1170, 1336, 1436]
Ge	[1436]
Sn	[246, 247, 363, 535, 739, 971, 1140, 1170, 1271]
Pb	[169, 853, 971, 1140, 1170, 1271, 1336, 1436]
Nb	[739]
Ta	[246, 247, 363, 739]

P	[247, 739]
As	[246, 247, 363, 398]
Sb	[246, 247, 363, 1253, 1436]
Bi	[1140, 1248, 1271, 1336]
Pa	[739]
Cr	[247, 1170, 1253, 1336, 1436]
Mo	[246, 247, 363, 739, 1271, 1336]
Re	[739]
W	[246, 247, 363, 739]
U	[1108, 1288, 1336, 1391, 1436]
S	[739]
Se	[94, 95, 163] !
Te	[42, 94, 95, 163, 650, 1271]
Mn	[247, 1108, 1170, 1253, 1336, 1436]
Fe	[182, 247, 739, 795, 837, 1108, 1140, 1170, 1248, 1253, 1271, 1304, 1336, 1436, 1446]
Co	[90, 247, 363, 739, 837, 1108, 1248, 1253, 1271, 1336]
Ni	[90, 247, 837, 853, 1108, 1170, 1248, 1271, 1304, 1333, 1336, 1391, 1404, 1408, 1436, 1521]
Ru	[111—114, 602, 650, 651, 836, 896, 897, 1026, 1108, 1336, 1338, 1404, 1486, 1487]
Rh	[82, 88, 90, 111—114, 602, 650—653, 896, 897, 929, 1108, 1404, 1490]
Pd	[82, 88—90, 111, 113, 114, 602, 650—653, 791, 796, 836, 843, 854, 896, 897, 929, 1026, 1065, 1108, 1140, 1154, 1218, 1337, 1338, 1389, 1404, 1486, 1487, 1490]
Os	[602, 650, 836, 896]
Ir	[82, 88—90, 111—113, 602, 650, 836, 843, 896, 897, 929, 1108, 1336]
Pt	[82, 88—90, 111, 113, 114, 602, 650, 652, 653, 791, 796, 800, 836, 843, 853, 854, 896, 897, 929, 971, 1026, 1065, 1108, 1140, 1154, 1191, 1336—1338, 1389, 1391, 1404, 1486, 1487, 1490]

Глава 4

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для гравиметрического определения золота используют как неорганические, так и органические реагенты. Методы можно разделить на две группы: 1) методы, основанные на восстановлении золота до элементного состояния, используемого как весовая форма; 2) методы, основанные на образовании осадков постоянного состава, которые удовлетворяют требованиям к весовым формам.

ЭЛЕМЕНТНОЕ ЗОЛОТО КАК ВЕСОВАЯ ФОРМА

Восстановление неорганическими реагентами

Для восстановления Au(III) применяют SO_2 , перекись водорода в щелочной и кислой средах, NaNO_2 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, металлические Al и Zn, соли Fe(II), Cr(II), V(II), Cu(I).

Метод с использованием **сернистого газа** принадлежит к наиболее старым методам определения золота. Осадок золота можно отфильтровать сразу же после его образования, что сокращает продолжительность анализа. Гофман и Крюсс [1048], сопоставив методы определения золота при помощи FeCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и SO_2 , отдали предпочтение последнему. Реагент позволяет определять золото в присутствии платиновых металлов. Ленк [1166] обнаружил, что золото осаждается незначительно в присутствии Pt(IV), Pd(II). Бимиш с сотр. [769] получали удовлетворительные результаты при определении 34 мг золота в присутствии 25 мг Pt(IV) и 50 мг Pd(II). На полноту восстановления золота заметно влияет присутствие ионов кадмия и меди [232]. Сернистый газ применен [1292] для определения золота в растворах для гальванических покрытий, содержащих Ag, Ni и Cu. Серебро отделяют в форме AgCl .

Определение больших количеств золота в сплавах Au—Ag [841]. 0,5 г стружек растворяют в смеси 10 г KCl, 40 мл конц. HCl и 10 мл конц. HNO_3 при нагревании, затем вводят 10 мл конц.

HNO_3 , упаривают до сиропообразного состояния, затем дважды обрабатывают по 5 мл конц. HCl , каждый раз упаривая до сиропообразного состояния. К остатку прибавляют 25 мл воды, перемешивают, прибавляют еще 125 мл воды и отфильтровывают осадок в тигле с пористым дном. Фильтрат упаривают до объема около 75 мл, охлаждают до 50°C , вводят 5 мл конц. HCl и 25 мл насыщ. Na_2SO_3 . Через 45 мин золото отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают горячей 0,1 N HCl , сушат при 120°C , затем прокаливают при температуре красного каления. Ошибка определения $\pm 0,18\%$.

Сернистый газ применен для определения золота в сплавах для зубоврачебного дела [1217]. Отделяют Ag , Ir и Sn , а в фильтрате действием SO_2 осаждают Au (частично Pt и Pd). После растворения осадка золото осаждают тетраэтиламмонийхлоридом и восстанавливают до металла глюкозой в щелочном растворе. Получены удовлетворительные результаты при определении 0,0020—0,2006 г золота в присутствии 0,0020—0,2000 г Pt и 0,0020—0,1660 г Pd , однако метод слишком трудоемок.

Перекись водорода восстанавливает золото(III) до металла в щелочных и кислых растворах в присутствии Li_2CO_3 или K_2CO_3 на 99,66—100% [1361]. При определении в щелочной среде метод не уступает по точности методам с использованием формальдегида, щавелевой кислоты или FeSO_4 [1484]. При осаждении из кислых растворов в присутствии меди и кадмия [232] наблюдалась неполнота восстановления, зависящая от соотношения концентраций $\text{Au} : \text{Cu}$ и $\text{Au} : \text{Cd}$ и от кислотности раствора. Так, при соотношении $\text{Au} : \text{Cu} = 1 : 1$ и осаждении из 2,1 и 0,1 N HCl осаждалось соответственно 64, 68% и 76% Au . Не рекомендуется применять H_2O_2 при определении золота в присутствии меди и кадмия.

Таберн и Шелберг [1447] использовали H_2O_2 для определения золота в тиосульфатном комплексе, а Мюллер [1260] — для анализа электролитических ванн. В последнем случае комплексные цианиды и органические вещества вначале разрушают нагреванием с 2-кратным избытком смеси $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 : 1), а затем восстанавливают золото перекисью водорода. Определению не мешают Ag , Cu , Pd , Pt , Os , Rh , Ir , Fe , Co , Ni , Al , Cr , As , In , Zn , Cd , Pb , в присутствии HF также Sn и Sb . Ошибка определения $\leq 2,2\%$.

На возможность гравиметрического определения золота при помощи нитрита натрия первым указал Джамесон [1077]. Раствор, содержащий H_2SO_4 , нейтрализуют нитритом натрия, вводя его в избытке. При $\text{pH} < 1$ золото осаждается незначительно: при $\text{pH} 0,67$ ошибка составляет около 3% [1165]. Хорошие результаты получены при восстановлении в среде ацетатного буферного раствора.

К 20 мл раствора AuCl_4^- прибавляют 50 мл 10%-ного раствора CH_3COONa и 5 мл HCl с постоянной температурой кипения, затем 25 мл 4%-ного раствора NaNO_2 , разбавляют водой до объема 150 мл и нагревают до кипения. Осадок золота отфильтровывают в тигель Гуча, высушивают при 110°C . Фильтрат имеет $\text{pH} 1,6$.

Лучшие результаты получены при использовании буферного раствора, содержащего тартрат калия—натрия. Ленер с сотр. [1165] получил удовлетворительные результаты при определении 0,1450—0,1941 г Au в присутствии 0,1283—1,0000 г Те.

Фосфорноватую кислоту для определения золота впервые предложили Мозер и Ниснер [1247]. При определении 0,1720; 0,0688; 0,1720; 0,2580; 0,0170 г Au найдено соответственно 0,1720; 0,0689; 0,1720; 0,2580; 0,0171 г Au. Мешают определению Hg(I,II) и Pt(II,IV).

К слабокислому анализируемому раствору объемом 50—300 мл прибавляют 2 г NaCl, нагревают до начала кипения и прибавляют 0,25 M раствор $H_2P_2O_6$ в 2—3-кратном избытке. Оставляют на водяной бане до коагуляции золота (при малых количествах золота на 3—4 час). Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором CH_3COOH до отрицательной реакции на хлорид-ион, подсушивают фильтр с осадком и переносят в фарфоровый тигель. Для проверки полноты осаждения фильтрат нагревают и прибавляют к нему NaCl.

Хидди [861] выделял золото цементацией цинком при анализе гальванических ванн цианирования.

К 50 мл раствора, содержащего $Au(CN)_2^-$, прибавляют 20 мл насыщ. раствора $Pb(CH_3COO)_2$, нагревают, прибавляют цинковую пыль, а затем HCl до сильнокислой реакции. Осадок отфильтровывают, кипятят с водой для десорбции хлорид-ионов, затем отфильтровывают и обрабатывают в стакане HNO_3 ($d = 1,2$); при этом большая часть свинца растворяется. Осадок вновь отфильтровывают, а затем кипятят 15 мин в стакане с конц. HNO_3 . После охлаждения смесь разбавляют водой, осадок металлического золота отфильтровывают, фильтр озоляют, осадок прокаливают и взвешивают.

Метод Хидди проверен Вогринцем [1526], показавшим, что золото количественно осаждается на свинцовой губке при восстановлении золота цинковой пылью. Метод применен для определения золота в цианидных растворах и растворах, содержащих цианидные комплексы Ag, Cu, Zn и Ni. При содержании 0,0100 и 0,0250 г Au найдено соответственно 0,0099 и 0,0252 г Au.

В цианидных ваннах золото определяют также [1359] восстановлением алюминиевой фольгой в щелочном растворе. Осадок золота промывают горячей 40%-ной HNO_3 для растворения восстановившихся вместе с золотом меди и никеля. Ошибка $\leq 0,5\%$.

Разработан [1165] гравиметрический метод определения золота в присутствии теллура (IV) восстановлением раствором $FeSO_4$. Кислотность раствора регулируют ацетатом натрия.

К анализируемому раствору прибавляют HCl до концентрации 1,5—2%, разбавляют водой до объема 175 мл, нагревают до кипения и вводят 1—1,5 г $FeSO_4$. Раствор кипятят 10—15 мин, осадок золота отфильтровывают в тигель Гуча.

Метод с использованием $CrSO_4$ применен [1459] для определения 0,085 г Au. Вместе с золотом восстанавливаются до элементного состояния Hg(I, II), Sb, Bi, Pt, Se и Te.

К 25 мл анализируемого раствора хлорида золота (III) медленно прибавляют 30—40 мл 0,12 N раствора $CrSO_4$. Выпадает темно-коричневый оса-

док. Раствор нагревают на водяной бане 3 час, охлаждают и отфильтровывают на пористом фильтре, промывают водой, затем этанолом, высушивают при 110° С и взвешивают.

Золото можно определить с использованием солей ванадия(II) [1238].

20 мл анализируемого раствора, содержащего 0,1 г Au(III), подкисляют HCl до концентрации 2—3 N, нагревают, прибавляют небольшими порциями при перемешивании раствор VSO₄ и выдерживают 2 час на водяной бане. Осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают водой, затем этанолом, высушивают при 105° С и взвешивают.

Определению мешают Cu, Hg, Sb, Bi, Se, Te, Pt, Pd, восстанавливающиеся до элементного состояния в аналогичных условиях.

При определении золота восстановлением хлоридом меди(I) [1237] не мешают Cu, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Pd, Al, As(III), Bi, Sb(III), Cr(III), Ce, Th, Pt(IV), Sn(IV), Ti(IV), Cr(VI); мешают Se(IV), Te(IV), Pb и Ag. Ошибка ± 0,7%.

К 10—30 мл анализируемого раствора, содержащего 10—85 мг Au, прибавляют HCl до ее концентрации 2—3 N, медленно вводят раствор Cu₂Cl₂. Осадок с раствором выдерживают на водяной бане 1 час, охлаждают и отфильтровывают на стеклянный фильтр. Осадок промывают конц. HCl, горячей водой, этанолом, высушивают при 110—120° С и взвешивают.

Микрогравиметрические методы определения ≥ 2 мг Au восстановлением перекисью водорода в щелочной среде, SO₂, FeSO₄ и гипофосфитом сопоставлены в работе [1032].

Определяют золото при помощи NaBH₄ [1050]. Золото количественно восстанавливается боргидридом натрия из растворов 0,1 N HCl(HNO₃) — 0,5 N NaOH, компактный осадок отфильтровывают. Мешают Cu, Ag, Co, Ni, Pd, Pt, Cd, Hg, Sn, As, Sb, Bi.

В анализируемом растворе, содержащем около 100 мг Au, создают среду 0,1 N HCl(HNO₃) — 0,5 N NaOH, прибавляют по каплям при перемешивании 1%-ный водный раствор NaBH₄, выдерживают 1—2 час на горячей плитке и отфильтровывают осадок на бумажный фильтр, промыв затем тщательно водой.

Метод Линдемманна [1178] и Уайтхеда [1571] заключается в обработке анализируемого объекта азотной или серной кислотами. При этом золото не растворяется; после его отделения от раствора и промывания осадок прокалывают и взвешивают. Необходимо убедиться, что осадок не изменяет веса при многократной обработке азотной кислотой. Метод применяют почти всегда в тех случаях, когда вначале золото выделяют пробирной плавкой.

Восстановление органическими реагентами

Бимиш и сотр. [769] рекомендуют применять гидрохинон для определения миллиграммовых количеств золота. В растворах, содержащих 4,698; 24,84; 34,64 и 151,2 мг Au авторы нашли 4,700; 24,84; 34,64 и 151,4 мг Au соответственно. При определении зо-

лота в присутствии 25 мг Cu, 7 мг Ni и 5 мг Zn получены удовлетворительные результаты. 22,93—25,75 мг Pt(IV) и 21,04—50,00 мг Pd(II) определению 13,70—168,97 мг Au не мешают.

Анализируемый раствор подкисляют 5 мл конц. HCl, разбавляют водой до объема 50 мл и нагревают до кипения. Прибавляют 5%-ный водный раствор гидрохинона из расчета 3 мл на каждые 25 мг Au. Раствор кипятят еще 20 мин, охлаждают и осадок отфильтровывают в фарфоровый тигель с пористым дном А2 или бумажный фильтр — ватман № 42, осадок промывают 100 мл горячей воды и прокаливают.

Позже Бимиш и Скотт [770] изучили влияние палладия. В присутствии 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мг Pd(II) авторы нашли в фильтрате после осаждения золота и его отделения соответственно 0,2; 0,3; 0,6 и 0,6 мг Pd; в присутствии же 10,0; 35,0; 75,0 и 150,0 мг Pd в осадке золота не обнаруживался палладий (взято 25,0 мг Au). Определению золота не мешают равные количества серебра, если его выделить в виде AgCl 3-кратной обработкой и упариванием с NaCl и несколькими каплями конц. HCl. При определении 25,01 мг Au в присутствии 25 мг Ag найдено в параллельных опытах 25,01 и 24,99 мг Au. В присутствии селена и теллура получены также удовлетворительные результаты [1383]. При определении 25,01 мг Au в присутствии 25,31 мг Te найдено $25,00 \pm 0,02$ мг Au, а в присутствии 16,96 мг Se при определении тех же количеств золота найдено $24,90 \pm 0,01$ мг Au.

Щавелевая кислота давно применяется для выделения золота, однако селективность ее значительно меньше, чем гидрохинона. Реагент применен для определения золота в шлиховой платине [591, 592] после отделения Pd, Pt и Ir, в золотинах [618] и при анализе красок-препаратов [313]. Рипан и Марку [1353] применили $H_2C_2O_4$ для определения золота в сульфидных рудах и образцах, содержащих SiO_2 , Cu, Bi, Fe, Te и Pb. Предварительно вводят гексаметафосфат натрия, растворяющий $PbSO_4$ (образование $Na_2[Pb_2(PO_3)_6]$), а затем золото восстанавливают щавелевой кислотой. Для повышения селективности определения золота в присутствии Cu, Ag и Pt(IV) используют морфолиноксалат [1209], образующий с этими ионами растворимые комплексные соединения.

Реагент готовят смешиванием 9 г $H_2C_2O_4$, 17,5 г морфолина и 50 мл воды (раствор имеет pH 8,7). Анализируемый раствор, содержащий 181—288 мг Au, нагревают до кипения и прибавляют раствор реагента в небольшом избытке. При этом выделяются черно-коричневые хлопья элементарного золота. Раствор нагревают еще около 0,5 час до просветления, осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают.

Ванино [1480] предложил для определения 0,0781—0,5802 г Au формальдегид в щелочной среде. Определению мешает серебро. Более селективно осаждение в кислой среде в присутствии HCl или HNO_3 . По данным Аверкиева [5, 740], определению не мешают Fe(III), Cu, Sb, As, Hg, Zn, Pb, Mn, Mg, щелочные и щелочно-земельные элементы. Мешает платина, восстанавливающаяся вместе с золотом до элементного состояния.

К анализируемому подкисленному раствору, содержащему 0,054—0,86 г Au, прибавляют 10 мл формалина, разбавляют водой до объема 200 мл и нагревают 2 час на кипящей водяной бане.

Косма и Лупша [877] применили для определения золота уротропин в щелочной среде. Образующийся при его гидролизе формальдегид восстанавливает золото до элементарного. Метод пригоден для определения золота в сплавах. В присутствии серебра его отделяют с переосаждением в форме AgCl; в присутствии Cu, Bi, Hg осадок элементарного золота промывают HNO₃.

К анализируемому раствору, содержащему 0,01—0,06 г Au в объеме 20—50 мл раствора, прибавляют 0,5—1,0 мл конц. HCl или HNO₃, 1—2 г уротропина, 5—10 мл 20%-ного NaOH и кипятят. Черный осадок элементарного золота отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают горячей водой, этанолом, эфиром и высушивают в вакууме-эксикаторе.

Силверман [1396] применил смесь HCOOH + HClO₄ для гравиметрического определения золота в сплавах с медью.

Навеску сплава, содержащую 20—200 мг Au, обрабатывают 5 мл конц. HCl и 5 мл конц. HNO₃, выдерживают при 60—80° С до растворения сплава, вводят 10 мл 70%-ной HClO₄ на каждые 0,5 г сплава. Нагревают до уменьшения объема раствора вдвое. В присутствии золота выпадает черный осадок. Смесь охлаждают до комнатной температуры, вводят 5 мл HCOOH (*d* 1,2) и нагревают на водяной бане до 100° С; все золото восстанавливается до металла. Вводят 10 мл воды, 1 каплю HNO₃, нагревают при 60—80° С и выдерживают 1 мин. Осадок отфильтровывают декантацией в тигель с пористым дном посредством 7,5 N HNO₃ и затем переносят на фильтр. Осадок хорошо промывают, высушивают и взвешивают.

Разработан [914] метод определения золота, основанный на его способности восстанавливаться при нагревании в растворах уксусной кислоты на шелковых волокнах. Получены удовлетворительные результаты для растворов, содержащих 0,055—0,345 % Au. Не мешают ионы Fe(III), Cu и Pb.

Статнис и Гатос [1422] определяли 0,0587—0,2060 г Au при помощи аскорбиновой кислоты.

Анализируемый раствор, не содержащий нитратов, подкисляют 3—5 мл конц. HCl, разбавляют водой до объема 20 мл, нагревают до 80—90° С и прибавляют 10 мл свежеприготовленного 4%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Смесь продолжают нагревать 5 мин, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают в фарфоровый тигель с пористым дном, промывают HCl (1 : 99) и прокаливают.

Предложен гравиметрический метод определения золота в анодном шламе от электролиза меди [1355]. Метод пригоден для определения золота в присутствии Te(IV) и Se(IV) и основан на различии условий их осаждения: золото восстанавливается в растворах 0—3 N HNO₃, Te — 4—6 N HCl, а Se — 6—12 N HCl.

Навеску 2 г шлама обрабатывают 5—10 мл смеси HCl + HNO₃, упаривают до влажных солей на песчаной бане, прибавляют 2 мл HCl (1 : 1), 1 мл конц. H₂SO₄, 20 мл воды, кипятят 2—3 мин, осадок SiO₂ + AgCl + PbSO₄ отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 50—60 мл 5%-ной HCl.

Фильтрат упаривают до появления паров H_2SO_4 , прибавляют 20—25 *мл* HCl (17 : 3) и 2 *г* аскорбиновой кислоты; через несколько минут осадок золота и селена отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают конц. HCl , горячей водой, высушивают при $110^\circ C$ и взвешивают (вес суммы $Au + Se$).

Осадок растворяют при нагревании в 5 *мл* смеси $HCl + HNO_3$, раствор выпаривают досуха, к остатку прибавляют 50 *мл* HNO_3 (1 : 4), 2 *г* аскорбиновой кислоты, перемешивают и через несколько минут отфильтровывают элементное золото. Осадок золота промывают холодной HNO_3 (1 : 4), горячей водой, высушивают при $110^\circ C$ и взвешивают.

Получены [1466] удовлетворительные результаты при определении золота **диметилглиоксимом**: при определении 24,92; 24,92; 10,01 и 10,01 *мг* Au найдено соответственно 24,90; 24,87; 9,99 и 9,99 *мг* Au . Желтый осадок диметилглиоксимата золота рекомендуется прокалить до элементного золота. Реагент малоселективен.

Анализируемый раствор подкисляют 0,5 *мл* конц. HCl , разбавляют водой до объема 50 *мл* и прибавляют 10 *мл* 1%-ного этанольного раствора диметилглиоксима. Раствор с выпавшим желтым осадком нагревают, выдерживают при температуре кипения 30 *мин*, осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают водой и после высушивания прокаливают.

Особо следует отметить методы определения золота **осаждением сульфида Au_2S** , который прокаливают до Au и взвешивают. Метод пригоден для анализа цианидных растворов. По данным Карасева и соавт. [260], в среде 1—2%-ной H_2SO_4

$$K = \frac{K_{Au(CN)_2}^2 - K_{H_2S}}{L_{pAu_2S} K_{HCN}^4} = 10^{13}.$$

Получены удовлетворительные результаты при определении 0,04—2,12 *мг* Au в цианидном растворе объемом 500 *мл*.

Разработан [249] метод определения 1,82—3,76 *г/л* Au в цианистом электролите осаждением в форме Au_2S действием CdS и прокаливанием сульфида до металла.

К 10 *мл* электролита, содержащего ≥ 20 *мг* Au , в стакане емкостью 100—150 *мл* прибавляют 2 капли метилоранжа, HCl (1 : 2) до кислой реакции и избыток 2—3 *мл*. Нагревают раствор до кипения, кипятят 1 *мин*, прибавляют 5—10 *мл* горячей воды и $\sim 0,05$ —0,1 *г* порошка CdS . Перемешивают, нагревают до кипения и кипятят 1—2 *мин*. Горячий раствор фильтруют декантацией на пористый фильтр, к осадку прибавляют 5—7 *мл* HCl (1 : 2), перемешивают и переносят его на фильтр. Осадок промывают 1—2 раза HCl (1 : 2) и 1—2 раза горячим 1%-ным раствором NH_4Cl .

Фильтр с осадком прокаливают 3—5 *мин* при $800^\circ C$ в фарфоровом тигле, осадок обрабатывают 1—2 *мл* HNO_3 (1 : 1) при нагревании и фильтруют раствор через фильтр, не перенося на него осадок. К осадку прибавляют еще несколько капель HNO_3 (1 : 1) и 1—2 *мл* воды, нагревают и переносят осадок на фильтр, промывая 4—5 раз горячей водой. Фильтр с осадком прокаливают в том же тигле 6—7 *мин* при 800 — $900^\circ C$ и после охлаждения взвешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ВИДЕ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИГОДНЫХ В КАЧЕСТВЕ ВЕСОВОЙ ФОРМЫ

Определение при помощи неорганических реагентов

Золото определяют [1449] в виде сульфида Au_2S_3 разложением тиосолей $2 N$ HCl . Осадок Au_2S_3 высушивают при $105-110^\circ C$ и взвешивают. Метод применен для определения $0,019-0,059$ г Au . Использовано свойство сульфида золота(III) растворяться в Na_2S и не растворяться в HCl высокой концентрации для определения $0,02540$ г Au в присутствии $0,07326$ г Pb [1367] и определения $20-40$ мг Au в присутствии $20-40$ мг Zr [1368].

Вместо Na_2S можно взять селенид натрия [1450]. Состав высушенного осадка отвечает формуле $Au_2Se \cdot H_2Se$. Метод применен для определения $0,0149-0,0595$ г Au , ошибка $0,02-0,4$ %.

Соль Рейнеке восстанавливает $Au(III)$ до $Au(I)$ и образует с последним осадок постоянного состава. После высушивания осадка при $105^\circ C$ состав осадка $Au [Cr (NH_3)_2 (SCN)_4] \cdot H_2O$, при $170^\circ C$ — $Au [Cr (NH_3)_2 (SCN)_4]$ [1201, 1202]. По другим данным [39, 1200], уже при $110^\circ C$ осадок представляет безводное соединение. Мар и Денк [1211] восстанавливали $Au(III)$ до $Au(I)$ арсенитом натрия, а затем осаждали $Au(I)$ в форме рейнеката. Фактор пересчета на золото равен $0,3825$.

Анализируемый раствор, содержащий $5-10$ мг Au , разбавляют до объема 50 мл $1-2N$ HCl , прибавляют 2 мл $0,5N$ раствора Na_3AsO_3 и нагревают на водяной бане до обесцвечивания раствора. К раствору прибавляют свежеприготовленный профильтрованный 1% -ный раствор соли Рейнеке из расчета $1-1,5$ мл на 5 мг Au и оставляют на 5 мин в теплом месте. Раствор охлаждают, отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают теплой $0,01N$ HCl и высушивают при $110-120^\circ C$.

Определение при помощи органических реагентов

Для золота характерно образование внутрикомплексных соединений с серусодержащими реагентами: тиогликолевой кислотой, 8-меркаптохинолином, меркаптобензотиазолом, тиофенолом, *m*-меркаптоацетамидофенолом, ди-2-тиенилкетоксимом и *m*- или *n*-фенилендиамин-ди-(1-тетразолин-5-тиона).

Используют образование ионных ассоциатов. Для этого применяют иодид триметилфениламмония, бромид бис-(триметил)гексаметилендиаммония, бромид бис-(триметил)декаметилендиаммония и натриевую соль *N*-(*N*-бром-*C*-тетрадецилбетаинил)-*C*-тетрадецилбетаина.

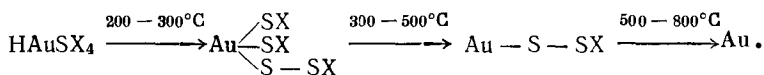
Тиогликолевая кислота образует с золотом в $2-10 N$ HCl осадок желтоватого цвета, устойчивый в случае высушивания при $110-120^\circ C$ и имеющий состав $C_2H_3O_2SAu$ [1249]. При определении $6-75,7$ мг Au ошибка $\pm 0,5$ %. Не мешают 4-кратные количества

щелочноземельных элементов, Mg, Mn, Be, Al, Ce(III), Cd, Co, Ni, Sb, Bi, Ti, Fe(II, III), Sn(IV), Os(VIII), Ir(III), Ru(III), Pd(II), Rh(III), небольшие количества HNO_3 . Мешают Pt, Zr и H_2SO_4 .

К анализируемому раствору, содержащему 6—75,7 мг Au, прибавляют HCl до концентрации 6 N, разбавляют водой до объема 50 мл, медленно при перемешивании вводят 10—12 мл 10%-ного раствора тиогликолевой кислоты, помещают на 20—30 мин на кипящую водяную баню, а затем на 30—60 мин оставляют при комнатной температуре. Осадок промывают декантацией 5—6 раз по 10—15 мл воды, отфильтровывают в тигель с пористым дном, высушивают при 110—120° С и взвешивают $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SAu}$.

Осадок можно отфильтровать на бумажный фильтр — ватман № 40, прокалить до металла и взвесить.

Руденко и Кордюкевич [502] показали образование ряда соединений Au(III) с меркаптохинолином (HSx): AuCl_2Sx , AuClSx_2 , AuSx_3 и HAuSx_4 . Последнее соединение рекомендовано использовать в качестве весовой формы для определения золота. Фактор пересчета на золото составляет 0,2350. При нагревании осадок претерпевает следующие превращения:



К 5 мл раствора AuCl_4^- , содержащего 0,2—2,0 мг Au в 0,1 M KCl, прибавляют 0,5—1,0 мл свежеприготовленного 0,1 M этанольного раствора дигидрата меркаптохинолина. Выпавший осадок отфильтровывают в стеклянный пористый тигель, промывают водой и высушивают при 80—90° С.

При определении золота с помощью меркаптобензотиазола [1416] осадок имеет определенный состав $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_3\text{Au}$, однако анализ заканчивают прокаливанием до металла и взвешиванием последнего. При определении 0,0110 г Au ошибка равна 0,0001—0,0002 г.

К водному раствору Au(III) прибавляют 1%-ный этанольный раствор реагента, нагревают на водяной бане, отфильтровывают на бумажный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком высушивают при 100° С, фильтр озоляют, прокалывают осадок и взвешивают.

Меркаптобензотиазол применен [260] для определения 0,04—0,42 мг Au в объеме 500 мл цианидного раствора.

Золото осаждают в среде 1—2%-ной H_2SO_4 , определение заканчивают пробирным методом, купелированием и развариванием королька.

В случае определения золота при помощи тиофенола [885] труднорастворимое соединение образуется в среде 0,012 N HCl, но осаждение количественно и в растворах 0,012—0,060 N HCl или HNO_3 . Не мешают Cu, Ni, Fe. Получены удовлетворительные результаты при определении 10—25 мг Au.

К нагретому анализируемому раствору объемом не более 200 мл прибавляют 4%-ный этанольный раствор тиофенола из расчета 1 мл на 10 мг Au, выдерживают 2 час при температуре кипения и осадок отфильтровывают.

Метод определения золота при помощи *ж*-(меркаптоацетила) фенола [1318] основан на образовании малорастворимого соединения Au(I) с реагентом $C_8H_8O_2NSAu$, окрашенного в бледно-оранжевый цвет. Золото (III) восстанавливают посредством KJ. Оптимальная кислотность при осаждении соответствует pH 2—4. Определению 20 мг Au с ошибкой $\leq 0,1\%$ не мешают по 100 мг ионов щелочных, щелочноземельных элементов, Co, Ni, Fe(III), Cr(III), Al, Cd, Zn, Mn(II), Zr, Th, Tl(III), VO^{2+} ; Cu, Pb, Ag, маскируют прибавлением KJ при pH 4; Bi, Sb(III), а также Cu и Pb маскируют комплексом III при pH 3—4; в этом случае не мешает присутствие по 100 мг ионов этих элементов. В присутствии Pd(II) и Pt(IV), взаимодействующих с реагентом, их осаждают реагентом при pH 2 в присутствии KJ, а в фильтрате определяют золото; можно восстановить Au(III) до металла комплексом III при pH 5—6, затем осадок растворить в смеси HCl + HNO₃ и определить золото описанным методом. В этих случаях не мешают по 100 мг Pt(IV) и Pd(II), мешают UO_2^{2+} , Hg(II) и As(III).

К раствору, содержащему около 20 мг Au, прибавляют воду до объема 150 мл, создают pH 3—4, прибавляют 20%-ный KJ до образования растворимых иодидных комплексов, раствор нагревают и прибавляют 20 мл 0,5%-ного свежеприготовленного раствора реагента в 20%-ном этаноле. Через час осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном G3, промывают 3—4 раза горячей водой, высушивают при 110—120° С и взвешивают. Фактор пересчета на золото равен 0,5200.

При помощи ди-2-тиенилкетоксима [1053] можно определять 5,0—22,0 мг Au в виде $Au(C_9H_6NOS_2)_2OH$, фактор пересчета на золото равен 0,3123. Определению не мешают по 50 мг Mg, Ca, Rh(III), Na, Al, K, Co, Ni, Cu, Os(VIII), Pt(IV), Ba, UO_2^{2+} , Re(VII), Sr, Pb, Mn(II), V(V), Tl(I), Zn, Cd, NH_4^+ , PO_4^{3-} ; по 5 мг Be, Ir(III), Cr(III), CO_3^{2-} ; 10 мг Cl^- , по 15 мг F^- , Mo(VI), Cr(VI); 100 мг SO_4^{2-} ; 150 мг NO_3^- ; 166 мг ClO_4^- . Мешающее влияние Hg(II), Ru(III), Pd(II), Bi(III) и Sn(IV) устраняют осаждением золота 8-оксихинолином. Осадок оксихинолината растворяют в смеси HCl + HNO₃ и золото осаждают ди-2-тиенилкетоксимом. В этом случае определению 15,0 мг Au(III) не мешают по 10 мг Fe(III) (маскируют прибавлением NaF), Br^- , 15 мг J^- , по 50 мг Pd(II), Ru(III), Bi, Hg(II), 100 мг Sn(IV), 240 мг Cl^- . Ошибка $\pm 0,3\%$.

Анализируемый раствор, содержащий 5—22 мг Au(III) в виде хлорида, разбавляют в стакане емкостью 400 мл водой до объема 250 мл и создают pH 2,4—3,0 при помощи HCl или KOH. В стакан емкостью 50 мл помещают 6,5—14,5 мг реагента и еще по 2,125 мг реагента на каждый миллиграмм золота. Вводят не больше 53 мг оксима. Затем прибавляют 20 мл диоксана и раствор реагента по каплям при перемешивании прибавляют к анализируемому раствору. Раствор разбавляют водой до объема около 300 мл и оставляют на 12 час. Осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном средней плотности, промывают 500 мл 4%-ного раствора диоксана в воде и высушивают при 70° С.

Определяют золото при помощи *m*- или *m*-фенилендиамин-ди-(1-тетразолин-5-тиона) [1091]. Реагент образует с ионами Au(III) при pH 8—11 соединение $Au(C_8H_4N_6S_2)Cl$. Определению мешают Pd(II), Ag, Cu, Hg(II), Pb, Cd, Fe(III), CN^- и ЭДТА.

К анализируемому раствору объемом ≤ 50 мл, содержащему не более 50 мг Au, прибавляют избыток 1%-ного ацетонового раствора реагента и 1,5—2 г CH_3COONH_4 , создают pH 8—11, нагревают 5—10 мин на водяной бане, через 1 час осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и высушивают 45 мин при 110—120° С.

Определению золота при помощи иодида триметилфенилammония [1516] мешают катионы, образующие устойчивые иодидные комплексы — Bi, Cd, Hg(II), Pb, Pd(II), Pt(IV), Tl(I). Серебро отделяют в форме AgCl. Не мешают Co, Cr(III), Ga, In, Mn(II), Mo(VI), Ni, Zn, щелочноземельные элементы; в присутствии цитрата не мешают также Cu, Fe(III), Sn(IV). Фактор пересчета на золото равен 0,2342; ошибка $\leq 1,4\%$.

К анализируемому раствору, содержащему 5—50 мг Au, прибавляют 5 мл смеси HCl + HNO_3 , выпаривают на водяной бане до влажных солей, вводят 3 мл конц. HCl и вновь упаривают до объема около 1 мл. Остаток разбавляют водой до объема 25 мл, прибавляют лед (около 40 см³) для понижения температуры раствора до 10° С, вводят 15 мл раствора, содержащего 150 г безводного цитрата натрия и 200 г безводного ацетата натрия в 1 л воды, и 30 мл раствора осадителя (40 г KJ + 25 г реагента в 1 л воды). Через 30 мин осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном, промывают 5—10 мл разбавленного (1 : 4) раствора осадителя, затем 50 мл смеси (1 л толуола + 25 мл этанола), высушивают 10 мин на воздухе до постоянного веса и взвешивают.

При определении золота в виде бис-(триметил)гексаметилендиаммонийтетрабромаурата [1549] $[(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2] \cdot [AuBr_4]_2$ — весовая форма — фактор пересчета на золото составляет 0,3188; растворимость осадка 35 мг/л при мол. в. 1235,72. Метод позволяет определять ≥ 5 мг Au с ошибкой $\pm 0,6\%$ в присутствии 50-кратных количеств Ni, Cu, Fe, Zn, Co, 40-кратных количеств Cr(III), 35-кратных количеств Al и 20-кратных количеств Mn(II). Мешают Pt(IV) и Ir(IV), образующие осадки.

Определение золота в виде бис-(триметил)декаметилендиаммонийтетрабромаурата описано в работе [1547]. Метод позволяет определять 0,7—2,5 мг Au. Оптимальная кислотность соответствует pH 0,5—1,0. Фактор пересчета на золото равен 0,3050. Не мешают 50-кратные количества Co, Mn, Zn, Al, Cr, 200-кратные количества Ni и Cu, 5-кратные количества Fe(III).

К анализируемому раствору с pH 0,5—1,0, содержащему 0,7—2,5 мг Au, прибавляют 0,5 мл 40%-ного раствора KBr и 0,5 мл 2%-ного водного раствора бромид бис-(триметил)декаметилендиаммония, перемешивают 0,5 час и оставляют на ночь в темном месте. Осадок отфильтровывают в тигель с пористым дном № 4, трижды промывают по 1 мл промывной жидкости, высушивают 9—10 час при 110° С.

Для приготовления промывной жидкости смесь воды с этанолом (1 : 1) насыщают бис-(триметил)декаметилендиаммонийтетрабромауратом и отфиль-

тровывают на фильтр № 4. Рекомендуется работать на рассеянном свете, строго выдерживая режим высушивания и взвешивания пустого титля и титля с осадком.

Определение золота при помощи Na-соли N-(N-бром-С-тетрадецилбетаинил)-С-тетрадецилбетаина [1025] проводят в среде 1—3 N HBr; выпадает осадок $C_{38}H_{79}N_2O_4AuBr_4$, содержащий 18,01% Au. Определению не мешают Pb, Pd(II), Bi, Sn(II), Hg(II), Os(VI), Pt(IV), Ir(IV). Можно в присутствии Hg, Pt, Ir, Pd и Os золото отделить экстракцией диизопропиловым эфиром из 2,3 N HBr, Pb отделить в форме $PbSO_4$. Ошибка $\pm 3\%$. Метод применим для определения золота в рудах и концентратах.

Гравиметрические методы определения золота приведены в монографиях [62, 766, 967], руководстве [128] и обзорах [760, 762].

Глава 5

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Титриметрические методы применяются при определении золота в различных объектах. Они основаны на реакциях окисления-восстановления и комплексообразования. Кроме того, предложены косвенные методы определения, основанные на различных принципах.

Наиболее часто применяют методы окисления-восстановления: высокий окислительно-восстановительный потенциал систем Au(III)/Au(I) и Au(III)/Au(0) позволяет создавать многочисленные методы.

В качестве титрантов используют неорганические и органические соединения: KJ , As_2O_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, гидрохинон, аскорбиновую кислоту, дитизон, соединения элементов в низшей степени окисления [Fe(II) , Ti(III) , Sn(II) , Cu(I) , Cr(II) , Hg(I) , Mn(II)]. Число применяемых титрантов заметно возросло в последние годы в связи с развитием амперометрических методов определения золота.

Конечную точку титрования устанавливают различными способами: визуально, потенциметрически, амперометрически, фотометрически. При визуальном нахождении конечной точки титрования в качестве индикаторов используют самые разнообразные реагенты: крахмал, бензидин, толидин, дианизидин, дитизон, собственную окраску ионов AuCl_4^- и AuBr_4^- .

Потенциметрические методы определения золота по сравнению с визуальными титриметрическими более разнообразны по числу применяемых титрантов, так как можно использовать реакции, протекающие медленно между Au(III) и восстановителем, а избыток восстановителя определять косвенно. Второе преимущество потенциметрического титрования — возможность титрования мутных и окрашенных растворов, с чем приходится считаться при восстановлении золота до элементного.

При амперометрическом установлении конечной точки титрования используют как ток восстановления ионов Au(III) , так и ток окисления реагентов. В качестве титрантов особенно широко

используют органические реагенты: гидрохинон, аскорбиновую кислоту, азот- и серусодержащие реагенты. Регулирование потенциала восстановления золота подбором фона или потенциала окисления реагента и применение органических реагентов в качестве титрантов позволяет заметно повысить чувствительность и селективность определения золота. Методы фотометрического установления конечной точки титрования для золота используются сравнительно редко. Гетерометрическое титрование не нашло практического применения.

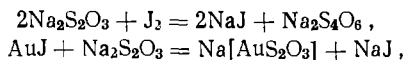
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТИТРАНТОВ

Иодометрическое определение

Одним из первых реагентов, предложенных для титриметрического определения Au(III), был иодид калия:



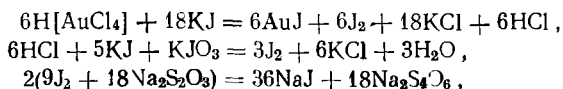
Выделяющийся иод оттитровывают растворами тиосульфата, арсенита. Однако различные исследователи по-разному описывают поведение тиосульфата в реакционной смеси. Так, Петерсон [1301], первым предложивший использовать тиосульфат и получивший удовлетворительные результаты при определении 0,2—10 мг Au, считает, что взаимодействие описывается уравнениями



т.е. отношение Au : S₂O₃ = 1 : 3. Гуч и Морли [998] утверждают, что это отношение равно 1 : 2, а Брюлл и Гриффи [831] — 1 : 1; 0,2—25 мг Au определяют иодометрически при различных концентрационных условиях : при pH 0—5,8, разбавлении водой от 0 до 40 мл, введении 2—25 мл 1%-ного раствора KI, концентрации тиосульфата 0,001—0,01 N. Реакции описываются уравнениями [863]. При определении 0,019050 г Au было найдено 0,019522; 0,019720; 0,019917; 0,019917 и 0,021506 г Au при стоянии в течение 5; 10 мин; 1; 3 и 15 час соответственно. Это может быть связано с возможными реакциями

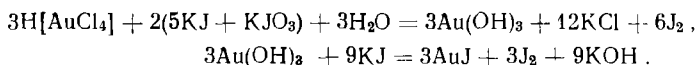


Ванино и Хартвагнер [1482] критически изучили условия иодометрического определения золота. Они нашли, что по методике [1301] всегда получаются завышенные результаты. Если вместо AuCl₃ использовать H[AuCl₄], а вместо KI — смесь KI + KJO₃ (5 : 1), то реакции протекают строго по уравнениям



т.е. отношение $\text{Au} : \text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 3$. Получены удовлетворительные результаты при определении 0,00217—0,00878 г Au.

Можно выполнять анализ другим путем, нейтрализуя свободную кислоту бикарбонатом натрия:



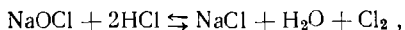
Получены удовлетворительные результаты при определении 0,00219—0,00869 г Au.

Разработаны [1162] различные методы титриметрического определения золота с использованием в качестве титранта растворов H_2SO_3 . Индикаторами могут быть J_2 или Br_2 , выделившиеся при взаимодействии AuCl_3 с KJ или KBr; можно использовать собственную желтую окраску NaAuCl_4 . При использовании в качестве индикатора иода или его соединения с крахмалом можно определять 0,0395—0,7301 г Au.

Можно к AuCl_3 прибавлять избыток насыщенного раствора MgCl_2 и KJ, а выделившийся иод оттитровать раствором H_2SO_3 ; метод позволяет определять 0,0439—0,5305 г Au. При использовании окраски раствора AuCl_4^- , полученного смешиванием AuCl_3 с MgCl_2 , при определении 0,0439 и 0,0439; 0,2289 и 0,2289 г Au найдено соответственно $0,00439 \pm 0,0001$ и 0,2289 г Au. При замене MgCl_2 на NaCl ошибка определения примерно такая же.

В случае использования в качестве индикатора свободного брома Ленер определял 0,0439—0,2289 г Au с ошибкой $\leq 0,0002$ г. При введении в смесь $\text{AuCl}_3 + \text{NaBr}$ раствора MgCl_2 0,0439—0,2653 г Au можно определить с ошибкой $\leq 0,0002$ г.

Возможно [1039] определять золото иодометрически в нейтральной среде. Избыток HCl удаляют прибавлением NaOCl или KClO_3 и кипячением раствора:



К полученному раствору прибавляют NaHCO_3 и KJ, выделившийся иод оттитровывают 0,01—0,1 N раствором NaAsO_2 . При определении 18,9—410,2 мг Au ошибка равна 0,1—1%. Не мешают Cu и Fe(III), осаждающиеся в бикарбонатной среде и не взаимодействующие с KJ; Pt(IV) и Pd(II) не выделяют J_2 , но образуют интенсивно окрашенные комплексы, затрудняющие установление конечной точки.

Паркер [1293] определял золото в сплавах, содержащих Cu и Ni. Выделившийся иод титруют раствором NaAsO_2 . Не мешают Cu(I, II), Ni, Fe(II, III), Zn, Sn(II), Ag.

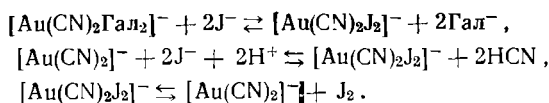
Обзор иодометрических методов определения золота титрованием арсенитом натрия дан Янгом [1537].

Селективность иодометрического метода невелика, особенно при определении небольших (1—2 мг) количеств золота. Мешающее влияние Cu [832] и Fe(III) устраняют введением Na_3PO_4 .

Метод позволяет определять ≥ 5 мг Au в присутствии ≤ 230 мг Cu в сплавах [1061].

Навеску сплава, содержащую 5—50 мг Au, растворяют в 20 мл смеси HCl + HNO₃, выпаривают раствор до объема 5 мл, разбавляют водой до объема 50 мл, отфильтровывают осадок AgCl, промывая его 0,01 N HNO₃. Фильтрат подщелачивают 20%-ным раствором NaOCl, затем вводят HCl до слабокислой реакции и удаляют выделившийся хлор кипячением раствора 10 мин. В охлажденный раствор вводят 5 г Na₂PO₄·10H₂O, создают pH 6—7, разбавляют водой до объема 70 мл и прибавляют 10 мл 50%-ного раствора КJ. Через 10 мин титруют выделившийся иод 0,01 N раствором Na₂S₂O₃ в присутствии крахмала. 1 мл 0,01 N раствора Na₂S₂O₃ эквивалентен 0,986 мг Au.

Иодометрический метод применен для определения золота в растворах цианоауратов [776]. На результаты определения сильно влияют температуры и кислотность:



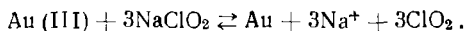
Получены удовлетворительные результаты при определении 1—415 мг Au.

К анализируемому раствору комплексного цианида прибавляют HCl до концентрации 0,1—1 M, нагревают раствор до 50° C, вводят 0,25—1,0 г КJ и раствор крахмала и титруют 0,01—0,1 N раствором Na₂S₂O₃ до обесцвечивания.

Для определения золота в растворах хлорцианоауратов или бромцианоауратов HCl не вводят, а прибавляют только КJ и крахмал, а затем титруют раствором тиосульфата.

Для определения золота в золотом цианистом электролите можно использовать [551] только иодометрический метод, не требующий полного разрушения цианидного комплекса.

Рьоло и Гаррини [788, 1352] предлагают косвенный иодометрический метод определения золота, основанный на реакции



Затем ClO₂ определяют иодометрически. Определению 1—7 мг Au с ошибкой $\leq 1,5\%$ не мешают Cu, Zn, Ni, Fe, Pt, Cd, Ag.

Показана [1409] применимость раствора КJ для определения золота. Рекомендовано титровать золото в растворе, содержащем минимальное количество HCl, так как она влияет на скачок потенциала. 0,0018034—0,036104 г AuCl₃ титруют 0,003 N раствором КJ с ошибкой $\leq 2,1\%$.

В присутствии теллура к титруемому раствору прибавляют 80 мл H₂SO₄ (1 : 1) на 100 мл раствора. Наблюдается два скачка потенциала, первый из которых соответствует расходу КJ на титрование золота. Реагент применен для определения золота в рудах [1251].

Тараян и Шапошникова [577, 579] амперометрически определяли $2,4 \cdot 10^{-3}$ — $6,3 \cdot 10^{-5}$ M Au при pH 2,5—4,0 титрованием рас-

твором КJ с использованием графитового электрода: по току восстановления Au(III) при потенциалах 0,5—0,2 в (отношение Au : J = 1 : 2) и по току окисления КJ при +1,0 в (отношение Au : J = 1 : 3). Не мешают 10-кратные количества Se и Te.

Иодид калия применяли [1043] для фотометрического титрования 0,0041—0,0047 г Au в присутствии 0,02 г Pb, 0,02 г Cu, 0,15 г Fe(III) в среде 0,05 N HCl.

Бечка и соавт. [778] титровали золото в цианидных, хлорцианидных и бромцианидных растворах амперометрически. Выделяющийся иод оттитровывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Эти же авторы применяли NaAsO_2 для титрования золота в цианидных и хлорцианидных растворах; избыток As(III) оттитровывали стандартным раствором KBrO_3 .

Определение при помощи солей Fe(II)

Сульфат железа (II) используют для определения золота косвенным методом, оттитровывая избыток Fe (II) растворами KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Метод применяется при анализе золотосодержащих сплавов [656]. В случае титрования бихроматом в качестве индикатора применяют N-фенилазтрааниловую кислоту. Метод применен для определения золота в сплаве Au — Ag—Cu [7]. На фоне HCl золото восстанавливается медленно, поэтому практически неосуществимо прямое титрование. Вероятно, замедление восстановления вызвано понижением окислительно-восстановительного потенциала золота в присутствии HCl или ступенчатым восстановлением Au(III) [404]. Сульфат железа (II) применяли для определения золота в рудах и продуктах обогащения [44].

Соли Fe(II) для потенциометрического определения золота впервые предложили Мюллер и сотр. [4258, 4259]. Оптимальную кислотность создают введением 1—3 мл 12 M HCl на объем 60 мл, титруют при комнатной температуре 0,02 N раствором FeSO_4 . При определении 1,91—19,9 мг Au максимальная ошибка 3,3%. Определению 19 мг Au не мешают Ag, Hg, Pb, 5 мг Pd и 9 мг Pt. Мешающее влияние HNO_3 при ее концентрации $\geq 0,15$ M устраняют введением 15—16 мл этанола или 3 г K_2SO_4 .

Вместо FeSO_4 рекомендуют [512—514] применять соль Мора. Перед титрованием вводят 5 мл HCl (1 : 4) на объем 200 мл, Au(III) переводят в $\text{Na[AuCl}_4]$ прибавлением NaCl. При определении 0,0898 г Au найдено $0,0897 \pm 0,0002$ г Au. Не мешают платиновые металлы, за исключением Ir(IV). В присутствии Ir определяют сумму Au + Ir, в фильтрате оттитровывают Ir раствором KMnO_4 , количество золота находят по разности. Метод применен для определения золота в шлиховом золоте [544]. Чирков и Романова [666] определяли золото в ювелирных сплавах некомпенсационным методом, титруя Au раствором соли Мора. Индикаторным электродом служила золотая проволока или позолоченная пла-

тиновая проволока; вспомогательный электрод — сульфатно-медный. Не мешают Ag и Cu. В присутствии фосфорной кислоты, обеспечивающей хорошую воспроизводимость результатов и удовлетворительную форму кривой титрования, определению не мешают также хлориды, нитраты и сульфаты.

Разработан [404] амперометрический метод определения 60—100 $\mu\text{г}/\text{мл}$ Au в черновой меди с использованием в качестве титранта соли Мора, избыток которой оттитровывают раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, по току окисления Fe(II).

Определение при помощи TiCl_3

При визуальном титровании в качестве индикаторов используют тионол (7-оксифенолтиазон-2; $E_0 = 0,47$ в при pH 1,42) и тионин (2,7-диаминофенотиазонийхлорид; $E_0 = 0,56$ в при pH 0—5) [1364]. Титруют в атмосфере CO_2 при 60—70° С с применением 0,01 N раствора TiCl_3 . В конечной точке наблюдается отчетливое обесцвечивание красного раствора в присутствии 5 капель насыщенного раствора индикатора в конц. HCl; раствор тинола готовят насыщением в горячей конц. HCl. При определении 5,44 мг Au ошибка около 0,4%. Мешают окислители: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe(III), VO_3^- , Pt(IV), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, OsO_4 .

Золото титруют раствором TiCl_3 также потенциометрически [1551, 1553]. Скачок потенциала составляет около 0,5 в на 1 каплю 0,1 N TiCl_3 ; Au(III) титруют в 4—10%-ной HCl в атмосфере CO_2 . Получены удовлетворительные результаты при определении 21—109 мг Au. Определению 54,5 мг Au не мешают 250 мг Hg, а также Sn и Pb. Метод позволяет определять раздельно из одной порции Au(III) и Cu. В присутствии H_3PO_4 не мешают ионы Fe(III). Для получения достоверных результатов вначале перед титрованием вводят несколько капель KBrO_3 для окисления всего золота до трехвалентного; первый скачок потенциала соответствует окончанию восстановления KBrO_3 , второй — окончанию восстановления Au(III). Рекомендуется [1552] избегать большого избытка бромата. Следует стандартизировать раствор TiCl_3 по раствору Cu(II), а не по $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ошибку определения можно уменьшить [1256], определив концентрацию рабочего раствора TiCl_3 , по стандартному раствору TiCl_3 .

Определение при помощи солей Sn(II)

Для визуального титриметрического определения золота предложено применять щелочной раствор Sn(II) [964]. Титрант готовят растворением 5,9 г металлического олова в конц. HCl в атмосфере CO_2 , прибавляют насыщенный раствор тартрата натрия-калия, нейтрализуют бикарбонатом натрия, взяв его в небольшом избытке, и разбавляют водой до объема 1 л. Концентрацию раствора находят иодометрическим методом. 1 мл раствора эк-

вивалентен 6,53 мг Au. Конечную точку титрования находят с помощью фосфорномолибденовой кислоты, используемой как внешний индикатор, по появлению синего окрашивания. В качестве индикатора можно использовать смесь Fe(III) с феррицианидом, но этот индикатор менее чувствителен.

Можно [1254, 1255, 1258] титровать Au(III) потенциометрически раствором SnCl₂. Сначала золото окисляют хлорной водой, избыток хлора удаляют продуванием через раствор тока азота. Титруют при комнатной температуре в среде 0,7—1,8 M HCl. При определении 3,367 мг Au ошибка ≤ 0,5%. Метод пригоден для определения Au(III) и Pt(IV) при совместном присутствии [1256]; раствор SnCl₂ стандартизируют по K₂Cr₂O₇. При титровании наблюдается 3 скачка: первый соответствует окончанию восстановления Au(III) до Au(I), второй — Au(I) до элементного, третий — Pt(IV) до металла. Наилучшие результаты получены при титровании растворов, нагретых до 50° C. Ошибка титрования ≤ 2%.

Определение при помощи Cu₂Cl₂

При определении золота титрованием раствором Cu₂Cl₂ [1237] не мешают Cu, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Al, Bi, Cr(III) и Th. Ошибка ± 0,7%.

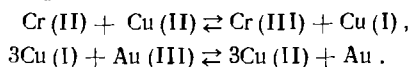
К 1—20 мл анализируемого раствора прибавляют 5—10 мл воды, HCl до концентрации 2—3 M, 0,5 мл раствора *o*-дianiцидина или 3,3'-диметилнафтидина, пропускают 10 мин ток CO₂ и титруют раствором Cu₂Cl₂ до изменения окраски раствора из розово-красной в светло-желтую.

Авторы [1438] не рекомендуют определять золото титрованием раствором Cu₂Cl₂ из-за большой ошибки определения.

Мюллер и Тенцлер [1257] разработали потенциометрический метод определения золота титрованием раствором Cu₂Cl₂, приготовленным растворением 2 г Cu₂Cl₂ в 1 л 0,85 M HCl. На результаты не влияет температура в интервале 20—70° C. Метод пригоден для определения Au и Pt [472].

Другие неорганические титранты для золота

Предложен [1556] в качестве титранта раствор CrCl₂. При прямом титровании золота авторы получили завышенные результаты, зависящие от скорости титрования. Вероятно, это может быть связано с каталитическим действием образующегося элементного золота на разложение солей Cr(II) и не столь быстрой реакцией восстановления Au(III) солями Cr(II) по сравнению с каталитической реакцией разложения солей Cr(II). Добавление перед титрованием золота солей Cu(II) приводит к правильным результатам вследствие протекания реакций



Титруют в среде 2—5 %-ной HCl, вводят 0,1 г CuCl₂ или CuSO₄ на 200 мл раствора. Получены удовлетворительные результаты при определении 26—65 мг Au. Метод пригоден для определения золота в присутствии меди. Не мешают Pb, Cd, Bi, Hg, Ag; мешают большие количества Cl⁻-ионов. Влияние Fe(III) устраняют введением конц. H₃PO₄.

Предложено [1968, 1969] титровать золото 0,1 N раствором VOSO₄ в присутствии 7,5—30 %-ного NaOH при 30—70° С. Ошибка определения 60 мг Au ≤ 0,5 %. Большим недостатком метода является необходимость титрования в атмосфере, исключаящей контакт с кислородом воздуха.

Разработан [574] потенциометрический метод определения Au(III) титрованием раствором Hg₂(NO₃)₂. Титруют на холоду в среде 1 N H₂SO₄ не в атмосфере инертного газа. Раствор Hg₂(NO₃)₂ устойчив при хранении. При определении 12,68—42,00 мг Au ошибка < 1 %. Скачок потенциала в конечной точке 0,2—0,3 в от 1 капли 0,1 N раствора титранта. Не мешают HNO₃ (≤ 0,5 M), Pb, Cu, Fe, AgCl, HCl (0,1 M). Для окисления всего золота до Au(III) перед титрованием вводят несколько капель хлорной воды. Возможно [580] титрование золота амперометрически на фоне 0,1—0,5 M HCl по току восстановления Au(III) при + 0,4 в (отн. м.и.э.). Диффузионный ток пропорционален 1,5 · 10⁻⁵ — 1,36 · 10⁻³ г-ион/л Au. Компоненты взаимодействуют в молярном отношении Au : Hg₂²⁺ = 2 : 3. Не мешают Cd, Bi, Cu, Ni, Co, Zn, Mn, SeO₃²⁻, TeO₃²⁻, WO₄²⁻, MoO₄²⁻; Fe(III) маскируют пирофосфатом при pH ~ 3. При определении 0,075—3 мг Au в 25 мл ошибка составляет ± 2,5 %. Метод пригоден для определения золота в рудах.

Навеску 5—10 г руды разлагают смесью HCl + HNO₃, отфильтровывают нерастворимый остаток и фильтрат упаривают до объема 5—8 мл. Золото выделяют прибавлением Hg₂(NO₃)₂, осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в смеси HCl + HNO₃. Затем HNO₃ удаляют обработкой HCl и выпариванием, к остатку прибавляют 4 мл 6 M HCl, 4 мл пергидроля и кипятят 5 мин. Раствор разбавляют водой до объема 25 мл и титруют золото 2 · 10⁻³ M раствором Hg₂(NO₃)₂.

Получены [1311] удовлетворительные результаты при определении золота титрованием кислым раствором As₂O₃, прибавляемым к раствору, содержащему золото, HgCl₂ и KJ. В качестве индикатора предпочтительнее использовать *o*-дианизидин. Метод пригоден для стандартизации растворов As₂O₃.

Титруют [1443] по исчезновению собственной оранжевой окраски ионов AuBr₄⁻, образующихся в присутствии NaBr. Через некоторое время раствор вновь приобретает оранжевую окраску вследствие реакции диспропорционирования



поэтому получают завышенные результаты. Для стабилизации образующегося золя золота вводят желатину. Определению

40 мг Au не мешают $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (2 г), HgCl_2 (1 г), $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (1,5 г), $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (2 г), Na_3AsO_4 (1 г), $\text{Na}_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 г), $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (2 г), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (5 г), $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,5 г), $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2 г), $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3 г), $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1 г), KBr (2 г), NaBr (1,5 г), LiCl (1 г), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (3 г). Мешает серебро и окрашенные катионы (Cu, Co, Ni, Fe, Cr).

К раствору, содержащему 20—40 мг Au, прибавляют 1 г NaBr, 1 мл конц. HCl, воду до объема 5 мл и 2 мл 1%-ного раствора желатин. Раствор нагревают до 95° С и титруют из микробюретки 0,1 N раствором As_2O_3 . Во время титрования следят, чтобы температура раствора не снижалась ниже 90° С. Титруют до получения бесцветного раствора, не окрашивающегося в желтый цвет в течение 15—20 сек после обесцвечивания.

В методе [1362] избыток As_2O_3 оттитровывают раствором J_2 . При определении 0,0122 и 0,0061 г Au найдено соответственно 0,01219 и 0,006069 г Au. Осадок золота отфильтровывают.

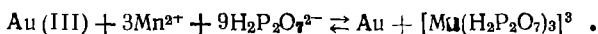
Титриметрическое определение золота тиосульфатом в присутствии экстракционного индикатора дитизона предложено Карашем [254].

0,1—1,5 мг Au титруют в 0,5—1,0 M растворе HCl, насыщенном хлоридом (KCl, NaCl), посредством 0,01—0,002 N раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в присутствии 0,01%-ного раствора дитизона в CCl_4 . В конечной точке цвет экстракта изменяется из золотисто-желтого в изумрудно-зеленый.

Запускалова и Полушкина [197] определяли титриметрически $(0,1—4) \cdot 10^{-4} \%$ Au в шлаках, известковой щебенке, хвостах флотации, штейнах, рудах, цинковых, свинцовых и медных концентратах. Сначала золото выделяют пробирной плавкой.

Предложен амперометрический метод определения золота с помощью тиосульфата, пригодный для анализа руд и шламов [180]. Сонгина и Пашенко [541] считают невозможным применение тиосульфата в амперометрических методах определения золота вследствие непостоянства состава продукта реакции, зависящего от кислотности раствора, скорости прибавления титранта, концентрации растворов, состава фона.

Описано использование солей Mn(II) для определения золота [1123]. Метод основан на реакции окисления Mn(II) в пирофосфатной среде:



При определении 0,2—1,0 мг Au ошибка —6,48%; при определении 1—5 и 5—10 мг Au ошибки соответственно —2,01 и —1,90%. Не мешают 10-кратные количества Ni, Co, Fe(III), Pb, Pd(II), Ir(IV), Rh(III), Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ClO_4^- . Отрицательную ошибку получают в присутствии 10-кратных количеств Cd и Cu, 5-кратных количеств Hg(II), Ag; мешают восстановители J^- , Br^- , Pt(IV).

В сосуд для титрования вводят 5—10 мл насыщенного раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 5 мл раствора MnSO_4 и не более 6,00 мл анализируемого раствора с концентрацией, близкой к концентрации раствора MnSO_4 . Через 5—6 мин при по-

мощи HNO_3 (1 : 10) и H_2SO_4 (1 : 20) создают рН 6—7, разбавляют водой до объема около 30 мл и титруют 0,005—0,05 М раствором KMnO_4 . Скачок потенциала в конечной точке составляет 180—200 мв на 0,02 мл титранта.

Зыка [1562] определял ≥ 100 мкг Au(III) потенциометрическим титрованием 0,01 или 0,001 М раствором сульфата гидразина при 80—90° С. Титрованию не мешают Pt(IV), Ir(IV), Rh(III), Cu, Ni, Co, Cd, Pb, хотя Pt(IV), Rh(III) и Ir(IV) медленно восстанавливаются реагентом. В присутствии Fe(III) вводят NaF. Мешает Pd(II).

Амперометрически можно определять 1,6—2,8 мг Au в объеме 25 мл на фоне 0,1 М NaNO_3 [49].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИТРАНТОВ

Определение при помощи гидрохинона

Вултерин [1498], критически рассматривая титриметрические методы определения золота, основанные на реакциях окисления-восстановления, считает, что наиболее перспективными будут восстановители, обладающие бóльшим потенциалом. Эти реагенты не окисляются кислородом воздуха и потому их растворы устойчивы длительное время. К числу таких реагентов автор относит гидрохинон: окислительно-восстановительный потенциал пары хинон—гидрохинон равен 0,699 в; реагент высокочувствителен и селективен при определении золота.

При определении 0,2—1 мг Au в качестве индикаторов могут быть использованы бензидин, *о*-толидин, *о*-дианизидин. Более отчетливое изменение окраски раствора в конечной точке наблюдается при использовании *о*-толидина. Оптимальная кислотность соответствует рН 2,8—3,2; мешают Mn(II) и Pb(I) [419].

При определении 0,5—2 мг Au в качестве индикатора используют также 3-метилбензидин (изменение окраски в конечной точке из зеленой в бледно-фиолетовую) и 3,3'-диэтилбензидин (окраска изменяется из желто-зеленой в бледно-фиолетовую). Отмечается [779] бóльшая резкость изменения окраски по сравнению с *о*-дианизидином. Используют 1%-ные растворы индикаторов в ледяной уксусной кислоте, титруют в нейтральной или слабокислой среде в присутствии 1 капли раствора индикаторов.

Поллард [1310] определял ≥ 2 мг Au титриметрически при помощи гидрохинона в растворе, содержащем KHF_2 . Не мешают Cu, Ag, Fe, Ni, Zn, Cd, Al, Sn. Раствор не должен содержать Cl_2 и окислов азота. В присутствии свинца после обработки смесью $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ раствор разбавляют водой, вводят Br_2 и его избыток удаляют продуванием через раствор воздуха. В качестве индикатора применен *о*-дианизидин.

По методу [1232] отделяют 1—2 мг Au от спутников соосаждением в виде сульфида в присутствии меди. После прокаливания сульфидов на воздухе CuO удаляли обработкой серной кислотой, а остаток, содержащий золото, растворяли в смеси HCl + HNO₃. Мешает Ir; влияние Pd и Rh устраняли обработкой осадка, полученного после растворения в смеси HCl + HNO₃ и упаривания, повторной обработкой HCl и упариванием. Точность определения несколько снижает из-за собственной окраски платина.

Звягинцев [204] определял в цианидных растворах $\geq 2 \cdot 10^{-4} \%$ Au титриметрически при помощи гидрохинона, а по методу [192] определяли золото в электролитах для золочения. Гидрохинон применяли [400] для определения $4 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5} \%$ Au в металлической сурьме. Чувствительность определения $3 \cdot 10^{-6} \%$ (0,8 мг/мл) при навеске 25 г. Сначала золото выделяли пробирной плавкой, а затем купелированием. В качестве индикатора был применен *o*-дианизидин.

При помощи гидрохинона определяли золото в шлиховой платине [344] и в сырье заводов цветной металлургии [75]. В последнем случае использовали метод Полларда [1310]. Золото выделяли пробирной плавкой, отделяли от свинца растворением веркблея в HNO₃ (1 : 2), а затем золото переводили в хлорид. Титровали в слабокислой среде, содержащей KHF₂. Метод пригоден для определения $\geq 4 \cdot 10^{-3} \%$ Au при содержании $\geq 0,1 \%$ Ag.

В цианидных растворах золото определяли [212] после разрушения комплекса смесью KClO₃ + HNO₃, нейтрализации кислоты и прибавления KHF₂ или NaHF₂ как буферного реагента. В качестве индикатора применяли *o*-дианизидин. При определении 0,980; 0,940 и 0,940 мг Au найдено соответственно 0,974; 0,939 и 0,936 мг Au.

При анализе мочи [1078] золото концентрируют соосаждением с теллуром при восстановлении посредством SO₂. Метод применен для определения 0,085 — 0,262 мг Au.

Рябчиков и Княжева [512—514] предложили гидрохинон как титрант при потенциометрическом определении золота.

Титруют в нагретом до 60—70° С растворе в токе CO₂, перед титрованием вводят 5 мл HCl (1 : 4) на 200 мл раствора. При определении 0,1891 г Au найдено $0,1890 \pm 0,0003$ г Au.

Реагент применен для определения Au в шлиховом золоте [514]. Рекомендуют титровать растворы при pH 2—7. В этом случае не мешают NaCl, PO₄³⁻ и NO₃⁻. Метод использован для определения золота в фармацевтических препаратах [910] и в моче [911]. Показано [1398, 1400], что потенциометрически можно определять даже 40 мкг Au(III) в объеме 20 мл, используя 0,0001M раствор реагента. Титруют растворы с pH ~ 6 при 80° С. Ошибка определения 0,03926—1,963 мг Au составляет $\pm 1 \%$. Не мешают большие количества Cu, Ni, Co, Pb, сравнимые количества Pt(IV), Rh(III), Ir(IV). Мешает Pd(IV), восстанавливающийся

в аналогичных условиях. Определялось 0,9815 мг Au(III) в присутствии 112 мг Fe(III), замаскированного введением NaF, 50 мг Pb, 30 мг Cu, по 60 мг Co и Ni, по 1 мг Rh(III), Ir(IV), 0,3 мг Pt(IV).

В методе [888] определению 130—147 мг Au не мешают 500 мг Cu, 200 мг Ag, 100 мг Pt(IV). Оптимальные условия титрования: объем раствора 25 мл, температура 10—30° С, рН 2—5. Для титрования применяют 0,01 N раствор гидрохинона; Au(III) переводят в Na [AuCl₄]; скачок потенциала в конечной точке около 100 мв. Для определения золота берут навеску сплава, содержащую около 140 мг Au. Ошибка определения ≤ 0,08% при анализе сплавов, содержащих 33,3—91,6% Au.

Пшеницын и сотр. [472] определяли 5,0—10,0 мг Au в присутствии 20,8—30,2 мг Pd и 10,6—29,7 мг Pt. Вначале определяют золото титрованием гидрохиноном в 0,6 N H₂SO₄ или аскорбиновой кислотой в 0,10—0,13 N H₂SO₄, затем в том же растворе при кислотности 0,15—0,3 N H₂SO₄ определяют Pd титрованием раствором КJ; во второй аликвотной части раствора определяют сумму Pt + Au титрованием в 0,1—0,5 N HCl (H₂SO₄) раствором Cu₂Cl₂. Количество платины находят по разности.

Гидрохинон применяли [18] для потенциметрического определения золота в сплавах, содержащих 9,5% Au, 87,4% Ag, 0,04% Pt, 0,14% Pd, 2,36% Cu, 0,015% Se, 0,17% Te. Мешают Pt и Pd, которые отделяют обработкой сплава раствором HNO₃ (*d* 1,2—1,4); при этом отделяется также Ag.

Гидрохиноном титруют Au(III) амперометрически на фоне 2N H₂SO₄ при потенциале 1,0 в (отн. н.к.э.) и 60° С. Метод позволяет определять 1,6—7,8 мг Au с ошибкой 1—10% в присутствии Se, Te, Pd в рудах и шлаках [493]. Рейшахрит и Сухобокова [494, 495] определяли 30—90 мг/л Au титрованием гидрохиноном, метолом, *n*-аминофенолом и *n*-фенилендиамином. Титруют в среде 2 N H₂SO₄ при 50° С при потенциале электрода 1,0 в (отн. н.к.э.) по току окисления реагента. Метод применен для определения 8,7—89,0 мг Au (*n*-аминофенол), 3,7—19,5 мг Au (гидрохинон), 2,8—80,4 мг Au (метол), 12,0—67,6 мг Au (*n*-фенилендиамин). Не мешают Se(IV) (1,0—9,0 мг), Te (IV) (1,2—14,4 мг), Pd(II) (1,2—7,2 мг), Rh(III) (1,4—7,0 мг), Ru(VI) (1,0—3,0 мг), Ir (10,0—40,0 мг). Метод применен для определения Au в рудах и шлаках.

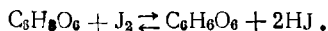
Определение при помощи аскорбиновой кислоты

Золото можно титровать аскорбиновой кислотой до исчезновения окраски ионов AuBr₂⁻; метод позволяет определять 3—12 мг Au с ошибкой ±3% в присутствии ≤ 200 мг Cd, Pb, As, Al, Zn, Ca, Ba и щелочных металлов; ≤ 50 мг Ag, Hg(II) (в этом случае увеличивают в 3—5 раз концентрацию KBr).

К 5—20 мл $\sim 0,003 M$ анализируемого раствора, содержащего 0,1—0,3 M HCl , прибавляют 5 мл 10%-ного раствора KBr , разбавляют водой до объема 40 мл (pH 1,0—1,5) и титруют при комнатной температуре 0,01 N раствором аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора. В присутствии Pt , Cu , Co , Ni , Cr , Fe и окислителей $Au(III)$ вначале экстрагируют этилацетатом из раствора 0,05—0,1 M HCl , затем титруют в среде органического растворителя, добавив KBr .

В этом случае определению 7 мг Au не мешают (в мг): $Pt(IV)$, Ag (30); Cu , $Se(IV)$, $Te(IV)$, Pb (50).

При титровании раствором аскорбиновой кислоты в качестве индикатора можно применять 1%-ный водный раствор вариаминового синего. Окисленные формы индикатора окрашены в синий или красный цвета, восстановленная форма бесцветна. Наиболее резко изменяется окраска при титровании в кислой среде [934]. На 100 мл титруемого раствора достаточно 0,1—0,2 мл раствора индикатора. Избыток аскорбиновой кислоты титруют стандартным раствором иода [1422]:



При непрямом определении 0,0653—0,1403 г Au максимальное отклонение 0,0002 г [1422].

Золото титруют [470] потенциметрически аскорбиновой кислотой. Оптимальная кислотность 0,02—0,13 N HCl или H_2SO_4 , температура раствора 60—70° C , титруют в атмосфере CO_2 с золотым индикаторным электродом. Аскорбиновую кислоту готовят растворением навески кристаллического препарата в 0,02 M HCl , раствор устойчив 3 суток даже при хранении на воздухе. Метод позволяет определять 0,002—0,0495 г Au с ошибкой $\leq 2\%$. Определению 5 мг Au не мешают 24,2 мг Pd и 10,6 мг Pt .

Эрдеи и Ради [938] титровали $Au(III)$ аскорбиновой кислотой при pH 1—3 и 50—60° C . При температуре $> 80^\circ C$ получаются заниженные результаты. Не мешают $Hg(II)$, Cu , $Fe(III)$ (в присутствии H_3PO_4), 150-кратные количества NO_3^- , ≤ 1 г-ион/л Cl^- ; мешают ионы со стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $> +1,39$ в [Pt(IV), Br^- , SCN^- и CN^-]. Ошибка определения золота в 0,001—0,01 N растворах $\pm 1\%$. При титровании в среде ледяной уксусной кислоты [937] вид кривой титрования похож на кривую титрования в водных растворах, если перед титрованием в безводной уксусной кислоте ввести безводный CH_3COONa . В точке эквивалентности наблюдается отчетливый скачок потенциала. Аналогично золоту ведут себя другие окислители.

Разработан [1485] амперометрический метод определения золота аскорбиновой кислотой на фоне 0,1—0,05 M HCl с использованием двух поляризованных электродов при 100 мв. Ошибка определения $3,2 \cdot 10^{-6}$ — $1,3 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Au $\leq 2\%$. Удовлетворительные результаты получены при титровании избытка аскорбиновой кислоты раствором иода. Сингх и Бхатнагар [1402]

титровали Au(III) и Hg(II) аскорбиновой кислотой на фоне 6 M CH_3COOH , используя также два поляризованных электрода (140 мв). Вначале восстанавливается Au(III), затем Hg(II).

Экстракционное титрование дитизоном

Дитизон — один из самых чувствительных реагентов для титриметрического определения золота. Как правило, определению предшествует выделение золота. В качестве растворителя при экстракции дитизоната золота используют CCl_4 или CHCl_3 . Титриметрическому определению золота в растворах HCl раствором дитизона в CCl_4 не мешает Pt(IV) и Ag (в присутствии NaBr). Палладий отделяют экстракцией хлороформом в форме диметилглиоксимата. При определении 0,017; 0,022 и 0,030 мг Au найдено соответственно 0,016; 0,021 и 0,032 мг Au [1538]. Экстракционное титрование раствором дитизона в CCl_4 примерено [939] для определения золота в электролитных шламах, пиритах, силикатном кирпиче, золотом электролите, сплавах золота с серебром и медью.

Селективность титрования золота раствором дитизона в CHCl_3 повышается при титровании в среде 0,3—1,0 N H_2SO_4 . На результаты определения заметно влияет присутствие HCl. Определению 10 мг Au не мешают 5 мг Pt, по 50 мг Cu, Hg, по 100 мг Ag, Co, Ni, Mn, Fe, Sn, Zn, Pb и Cd. Метод применяют для определения золота в фармацевтических препаратах и рудах [1469].

Пахомова и Высоцкая [402] титровали раствором дитизона в CHCl_3 золото, содержащееся в рудах, породах, почвах, гумусовых веществах, золе растений и животных, в водах. Чувствительность 0,2—0,3 мкг Au, ошибка $\leq 20\%$.

При определении $5 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}\%$ Au в кварцевых и сульфидных рудах для повышения селективности метода золото вначале извлекают из руды пробирной плавкой, плав растворяют, золото окисляют бромом, избыток которого восстанавливают гидроксиламином. Золото экстрагируют в виде дитизоната четыреххлористым углеродом, дитизонат разрушают упариванием экстракта досуха и обработкой остатка смесью HCl + HNO_3 . Затем золото определяют экстракционным титрованием дитизоном в среде 0,5 M HCl.

Дитизон применен также для определения золота в рудах [610, 1393], в цианидных производственных растворах [1114], для определения 1—4 мкг Au [137], $5 \cdot 10^{-5}\%$ Au в висмуте [534], 0,57—10,72 г/т Au в серебряном корольке [20], 5—100 мкг Au в биологических материалах и пищевых продуктах [907].

ДРУГИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Описан метод потенциометрического титрования 0,25—6,0 мг Au(III) при помощи гидразида изоникотиновой кислоты $\text{H}_4\text{C}_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ в разбавленных растворах HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 (рН 0—4). Ошибка $\pm 0,36\%$ [1499].

Антипириин и диметиламиноантипириин (пирамидон) позволяют амперометрически титровать $1,5 \cdot 10^{-5}$ — $1,7 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Au(III) при pH 2—5,25 на фоне 1 M KBr при потенциале +0,4 в (отн. м.и.э.) по току окисления реагентов [334]. Компоненты взаимодействуют в отношении 1 : 1. Не мешают < 1 г-ион/л NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl⁻, 30-кратные количества Pd(II) и 60-кратные количества Pt(IV). При определении 30—1000 мкг Au в 10 мл раствора ошибка $\leq 4\%$.

Вешева и соавт. [87] показали возможность амперометрического определения золота при помощи бензидина. В качестве электрода можно использовать платиновый или графитовый, но большая точность достигнута в последнем случае. Титруют на фоне HCl + KCl (pH \sim 3) при потенциале +1,0 в (отн. н.к.э.) по току окисления реагента. Определению 0,15—21,90 мг Au с ошибкой 5—8% не мешают примеси Fe(III), Pt(IV), Se(IV), Ni, Cu. Мешает Pd(II).

Дешмух с соавт. [906] титровали 0,1—0,2 мг Au в объеме 25—30 мл раствором тиомочевины при -0,1 в (отн. н.к.э.) при pH 4,5 с использованием платинового вращающегося электрода. Шумская и Усатенко [689] разработали амперометрический метод определения 0,081—3,122 мг Au при помощи тиомочевины. Титрование выполняют на фоне 0,001—4,0 N H₂SO₄ или 0,001—2,0 M HNO₃. Молярное отношение Au: тиомочевина равно 1 : 3. Мешает $\geq 0,1$ г-ион/л Cl⁻.

Фенилтиомочевина и 1,1-диметил-3-*n*-хлорбензолсульфонил-тиомочевина непригодны для амперометрического титрования золота, так как образуют соединения непостоянного состава. Золото титровали [405, 542] на фоне 0,1—1 M HCl по его току окисления при потенциалах 0,1—0,4 в или по току окисления тиомочевины при 0,7—0,9 в. Определению не мешают большие количества Cu, Fe, Pb, Ag, Zn, Se. Метод использован для определения золота в различных концентратах: рудных (0,006—0,009%), медных (0,001—0,005%), свинцовых (0,0002—0,001%), цинковых (0,0001—0,0002%), в сульфидной руде ($8 \cdot 10^{-5}\%$), в черновой меди (0,009%).

Разработан амперометрический метод титрования золота при pH 3,7—7,0 раствором диэтилдитиокарбамината натрия при потенциале 0,8 в (отн. н.к.э.) на фоне KCl. Метод позволяет определять 0,2—2 мг Au в 50 мл раствора; необходимо пользоваться эмпирическим титром реагента. Свинец, образующий менее прочный, чем золото, диэтилдитиокарбаминат и более прочный, чем диэтилдитиокарбаминаты других ионов, использован в качестве индикатора. В этом случае расход титранта строго эквивалентен соотношению Au: ДДТК = 1 : 2, точка эквивалентности более четка. Можно определить 0,4—4 мг Au в 50 мл раствора с ошибкой $< 3\%$. Не мешают Zn, Cd, Fe, Ni, Mn и 2—100-кратные количества Pb [594].

В черновой меди, сплавах золота с индием или свинцом золото можно титровать диэтанолдигиокарбаминатом калия на фоне 0,1 M HCl при 0,7—0,8 в (отн. н.к.э.) с использованием графитового электрода. Реагент позволяет определять золото на фоне от 3M HCl до pH 2. Природа кислоты (HCl, H₂SO₄, HClO₄ или HNO₃) не влияет на положение точки эквивалентности. Определению 0,01—20 мг Au в объеме 50 мл на фоне 1 M HCl не мешают 1000-кратные мольные количества Bi, Pb, Zn, In, Sn(IV), Ni, Co; 500-кратные Fe(III), Cu; 200-кратные Hg(II); 100-кратные Te(IV); 50-кратные As(V); 10-кратные Pt(IV), Sb(V). Мешают Pd и Se [115].

Усатенко и сотр. [610] применили бензилдигиокарбаминат натрия для определения 0,02—2,0 мг Au при +0,7 в (отн. н.к.э.) при pH 0—5 с использованием графитового электрода. Растворы реагента устойчивы 2—3 суток. Метод пригоден для анализа гальванических ванн после разрушения K₄[Fe(CN)₆] и KSCN обработкой смесью HCl + HNO₃ и удаления HNO₃.

Описано амперометрическое определение золота с применением бутил-, бензил- и карбоксиметилдигиокарбаминатов на фоне 0,1—1,0 M HCl при 0,6—0,8 в (отн. н.к.э.). Компоненты взаимодействуют в отношении Au : R = 1 : 2 [611].

Золото титруют [607] раствором меркаптохинолина на фоне 0,5 N H₂SO₄ или HNO₃ при потенциале 0,9 в по току окисления реагента. В этих условиях отношение компонентов Au : R = 1 : 3. При титровании на фоне 1 M HCl образуется соединение с отношением Au : R = 1 : 2. Определению 0,8464 мг Au не мешают 1500-кратные количества Zn, Co, Ni, 700-кратные Al, 500-кратные Pb, 30-кратные Fe(III), 20-кратные Cu, 10-кратные Bi, 9-кратные Pt, 6-кратные Pd, 5-кратные Ag, Cd, Mo; не мешает Rh(III). Мешает Ir(IV). Метод применен для определения 0,6% Au в свинцовом пеке. Можно титровать золото при pH 0,9—1,5, концентрации > 50 мг/мл Cl⁻ и потенциале анода 0,8—1,1 в [552]. Не мешают большие количества щелочных и щелочноземельных элементов, Al, Cr, Ti, Zr, Ni, Co, Rh, Tl, In, Cd, Pb. Мешает Bi. Реагент применен для определения Au в смесях Au + Pd + Mo, Au + Cu + Mo, Au + Pd + Fe + Cu + Mo.

Галоген- и метилпроизводные меркаптохинолина позволяют титровать золото(III) на фонах 0,1—6 N H₂SO₄; 0,1—1 N HNO₃; 0,2—2 N HCl или 2 N CH₃COOH при потенциале электрода 0,7—1,2 в (отн. н.к.э.) по току окисления реагентов до дисульфидов [60].

Наиболее перспективен 5-бром-8-меркаптохинолин [59]. В зависимости от концентраций образуются два соединения: при избытке реагента образуется соединение [Au(C₉H₅BrNS)₃]·2H₂O, при избытке HAuCl₄ — [AuCl(C₉H₅BrNS)₂]. Молярное отношение Au : R также зависит от концентрации золота : при концентрации Au > 75 мг/л оно равно 1 : 2, а при концентрации Au < 40 мг/л составляет 1 : 3. Золото титруют на фоне 0,5—6 N H₂SO₄ или

0,2—1 *N* HCl. Метод позволяет определять 0,008—1,6889 *мг* Au с ошибкой $\leq 5\%$. Определению 0,1680 *мг* Au не мешают 3000-кратные количества щелочных, щелочноземельных элементов, Pb, Co, Ni; 1000-кратные Zn; 50-кратные Rh, равные количества Ir(IV). Мешают Cu и Pt(IV).

Для амперометрического титрования 0,1—80 *мкг* Au в концентратах Сонгина и сотр. [539] рекомендует унитиол. Титруют на фоне 0,5—4 *M* HCl при потенциале +0,8 *в* (отн. н.к.э.). Мешающее влияние Fe(III) устраняют введением NH₄F или (NH₄)HF₂. Мешают > 100-кратные количества Cu; не мешают Pb, Zn, Ag, Bi. При определении 0,2—0,9% Au в присутствии 1,6% Cu, 9—10% Zn, 2,1—2,8% Pb, 7,4—14,6% Fe ошибка равна 2—3%.

Тараян и Погосян [575] титровали Au(III) амперометрически при pH 1 на фоне 0,1 *M* KNO₃ тиосалициловой кислотой без наложения внешней ЭДС, используя графитовый электрод как индикаторный. Отношение Au : R = 1 : 3. Диффузионный ток пропорционален $3 \cdot 10^4 - 6,3 \cdot 10^8$ *г-ион/л* Au. Определению 0,3080 *мг* Au(III) с ошибкой $\pm 0,55\%$ не мешают равные молярные количества Fe(III), 85-кратные Mn(II), 60-кратные Pb, 600-кратные количества Co, Cd, Ni, Al, Zn, Mg, Ca. В присутствии комплексона III не мешают 35-кратные количества Cu. Мешают Ag, Se(IV), Te(IV), Tl(I), Mo(VI). Реагент применен для определения 0,0067—0,0871% Au в рудах. Золото сначала выделяют с Hg₂Cl₂, а затем экстракцией диэтиловым эфиром из растворов 6 *M* HCl.

Раствором бензолсульфонилтиобензамида в 0,01 *M* NaOH титруют 0,009—3 *мг* Au(III) с графитовым электродом при 0,9—1 *в* и pH 3 (ацетатный буферный раствор) по току окисления реагента. Мешают Hg и Ag. Метод применен для анализа индийских сплавов [606]. Для определения 0,05—2 *мг* Au(III) в присутствии Ni, Pb, Co, Zn, Bi, Mn, Cr, As, Al, Fe, Ag, Rh, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ предложено использовать 1-фенил-2,4-дигиобиурет [608]. Титруют на фоне 0,1—1 *N* HCl или H₂SO₄ при потенциале 0,85 *в* (отн. н.к.э.). Мешают Cu, Hg, Pd, большие количества Ir(IV). Описано амперометрическое титрование 0,01—2,0 *мг* Au(III) раствором меркаптобензотиазола [180]. Метод применен для определения золота в кварцевых, сульфидных и окисленных рудах. Титрованием раствором тионалида определяют $4 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-3} *г-ион/л* Au(III) [578].

При помощи тиопиперидона [576] (pH 2—6) можно определять $2 \cdot 10^{-5}$ — $4,2 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л* Au с использованием графитового электрода без наложения ЭДС. При определении 0,051—103,031 *мг* Au ошибка составляет 0,005—2,030 *мг* Au. Определению 0,103 *мг* Au не мешают 72-кратные количества Te, 32-кратные Se, а в присутствии комплексона III — 60-кратные количества Cu.

ГЕТЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Основано на образовании малорастворимых соединений постоянного состава. Точку эквивалентности устанавливают фото-

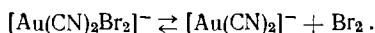
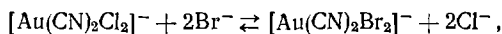
метрически. В качестве реагентов применяют 1,10-фенантролин [805], папаверин [806], диэтилдитиокарбаминат [807], рубеоново-дородную кислоту [808] и нитрон [809].

КОСВЕННЫЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Большая часть методов основана на добавлении избытка реагента, взаимодействующего с ионами золота, и оттитровывании этого избытка каким-либо стандартным раствором.

Метод Саксена [1371] основан на взаимодействии $K_4[Fe(CN)_6]$ с $Au(III)$ в отношении 1 : 1 и титровании избытка $K_4[Fe(CN)_6]$ раствором $Se(SO_4)_2$ в 8 *N* H_2SO_4 в присутствии *N*-фенилантрапиновой кислоты. В конечной точке темно-зеленая окраска раствора изменяется в красно-коричневую. Метод позволяет определять 0,0026—0,04 *г* Au в присутствии любых количеств ионов Pb , Ca , Sr , Ba , Cd , K , Na , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Мешают Ag , $Tl(I)$, Cu , Co , Ni , Zn , F^- и Br^- . Разработан амперометрический метод титрования 0,172—2,57 *мг* Au раствором ферроцианида по току окисления ферроцианида на платиновом аноде при потенциале анода +1,0 *в* (отн. н.к.э.) [403].

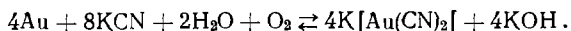
Для анализа хлорцианидных растворов золота используют реакции [776]



Выделившийся бром оттитровывают визуально либо потенциометрически.

Предложен [1127] каталитический метод определения золота, основанный на влиянии золота на каталитическую активность ионов $Fe(III)$ при разложении H_2O_2 . Количество H_2O_2 определяют перманганатометрически.

В основе метода определения золота в золе (рН 7) лежит реакция



Определение заканчивают ацидиметрически. Ошибка $\leq 0,5\%$. Метод применен для определения золей золота в растворах таннина и формальдегида [1297].

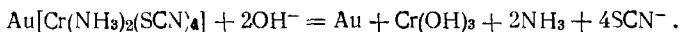
Метод Долежала с соавт. [912, 913] основан на титровании KCN раствором соли никеля в аммиачном растворе в присутствии мурексида после прибавления к анализируемому раствору золота избытка стандартного раствора KCN . При определении 0,16—3,65 *мг* Au ошибка соответственно 5—1%. 1 *мл* 0,1 *N* раствора KCN эквивалентен 4,925 *мг* Au . Определению мешают Cu , Ni , $Hg(II)$, Ag , $Pd(II)$.

Разработан [1116] косвенный комплексонометрический метод определения золота, основанный на количественном вытеснении золотом(III) никеля из его цианидного комплекса $[Ni(CN)_4]^{2-}$,

связывании никеля комплексом и титровании избытка комплексона раствором соли $Mn(II)$ в присутствии эриохрома черного. Не мешают платиновые металлы, за исключением палладия, и элементы, не образующие устойчивых цианидных комплексов. Метод пригоден для определения золота в сплавах, содержащих платину. В присутствии мешающих ионов золото экстрагируют диэтиловым эфиром, экстракт упаривают и определяют в остатке золото.

К раствору прибавляют 2 мл 0,1 М HCl , 10 мл 2,5%-ного раствора $K_2[Ni(CN)_4]$, перемешивают 15—20 сек, прибавляют аммиачно-хлоридный буферный раствор с рН 10 и в избытке 0,01 М раствор комплексона III. Через 15 мин вводят 0,1 г аскорбиновой кислоты, эриохромчерный Т и оттитровывают избыток комплексона III 0,01 М раствором $MnSO_4$ до изменения окраски раствора из фиолетовой в красную, а затем вновь титруют 0,01 М раствором комплексона III до появления синей окраски.

По методу [1201, 1202] золото осаждают при помощи соли Рейнеке, осадок гидролизуют прибавлением $NaOH$ и в растворе определяют ионы SCN^- методом Фольгарда:



При определении 2,50—250 мг Au ошибка $\leq 1\%$.

К анализируемому раствору, содержащему 2,50—250 мг Au , прибавляют насыщенный раствор соли Рейнеке в небольшом избытке. Через 30 мин — 3 час, в зависимости от количества золота, осадок отфильтровывают или центрифугируют, промывают 3 раза небольшими порциями воды, прибавляют 2 М $NaOH$ и нагревают 20 мин при температуре кипения. Осадок отфильтровывают и определяют в нем количество SCN^- методом Фольгарда. 1 мл 0,1 N раствора $AgNO_3$ эквивалентен 4,93 мг Au .

Предложен косвенный способ определения $10^{-7} - 10^{-6}$ г-ион/л Au методом пленочной вольтамперометрии с применением тиомочевины, тионалида, 2-меркаптобензотиазола или рубеоноводородной кислоты. Определение ведут на фоне 0,01 М $NaOH$ + 0,1 М KNO_3 . Мешают $Hg(II)$, $Pt(IV)$ и Ag [785].

Титриметрические методы определения золота приведены в монографиях [62, 766, 967], руководстве [128] и в обзорах [760, 763, 1039, 1311, 1498].

Глава 6

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для фотометрического определения золота применяют неорганические и органические реагенты. Последние используют более часто благодаря их явным преимуществам: наряду с высокой чувствительностью, они более селективны, особенно в сочетании с экстракцией или соосаждением.

Все методы фотометрического определения золота можно разделить на 3 типа:

1. Методы, основанные на образовании тонкодисперсных окрашенных золей золота при восстановлении Au(III). Подбором восстановителя удастся повысить селективность. Реагенты достаточно чувствительны при анализе различных объектов, за исключением особо чистых веществ и полупроводников. Недостатком является маленькая устойчивость золей во времени; поэтому необходимо строгое соблюдение условий при выполнении определения. Эти методы в настоящее время используются ограниченно.

2. Методы, основанные на образовании окрашенных продуктов окисления при взаимодействии соединений Au(III) главным образом с органическими реагентами. Методы большей частью мало-селективны, мешают многие анионы, маскирующие золото, и ионы с высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Поэтому методы применяют ограниченно.

3. Методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений золота. В последнее время число таких методов заметно увеличилось. Ряд реагентов обеспечивает высокую чувствительность и селективность определения золота. Такие методы характеризуются экспрессностью, отсутствием потерь золота, так как его определяют сразу же после растворения образца. Число высокоселективных реагентов пока все же сравнительно невелико, поэтому перед определением золото часто отделяют.

Данные о фотометрических методах определения золота см. в работах [62, 128, 466, 757, 761, 967].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Методы, основанные на образовании золей золота

Получение гонкодисперсных устойчивых золей золота изучено детально [825—827]. Исследованы свойства золей, размеры частиц в зависимости от объема раствора, концентрации HAuCl_4 , устойчивость во времени золей с различным размером частиц. Выяснено влияние различных электролитов: KCl , K_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 на устойчивость коллоидных растворов.

При пропускании CO (1 час) через раствор, содержащий 10—100 $\mu\text{г}$ Au(III) в объеме 5 мл с pH 3,8—5,0, получается устойчивый коллоидный раствор золота фиолетового цвета с максимумом поглощения при 530—540 нм . Реакция весьма селективна; мешает Pd(II) , не мешают Pt , Ag , Cu , Sn и ионы других металлов, не восстанавливающихся при действии CO [372].

Хлорид олова(II) в зависимости от кислотности раствора дает золи золота различного цвета: в растворах с невысокой кислотностью золи окрашены в желтый цвет, в сильноокислых — в пурпурный. Хорошо воспроизводимые результаты получают при определении золота в слабокислом растворе; определение также более чувствительно [955]. Возможно определять 0,09—5,55 мг/л Au с ошибкой 4,8—2,3% в растворах 0,002—0,08 M HCl ; концентрация SnCl_2 0,0014—0,14 M . Метод пригоден для определения золота в дианидных растворах, содержащих 0,03—0,124 мг/л Au .

При концентрации 0,02—0,06 M SnCl_2 в среде 1—2 M HCl золи окрашены в красно-коричневый цвет [517], максимум поглощения находится при 500 нм , $\epsilon = 2,8 \cdot 10^3$. Окраска развивается за 5 мин и при 20—30° C устойчива 90 мин . Закон Бера соблюдается при концентрации $\leq 132 \text{ мкг/мл Au}$. Не мешают (в мг): Ti , Zr (1000), Sn(IV) (300), Al (50), Fe , Mg , Mn , Ni , Si (10), Ca , Cu , W , Pb (5), Cr , Co , P (3). Мешают Pd (0,005), Ag (0,01), Pt (0,03), Mo (0,05—0,10), V (1,0). Метод применен для анализа сплава Au—Ti после растворения его в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Реагент пригоден для определения золота в аффинированном серебре [478].

Хирано [1042] определял 0,0005—0,0047 г Au фотометрическим титрованием раствором SnCl_2 при кислотности 0,05 M HCl . Не мешают 5 $\text{г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 1,6 $\text{г Pb(NO}_3)_2$; 1,2 $\text{г Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Бромид олова (II) восстанавливает Au(III) с образованием коллоидных растворов золота сине-серого цвета. Коллоидные растворы стабилизируют желатиной [1291]. Растворы имеют максимум поглощения при 540 нм , $\epsilon = 3,2 \cdot 10^3$. Для растворов соблюдается закон Бера в интервале концентраций 5—50 мкг/мл Au . Оптимальные условия определения: 0,05—0,15 M SnBr_2 , 2 M HCl , концентрация желатины 0,05%. Определению мешают платиновые металлы.

Образование синего золя коллоидного золота при взаимодействии Au(III) с H_2O_2 позволяет определять 0,006—0,50% Au в аффинированной платине после отделения золота от благородных металлов сульфидом ртути [663].

Для определения золота используют Hg_2Cl_2 , однако золь очень неустойчив во времени, поэтому работают методом стандартных серий. Метод позволяет определять [212] $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ % Au из навески 10—50 г. В качестве реагента применяют насыщенный водный раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, нанесенный на фильтровальную бумагу. Метод пригоден для определения золота в рудах после его выделения. По данным [270], интенсивность серой окраски осадка Hg_2Cl_2 пропорциональна концентрации золота в пределах 1,5—40 *мкг/мл* Au. Определению 5 *мкг* Au(III) не мешают 400-кратные количества Cu, Zn, Pb; 600-кратные Cd и 800-кратные Ag. В среде HCl мешают Fe(III), Pd(II), Pt. Чувствительность равна 0,6 *мкг/мл* Au, предельное разбавление 1 : 1,7 · 10⁶. Чувствительность повышается до 0,3 *мкг/мл* Au (предельное разбавление 1 : 3,4 · 10⁶) при использовании свежесажженной Hg_2Cl_2 . Дридианович [921] применяла Hg_2Cl_2 для определения золота в гальванических покрытиях, содержащих большие количества железа и меди.

Для золота известна лишь одна реакция с неорганическим реагентом, основанная на образовании окрашенных продуктов окисления реагента. Это реакция с иодидом калия [1043].

Методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений

Растворы Au(III) в 0,1 M HCl имеют максимум светопоглощения при 311,5 *нм*, $\epsilon = 5,76 \cdot 10^3$. Закон Бера выполняется для 4—30 *мкг/мл* Au. Светопоглощение постоянно в растворах 0,1; 1; 5 M HCl или 0,1; 1 M NaCl в 0,1 M HCl. При pH > 2,5 светопоглощение уменьшается. Наиболее надежные результаты получаются при pH ~ 1 [1500, 1501].

Максимум светопоглощения [1181] растворов AuCl_4^- лежит при 312 *нм* в среде 0,2—2 M HCl, $\epsilon = 5,56 \cdot 10^3$. Характерная желто-оранжевая окраска растворов AuCl_4^- обусловлена светопоглощением при 400 *нм*; при 380 *нм* имеется «плечо», $\epsilon = 484$. Для растворов соблюдается закон Бера при 312 и 380 *нм*.

Для определения золота в промышленных растворах гальванических ванн золочения [746] его восстанавливают действием H_2O_2 , осадок промывают декантацией и растворяют в смеси HCl + HNO_3 , а затем переводят в AuCl_4^- .

Авинур [743] разработал метод определения 0,005—0,1% Au в серебряных и свинцовых сплавах, содержащих Sn, Cr, Fe, Pd, Cd, Pt, Zn, Ni, Mn. Метод основан на избирательном растворении компонентов сплавов в минеральных кислотах или их смесях, на растворении остатка в смеси HCl + HNO_3 и на определении

золота в виде AuCl_4^- . Количество золота в аликвотной части вычисляют по величине оптической плотности при 320 и 350 нм, зная молярные коэффициенты погашения при этих длинах волн.

Чэпмен и Прайс [856] определяли 0,012—0,26% Au в оловяно-свинцовых припоях по окраске ионов AuCl_4^- . Золото отделяют на теллуре с помощью SnCl_2 в присутствии винной кислоты. Тараян и соотр. [568] разработали экстракционно-фотометрический метод определения 0,9—1,5% Au в шламах и кеках, содержащих Se и Te. Экстракт в диэтиловом эфире имеет два максимума светопоглощения: при 225—230 и 315—325 нм, $\epsilon_{320} = 1,5 \cdot 10^4$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 0,8—320 мг/мл Au.

0,5—1,0 г образца обрабатывают 30—40 мл HCl (2 : 1) и 1—2 мл конц. HNO_3 , кипятят 5—10 мин, охлаждают и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой до объема 150 мл, нагревают до 60° С, вводят 15 мл 10%-ного раствора $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ и оставляют на 15—20 мин. Осадок элементарного золота и селена отфильтровывают, промывают 3—4 раза водой, растворяют в 30 мл конц. HCl с добавлением 5—6 капель конц. HNO_3 и разбавляют водой до объема 50 мл. Дважды экстрагируют золото(III) диэтиловым эфиром, насыщенным 6 М HCl , порциями по 10 мл, экстракт разбавляют диэтиловым эфиром до объема 25 мл и измеряют его оптическую плотность при 315—320 нм относительно эфира, насыщенного 6 М HCl .

Растворы золота(III) в среде 0,1 М KBr имеют максимум светопоглощения при 254 нм, $\epsilon = 4,26 \cdot 10^4$; закон Бера соблюдается для 0,5—4 мг/мл Au [1500, 1501]. Оптимальная концентрация KBr равна 0,1—1 М. Для получения AuBr_4^- не рекомендуется пользоваться HBr , так как она содержит свободный бром, поглощающий свет вблизи максимума светопоглощения ионов AuBr_4^- .

Растворы AuBr_4^- имеют второй максимум светопоглощения при 380 нм, $\epsilon = 4,8 \cdot 10^3$. Закон Бера соблюдается для 0,25—40 мг/мл Au, оптимальная кислотность pH 2—4. Определению 1 мг Au не мешают по 10 мг Al, As(V), Ca, Co, Cu, Pb, Mg, Mn, Ni, Zn, 10—200 мг Hg(II), 100 мг Te, $5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л CH_3COO^- , $2,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л цитрата, 0,1—1,0 г F^- , 0,1—0,6 г NO_3^- , 0,2—2 г PO_4^{3-} , $0,2—2,4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л фталата, 0,1—0,6 г SO_4^{2-} , $8 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л тартрата. Мешают Cr(III), Fe(III), Pd, Pt(IV), Rh(III). Метод применен для определения золота в сплавах Au—Pt, рудах и концентратах после экстрагирования AuBr_4^{2-} изопропиловым эфиром [1219]. Янковский [1083] определял золото в виде AuBr_4^- в рудах и концентратах после экстрагирования диэтиловым эфиром и упаривания экстракта. Патровский [1295] предложил экстракционно-фотометрический метод определения 0,0012—0,525% Au в различных образцах в форме AuBr_4^- . Метод основан на экстракции бромаурата бутилацетатом из растворов 0,5 М HCl и 0,3—0,5 М KBr и измерении оптической плотности экстракта. Определению 0,4 мг Au не мешают 4 г Fe(III); 0,5 г Cu; 5 мг Tl(III); 5 мг Mo(VI).

5—20 г измельченной пробы, содержащей 0,4—1,2 мг Au, обрабатывают 10—20 мл конц. HCl, 5—15 мл воды и 5 мл конц. HNO₃. Оставляют на холоду на 30 мин, затем быстро нагревают, после чего помещают на водяную баню, не допуская полного выпаривания раствора кислот. К остатку прибавляют 2—5 мл конц. HCl, 1—2 мл насыщенной бромной воды, разбавляют водой и фильтруют. Фильтрат упаривают почти досуха, к остатку прибавляют 5 мл конц. HCl и 2 мл бромной воды, избыток брома удаляют нагреванием. Разбавляют водой до объема 100 мл, вводят по 0,5 г КВг на каждые 10 мл раствора, немного салициловой кислоты для связывания брома и фосфорную кислоту до полного обесцвечивания раствора. Экстрагируют 15 мл бутилацетата. В присутствии очень больших количеств железа экстракт промывают раствором, содержащим в объеме 25 мл 1 мл конц. HCl, 1 г КВг и 0,25 мл конц. H₃PO₄. Экстракт сушат при помощи безводного Na₂SO₄ и измеряют оптическую плотность при 400 нм.

Дешмукх и Татвавади [905] разработали метод определения золота при помощи KSCN(NH₄SCN) в присутствии пиридина и хлорамина Т, повышающих чувствительность до 0,5 мкг/мл Au.

Возможно [875] использование комплекса [Au(CN)₂]⁻ для прямого спектрофотометрического определения золота в электролитах золочения. Растворы [Au(CN)₂]⁻ имеют максимум светопоглощения при 239 нм, закон Бера соблюдается при концентрации 35 мкг/мл Au. Не мешают ≤ 0,8 мг/мл Ni или Co(III). При большем содержании никеля его отделяют на катионите дауэкс-50WX8, в фильтрате определяют золото.

Азид натрия взаимодействует с Au(III) при молярном отношении 1 : 4 [873]. Образующееся соединение растворимо в воде и имеет максимум светопоглощения при 325 нм. Оптимальный интервал рН 4,35—7,0. Закон Бера соблюдается при концентрации 38—125 мкг Au в 25 мл раствора. Соединение растворимо в *n*-бутиловом, изоамиловом спиртах и диизопропиловом эфире; максимум светопоглощения в *n*-бутаноле 330 нм. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 15—53 мкг Au в 10 мл; оптимальная кислотность водной фазы перед экстракцией соответствует рН 2,7—7,1. Водные растворы устойчивы 15 мин, экстракты в *n*-бутиловом спирте — 8 мин.

Фотометрическому и экстракционно-фотометрическому определению 39,4 мкг Au не мешают по 1 мг Те, Hg, Ag, Ir, Pd, Pt, Rh, по 0,1 г-ион/л Cl⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻; экстракционному варианту определения не мешает ≤ 0,1 г-ион/л NO₃⁻. Мешают Ru, Os, CN⁻.

К анализируемому раствору, содержащему 38—127 мкг Au(III), прибавляют 2,5 мл 1 М раствора NaN₃, 12,5 мл фосфатного буферного раствора с рН 6,0 (1 М NaH₂PO₄·H₂O растворяют в 800 мл воды, нейтрализуют 10 М NaOH и разбавляют водой до объема 1 л) и разбавляют водой до объема 25 мл. Измеряют оптическую плотность раствора при 325 нм относительно холостого раствора.

Для определения золота экстракционно-фотометрическим методом при помощи азиды натрия к анализируемому раствору в делительной воронке емкостью 125 мл прибавляют 5 мл фосфатного буферного раствора с рН 6,0, 2 мл 1 М раствора NaN₃ и разбавляют водой до объема 10 мл. Встряхивают 30 сек с 10 мл *n*-бутанола. Затем органический слой встряхивают 30 сек с

10 мл раствора, содержащего 5 мл буферного раствора и 2 мл раствора реагента. Оптическую плотность экстракта измеряют при 330 нм в кювете с $l = 1$ см относительно холостого экстракта

Предложен метод косвенного фотометрического определения золота по реакции разложения ферроцианида калия [1103]. При рН 3,5 в ацетатном буферном растворе (температура 50° С) степень разложения ферроцианида с образованием ионов Fe(II) пропорциональна концентрации Au(III). Выделившиеся ионы Fe(II) определяют фотометрически с помощью *o*-фенантролина. Метод позволяет определять $(1-9) \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Au. Мешают Hg(II) и Pt(IV).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Методы, основанные на образовании золь золота

Определение при помощи аскорбиновой кислоты [686]. На интенсивность окраски сильно влияют кислотность раствора, состав буферного раствора, время стояния суспензии, концентрация реагента и золота. Определение выполняют при рН 3—6. Закон Бера соблюдается при концентрации 10—100 мкг Au(III) в 25 мл раствора.

Определение при помощи ЭДТА [943]. Максимум светопоглощения растворов золь лежит при 520—525 нм и не зависит от концентрации золота. Получаемый золь очень стабилен: на оптическую плотность не влияет центрифугирование со скоростью 20000 об/мин в течение 5 мин; без центрифугирования раствор устойчив около 12 мес. Размер частиц равен примерно 20 нм. Для коллоидных растворов соблюдается закон Бера при концентрации 6—33 ммоль/л Au.

Определение при помощи антраниловой кислоты [1196]. Реагент восстанавливает золото(III) до элементного с образованием коллоидных растворов, имеющих максимумы светопоглощения при 440 и 550 нм; целесообразно работать при первом максимуме. Оптимальный рН 4,1, закон Бера соблюдается при концентрации 2,0—50 мкг/мл Au, окраска развивается за 10 мин. Определению не мешает смесь HCl + HNO₃.

Определение при помощи фенолов [685]. На окраску золь элементного золота, полученных при взаимодействии Au(III) с фенолом, пирокатехином, резорцином, гидрохиноном, пирогаллолом, флороглюцином, 1- и 2-нафтолами, тимолом влияют кислотность среды, состав фона, концентрация реагента.

Описан метод определения золота по интенсивности окраски пятна на бумаге, пропитанной бензидином в этаноле, пирогаллолом, гидрохиноном, формальдегидом в щелочном растворе. Метод позволяет определять 0,1—1 мг/мл Au [878].

Методы, основанные на образовании окрашенных продуктов окисления реагентов

Осадок элементарного золота, образующийся при окислении галловой кислоты ионами Au(III), рекомендуется [1037] отфильтровать перед измерением оптической плотности раствора.

Определение при помощи *n*-аминогиппуровой кислоты [1324]. Растворы соединения окрашены в красно-фиолетовый цвет и имеют максимум светопоглощения при 540 нм. Оптимальная кислотность соответствует рН 3—5 (хлоридно-цитратный буферный раствор), оптическую плотность измеряют через 60 мин после приготовления раствора.

Определение при помощи *o*-аминобензоларсоновой кислоты [668]. Мешают Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Hg(II), Be, Al, Y, La, Pb, Fe(III), Cr(III), Pt(IV). Pd(II), F⁻ и HPO₄²⁻; не мешают Ca и Cd; влияние Pb и Fe(III) устраняют комплексоном III.

Определение при помощи пикраминовой кислоты [1322]. Реагент позволяет определять 0,90—13,40 мкг/мл Au в присутствии больших количеств Zn, Cd; 22-кратных количеств Pt и 105-кратных количеств Cu.

Определение при помощи 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (γ -кислоты) [1072]. Окрашенное соединение образуется в кислой среде, оптимальная кислотность соответствует рН 0,84—2. Растворы имеют несколько максимумов светопоглощения в видимой области: при 428, 465, 496 и 533 нм.

Определение при помощи двунатриевой соли 2-аминонафталин-6,8-дисульфокислоты (*Ж*-кислоты) [1320]. Растворы имеют максимум светопоглощения при 540 нм, закон Бера соблюдается при концентрации 4,5—90 мкг/мл.

Определение при помощи натриевой соли 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (*Н*-кислоты) [1320]. Растворы имеют максимум светопоглощения при 400—420 нм. Закон Бера соблюдается в интервале 1—15 мкг/мл Au, оптимальная кислотность рН 2,7—3,0.

Определение при помощи калиевой соли *n*-бензолсульфозазобензиланилина (бензилоранжа) [1320]. Растворы имеют максимум светопоглощения при 560 нм. Закон Бера соблюдается при концентрации 2,25—45 мкг/мл Au. Не мешают 2-кратные количества Pb(II) и 49-кратные Hg(II).

Определение при помощи толидина. Шрейнер и сотр. [1379] использовали толидин для фотометрического определения золота. Оптимальная кислотность соответствует рН 1 (HCl). Не мешают ионы Pb, Hg(II), Cd, Cu, Sn(IV), Sb(V), Al, Ni, Co, Mn, Zn, Ba, Ca, Sr, Na, K. Fe(III) образует соединение желтого цвета, разрушаемое кислотой (H₃PO₄). Не мешают 35 мкг Pd в 100 мл раствора, при больших количествах его необходимо отделять. Не мешают Ag и Pt; \leq 25 мкг Ir, Rh в 100 мл; мешают Ru и Os. Чувствительность 0,1 мкг/мл Au при толщине слоя 34 мм. В про-

бах с очень малым содержанием золота его концентрируют пробирной плавкой; в этом случае можно определять $5 \cdot 10^{-5}\%$ Au из навески 20 г.

Клабо [871] с помощью *o*-толидина определял 1—5 мкг Au в золотых покрытиях. Анализ выполняется в двух вариантах: фотометрическим измерением оптической плотности растворов при 437 нм и визуальным колориметрическим. Для большей устойчивости растворов реагентов при хранении автор рекомендует готовить их в 19 N H₂SO₄.

Франкел [965] использовал реагент для определения золота методом стандартных серий. В качестве стандарта используют смеси растворов CuSO₄ и K₂Cr₂O₇. При определении 0,003—0,024 мг Au ошибка определения $\leq 0,0011$ мг Au. Не мешает Ag, мешают Cl₂, HNO₂, Fe(III), Ru, VO₃⁻, WO₄²⁻, Os(IV). Метод применен для определения золота в цианидных остатках и бедных растворах.

Пью и Таккер [1335] использовали *o*-толидин для определения золота в цианидных растворах. Золото выделяют порошком цинка, затем осадок растворяют в смеси HCl + HNO₃ и после удаления HNO₃ определяют фотометрически при 440 нм. Не мешают Al, Co, Ca, K, Na, Hg, Cu, Ni, Pt; мешают Cl₂, HNO₂, Fe(III).

Определение при помощи N,N'-диметил-*o*-толидина (тетрона). Метилированный аналог *o*-толидина — тетрон — более перспективен, так как он более чувствителен и селективен по сравнению с *o*-толидином.

При определении золота в медных ($9 \cdot 10^{-4}\%$), железных ($2,8 \cdot 10^{-4}\%$), свинцовых ($9 \cdot 10^{-5}\%$) и смешанных ($5,6 \cdot 10^{-3}\%$) концентратах его вначале соосаждают с теллуром, затем экстрагируют эфиром из 3 M HBr и определяют при помощи тетрона [893]. Реагент применен для определения $(2-8) \cdot 10^{-4}\%$ Au в анодной меди и концентратах [178].

Для определения золота в пирите, концентратах меди и свинца [1100] 0,5—2,0 г образца в фарфоровом тигле прокалывают в муфельной печи при 700° C в течение 40 мин для удаления флотирующего агента и окисления сульфидов. Охлаждают, прибавляют 10—15 мл свежеприготовленной смеси HCl + HNO₃, оставляют на 1—2 час, затем нагревают на песчаной бане для разложения образца. Упаривают почти досуха, прибавляют 5 мл конц. HCl и повторяют упаривание сначала на песчаной, а затем на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 30 мл 1 M HCl, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50—100 мл и разбавляют до метки той же кислотой.

Из отстоявшегося раствора отбирают 10—20 мл в делительную воронку и экстрагируют дважды по 10 мл смесью метилэтилкетона (т. кип. 77—78,5° C) и хлороформа (1 : 1). В другой делительной воронке промывают объединенные экстракты 1 M HCl, переносят в фарфоровый тигель, выпаривают досуха под инфракрасной лампой и нагревают в муфельной печи при 700° C для разрушения органических веществ.

Сухой остаток смачивают в тигле, накрытом часовым стеклом, 10—15 каплями смеси HCl + HNO₃, нагревают 15 мин и упаривают почти досуха. Прибавляют 4—5 капель HCl и вновь упаривают почти досуха. Затем вводят 1 мл 0,1%-ного раствора тетрона, выдерживают 10 мин для развития окраски, разбавляют водой до объема 10 мл и измеряют оптическую плотность при 480 нм.

Калибровочный график строят в интервале 2—10 мкг Au.

Определение при помощи солянокислого хлорпроиазина [1157]. Реагент образует с Au(III) окрашенное в красный цвет соединение, растворимое в воде. Максимум светопоглощения лежит при 530 нм. Оптимальные условия: 20%-ная H_3PO_4 , 5 мг/мл реагента; растворы устойчивы 3 час. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,5—8,0 мг/мл Au. Не мешают Na, Mg, K, Ca, Cu, Ag, Fe, Hg, Co, Ni, Cd, Zn, Pb, As, Al, Mn, Cr, UO_2^{2+} . Мешают Ce(IV), $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , VO_3^- , Pd(II), Pt(IV), Sn(II), Ti(III), SO_3^{2-} , аскорбиновая кислота и этилендиаминтетраацетат.

К анализируемому раствору, содержащему 15—200 мг Au(III), в мерной колбе емкостью 25 мл прибавляют 10 мл 50%-ной (по объему) H_3PO_4 и 3 мл раствора реагента с концентрацией 50 мг/мл. Раствор разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность относительно воды при толщине слоя 1 см.

Определение при помощи 1-нафтиламина [401]. Метод позволяет определять 1 мг Au с ошибкой $\pm 2\%$. Не мешают 0,1%-ные растворы $CuCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ и 1%-ный раствор $FeCl_3$. Мешают Pd(II) и большие количества NaCl.

Определение при помощи хлоргидрата 4-метокси-4'-4-аминодифениламина (вариаминового синего). Ионы Au(III) окисляют вариаминовый синий с образованием продукта синего цвета с максимумом светопоглощения при 580 нм. Оптимальная кислотность соответствует pH 3. Реагент рекомендован для определения золота в покрытиях на вольфрамовой основе [633].

Навеску вольфрамовой проволоки (~1,00 мг) помещают в стаканчик емкостью 25 мл и обрабатывают 2 мл смеси HCl + HNO_3 (3 : 1) при нагревании в течение 2 мин. К горячему раствору прибавляют 1 мл конц. HCl, 3 мл дистиллированной воды и упаривают до появления желтой окраски раствора. Вместе с нерастворившимся остатком раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и нейтрализуют 20%-ным NaOH по бумаге конго. В случае появления на стенках колбы осадка вольфрамовой кислоты его растворяют в минимальном количестве 20%-ного NaOH. После нейтрализации к раствору прибавляют 0,2 мл 0,5%-ного водного раствора гуммиарабика, 1 мл 0,2%-ного водного раствора реагента (готовят в день применения) и разбавляют до метки ацетатным буферным раствором с pH 3. Измеряют оптическую плотность раствора при 570—580 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. Калибровочный график строят аналогично в интервале концентраций 20—80 мг Au в 25 мл раствора.

Определение при помощи о-фенилендиамина [975]. Метод основан на образовании продукта окисления о-фенилендиамина, окрашенного в красный цвет. Окраска развивается за 10—12 мин и устойчива 1 час. Оптимальная кислотность соответствует pH 1—1,2. Растворы имеют максимум светопоглощения при 500 нм. Закон Бера соблюдается при концентрации 1—20 мг/мл Au. Не мешают Ca, Mg, Mn, Al, Co, Ni, Pb, Ag, Cl, As(III), Bi, NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , ЭДТА, цитрат и тартрат. Fe(III) маскируют фторидом, Cu(II) — комплексом III. Мешают Cr(III) и Hg(II).

При определении золота бензидином [194] оптимальная кислотность соответствует pH ~ 3 (ацетатный буферный раствор),

окраска развивается в течение 20 мин и далее устойчива. Чувствительность метода 1 мкг/мл Au, ошибка ~ 1,5%.

Блок и Буханан [803] определяли золото в плазме крови и моче при помощи *o*-дианизидина. Органические вещества удаляют обработкой H_2SO_4 и H_2O_2 , золото окисляют смесью $HCl + HNO_3$ и после удаления HNO_3 определяют в слабокислой среде (бифторидный буферный раствор). Метод позволяет определять 5—300 мкг Au в моче и 5—30 мкг Au в плазме крови.

Методы, основанные на образовании окрашенных комплексных соединений

Определение при помощи *n*-диметиламинобензилиденроданина. Реагент применяют в аналитической химии золота, однако селективность его мала и, как правило, золото необходимо выделять. Сендэл [1369] для этих целей соосаждал золото с теллуром действием $SnCl_2$; после растворения элементарных Au и Te золото можно сразу же определять, так как теллур не взаимодействует с реагентом. Использование реагента для фотометрического определения ионов обсудили Банерджи и Де [747]. По данным Хара [1018], определению золота не мешают $< 150 \text{ мкг Cu}$, $< 300 \text{ мкг Fe(III)}$ (в присутствии H_3PO_4) и $< 200 \text{ мкг Ag}$ (в присутствии $NaCl$).

Реагент применен для определения золота в цельной крови, сыворотке, печени, тканях, моче [1270], биологических материалах [1369], почвах, минералах, водах, латеритах и латеритовых глинах [1215]. Хвастовска и соавт. [870] определяли 0,012—0,036% Au в сплавах серебра после выделения золота на графите. Не мешают примеси Ni, Co, Mn, Sb, Sn. Серебро отделяют осаждением в форме $AgCl$.

При определении золота в меди его отделяют различными способами. Хирано и соавт. [641] соосаждали золото с теллуром, Мицуике [1239] определял $10^{-7}\%$ Au в электролитической меди и 0,01—0,5% Au в черновой меди, выделяя золото ртутью из аммиачного раствора. При определении $5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ Au в черновой меди последнюю отделяют от золота на анионите амберлит IRA-400, сорбирующем золото. Определению 6 мкг Au не мешают по 1 мкг Cu, Fe, Hg; 100 мкг Ag; по 50 мкг Sb, Bi, Cd, Pt, Zn; 5 мкг Pd в объеме 10 мл; эти элементы не сорбируются анионитом в рекомендованных условиях.

Тиле [1463] определял $\leq 10^{-3}\%$ Au в минералах. Для повышения селективности определения золото экстрагируют дитизоном в хлороформе при pH 1,5, затем дитизонат разрушают и определяют золото фотометрически. Соединение золота с реагентом растворяется в 20%-ном диоксиде, максимум оптической плотности лежит при 560 нм. Молярное отношение компонентов Au : R = 1 : 2; $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$. Закон Бера соблюдается при концентрации 1,5—15 мкг/мл Au [1290].

Золото можно определять экстракционно-фотометрически [879]. Соединение с реагентом экстрагируется рядом неводных растворителей: CCl_4 , CHCl_3 , изоамиловым спиртом, диэтиловым эфиром, смесью бензол — хлороформ (1 : 3), изоамилацетатом. Наилучший экстрагент — изоамилацетат. Максимум светопоглощения экстрактов лежит при 510—515 нм , молярное отношение компонентов 1 : 1; закон Бера соблюдается при содержании золота в пределах 4—14 мкг . Оптимальные условия определения: кислотность водной фазы 0,06—0,12 M HCl , концентрация реагента 1 мл 0,004%-ного раствора на 30 мкг Au(III) , время экстрагирования 10—15 мин . Ошибка $\pm 2\%$.

Определение при помощи дитизона. Применение реагента для определения золота подробно описано в монографии Иванчева [225]. Бензольный экстракт дитизоната золота имеет максимум светопоглощения при 450 нм ; $\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$. Комплекс количественно экстрагируется из растворов в 6—14 N H_2SO_4 [235]. При определении $(2-5) \cdot 10^{-6}\%$ Au в серебре высокой чистоты [1212] золото соосаждают с La(OH)_3 при pH 8,5. Сопутствующие элементы (Pb , Bi) и избыток дитизона реэкстрагируют раствором $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с pH 9,5. Сопоставление дитизона и ди- β -нафтилтиокарбазона как реагентов для определения золота в природной воде сделано Ломбарди [1188].

Экстракционно-фотометрическое определение при помощи диэтилдитиокарбамината [269]. При взаимодействии Au(III) с ДДТК образуется осадок желто-коричневого цвета, экстрагирующийся при pH 8,5—9,5 ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) трибутилфосфатом. Соединение образуется в течение 10 мин , оптическая плотность максимальна при 420 нм , $\epsilon = 6,93 \cdot 10^3$. Оптическую плотность измеряют через 15 мин после экстракции. Закон Бера соблюдается при концентрации 4—970 мкг Au в 10 мл экстрагента; ошибка $\pm 3\%$.

Определение при помощи диэтанолдитиокарбамината [593]. Соединение Au(I) имеет два максимума светопоглощения — при 275 и 315 нм , $\epsilon = 4,1 \cdot 10^4$ (275 нм) и $4,0 \cdot 10^4$ (315 нм). Реагент максимально поглощает при 260 и 290 нм ; при 315 нм реагент практически не поглощает. Компоненты взаимодействуют в молярном отношении 1 : 3. Оптическая плотность растворов постоянна при кислотности водной фазы, соответствующей pH 5—7 и от pH 3 до 1,0 M HCl . Закон Бера соблюдается при концентрации 0,01—0,1 мг Au в 25 мл раствора. В среде 1 M HCl не мешают In , Zn , Cd , Ge , Ga , 100-кратные количества Pb , 50-кратные Ni , 10-кратные As(V) ; равные количества Hg и Cu . Мешают Tl(III) , Sb(V) , Co , Se(IV) , Te(IV) , Pd . Метод применен для определения 2,78% Au в индиевых сплавах и в гальванических ваннах.

Определение в индиевых сплавах. 0,1 г сплава, содержащего 1—3% Au , растворяют при слабом нагревании в 10 мл HCl (d 1,19), прибавляют 1 мл HNO_3 (d 1,4) и кипятят до полного растворения навески. Раствор разбавляют водой в мерной колбе емкостью 250 мл . К аликвотной

части раствора (5,0 мл) прибавляют 0,5—1,0 мл 0,01 М раствора реагента, разбавляют водой до объема 25 мл и измеряют оптическую плотность при 315 нм.

Определение в гальванических ваннах. 5—10 мл раствора обрабатывают при слабом нагревании 40 мл HCl (*d* 1,19) и 20 мл HNO₃ (*d* 1,4), выпаривают до сиропообразной консистенции, добавляют 20 мл HCl (*d* 1,19) и снова выпаривают. Обработку HCl и выпаривание повторяют дважды. Остаток переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой. К 5,0 мл раствора прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5, 10 мл насыщенного раствора NaF, 0,5—1,0 мл 0,01 М раствора реагента и разбавляют водой до объема 25 мл. Измеряют оптическую плотность раствора при 315 нм.

Определение при помощи пиридин-2-альдоксима [976]. Комплекс желтого цвета образуется через 90 мин после перемешивания растворов компонентов. Максимумы поглощения лежат при 350 и 420 нм, оптимальная кислотность соответствует рН 2—4, молярное отношение компонентов равно 1 : 2. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,3—13 мкг/мл Au.

В мерную колбу емкостью 10 мл вводят слабокислый анализируемый раствор, содержащий не более 130 мкг Au(III), прибавляют 2—3 капли 80%-ной CH₃COOH, разбавляют водой, вводят 10 капель 0,1 М раствора реагента в 35%-ном этаноле (2,44 г в 200 мл раствора) и помещают на нагретую до 40—45°С водяную баню. Оптическую плотность измеряют через 1,5—2 час при 420 нм.

Не мешают по 330 мкг Mn(II), Hg(II), Pb, Zr, Ag, 270 мкг Al, 100 мкг Mo(VI), 130 мкг Ce(IV), 200 мкг Ca, по 100 мкг Se(IV), Ba, Mg, Zn, Cd; мешают Cu, Fe(II), Cr(VI), меньше мешают Ni, V(V).

Определение при помощи фенил-2-пиридилкетоксима. Реагент образует с Au(III) в слабокислой среде комплекс желтого цвета, имеющий максимум поглощения при 420 нм, $\epsilon = 1,31 \cdot 10^4$. Определению 1—12 мкг/мл Au не мешают большие количества NH₄⁺, \leq 20-кратные количества Ni, Zn, Pb, Hg(II), Cd, Mn, Al, Ca, Mg, Sr и Ba, \leq 10-кратные Fe(III), \leq 4-кратные Pt(IV), \leq 2-кратные Mo(VI) и \leq 0,2-кратные Co, Cu. Сильно мешает Pd(II) [614].

Осадок растворяется в хлороформе, окрашивая экстракт в желтый цвет. Максимумы поглощения лежат при 325 и 450 нм, работают при втором максимуме поглощения. Соединение образуется при рН 1,7—9,1; оптимальные условия экстракции: рН водной фазы 3,5—4,5; 25,0—250,0 мг реагента на 200 мкг Au(III). Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 2—16 мкг/мл Au. Определению 200 мкг Au не мешают по 10 мг Ag, NH₄⁺, Cu, Pb, Mn, VO₂⁺, Al, Bi, Fe(III), Ru(IV), Rh(III), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV); Cu, Co и Ni маскируют комплексом III. Мешают Pd(II), Hg(II), Fe(II), Cl⁻, Br⁻, J⁻, C₂O₄²⁻, цитрат и тартрат. Соединение экстрагируют тремя порциями хлороформа по 5 мл, экстракты объединяют, разбавляют до объема 25 мл и измеряют оптическую плотность при 450 нм относительно холостого экстракта [1385].

Определение при помощи 2,2'-дипиридилкетоксима [1052]. Образуется соединение состава 1 : 3 желтого цвета, экстрагирующееся дихлорметаном. Экстракты имеют максимум светопоглощения при 459 нм, $\epsilon = 2,0 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует рН 1,5—4,0; окраска развивается за 10 мин и устойчива 24 час. Закон Бера соблюдается при концентрации 1—10 мкг/мл Au. Определению 90 мкг Au не мешают по 5 мг щелочных и щелочноземельных элементов, V(V), Cr(III), Mn, Zn, Sn(IV), Cd, Pb, Al, Zr, U(VI), Tl(III), Pt(IV), Ru(IV), Re(VII), Rh(III), Ir(IV), NH_4^+ , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , ClO_4^- , Br^- , CH_3COO^- , цитрат, ЭДТА. В присутствии маскирующих веществ не мешают 5 мг Be (маскируют введением 25 мг F^-), 5 мг Ni, Cu (вводят 2 мл 1%-ного раствора ЭДТА), 0,5 мг Fe(III) (вводят 5 мг F^-), 5 мг Bi (маскируют введением 200 мг цитрата); 0,5 мг WO_4^{2-} , 1 мг Hg(II), 3 мг $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 1 мг Ag; мешают Pd и Co.

К анализируемому раствору, содержащему 20—200 мкг Au(III), прибавляют 3 мл насыщенного перхлората калия, разбавляют водой до объема 15 мл, создают рН 2,0—3,5 (HCl, KOH), вводят 2 мл 1%-ного раствора реагента в 95%-ном этаноле, выдерживают 10 мин и затем экстрагируют 3 раза по 5 мл дихлорметана, экстракты собирают в мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую 3 мл метанола, разбавляют до метки дихлорметаном и измеряют оптическую плотность при 459 нм относительно холостого экстракта.

Нефелометрическое определение при помощи ди-2-тенилкетоксима [1054]. Реагент позволяет определять 1,0—4,0 мкг/мл Au(III) с ошибкой $\pm 4\%$. Определению 2,5 мкг/мл Au не мешают по 3 мкг/мл Cu, Pb, Te(IV), F^- , Ir(III), по 4 мкг/мл Mg, по 5 мкг/мл Be, Co, Ni, Zn; по 8 мкг/мл Pt(IV), HPO_4^{2-} ; по 10 мкг/мл Ca, Cr(III), Mn, Cd, CO_3^{2-} , Cl^- , CH_3COO^- , 12 мкг/мл Hg(II), по 15 мкг/мл Re(VII), Tl(I), V(V), комплексона III, цитрата, по 20 мкг/мл Ba, Os(VIII), 22 мкг/мл NH_4^+ , 30 мкг/мл Cr(VI), 60 мкг/мл NO_3^- , 70 мкг/мл SO_4^{2-} , по 100 мкг/мл Na, K, 430 мкг/мл ClO_4^- . Мешают Bi, Fe(III), Ru(III), Pd, Rh(III), Ag, Br^- , J-.

Анализируемый раствор разбавляют водой до концентрации 6 мкг/мл Au и создают рН 3,6—4,2 при помощи 0,01 N KOH или HCl. Аликвотную часть, содержащую 50—200 мкг Au, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до объема 35 мл. При перемешивании вводят 1 мл 0,2%-ного раствора реагента в диоксане, вновь перемешивают и оставляют в темном месте на 6 час. Вводят 8 мл 1%-ной желатины для стабилизации, разбавляют до метки водой и 50 раз перемешивают содержимое колбы с интервалом 4 мин. В аналогичных условиях готовят холостой раствор и стандартную серию в интервале концентраций 1,0—4,0 мкг/мл Au.

Определение при помощи 4,4-бис-(диметиламино)тиобснзофенона [869]. Соединение растворимо в этаноле, бутаноле, изобутиловом спирте и гексаноле. Наибольшая чувствительность достигается при экстрагировании комплекса бутанолом: экстракты устойчивы на свету. Максимум светопоглощения лежит при 540 нм, закон Бера соблюдается для 1—50 мкг Au, ошибка $\pm 1,5$ мкг. Мешают Hg, Ag и Pd.

Определение при помощи 2-оксиметил-6-(2'-оксиметил-5'-окси-4'-пирон-6')-пиранил-[3,2- δ]-пиран-4,8-диона (реактива Вуда) [1522]. Реагент позволяет определять 40—220 *мкмоль* Au(III) по окраске винно-красного комплекса после отделения золота от Ru(III), Pt(IV), Rh(III), Os(VIII), Pd(IV), U(VI), $C_2O_4^{2-}$, $\epsilon_{535} = 3000 \pm 100$.

Определение при помощи 2-теноилтрифторацетона [1342]. Реагент образует с Au(III) при pH 1,9—10,0 соединение оранжево-красного цвета, имеющее максимум светопоглощения при 430 *нм* (в ксилоле), $\epsilon_{440} = 542,3$, чувствительность 0,035 *мкг/мл* Au. Оптимальная кислотность водной фазы pH 4,0. Закон Бера соблюдается при концентрации 5,9—10,8 *мкг/мл* Au, окраска устойчива 12 *час*. Не мешают 10-кратные количества Pb, Pd, Pt, Rh, Zn, Ni, Ca, Li, малонат, ацетат, тартрат, SO_3^{2-} , Br^- , SO_4^{2-} , аскорбиновая кислота, 5-кратные количества Cd, Mn, Mg. Сильно мешают Bi, Sn, Hg, Be, Cu, Fe, Cr, Ce, U, AsO_3^{3-} , цитрат, фторид, селенит.

Определение при помощи эквимольной смеси гидразид азоникотиновой кислоты и хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия [1028]. При действии Au(III) на эквимольную смесь 0,2%-ных растворов компонентов образуется формазан, растворимый в воде, *n*-амиловом и этиловом спиртах. Растворы окрашиваются в розовый цвет и имеют максимум светопоглощения при 480 *нм*. Закон Бера соблюдается при концентрации 1—6 *мкг/мл* Au при кислотности водной фазы pH 1,75—2,25. Определению 200 *мкг* Au, не мешают (в % к Au): Hg(I, II), Cu, Pb, Bi(2), Ag(5), Sn(IV)(20), Ni, Co (40), Tl(I), Mn (100), Ba, Sr, Cd (200), Na, K, Ca, Th (400), Mg, Zn, Al (500). Мешают Pt(IV), Ge(IV), JO_3^- , BrO_3^- , Fe(III), Cr(VI), Tl(III), Sn(II).

Определение в виде ионных ассоциатов

Родаминовые красители

Из реагентов данного класса для экстракционно-фотометрического определения золота применяют только родамин С. Ионный ассоциат экстрагируют бензолом. Максимум светопоглощения лежит при 565 *нм*, $\epsilon = 9,7 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы 0,75 *M* HCl, концентрация NH_4Cl равна 1,4 *M*, концентрация родамина составляет 0,01%, время экстрагирования 1 *мин*. Закон Бера соблюдается при концентрации 0—10 *мкг* Au в 10 *мл* бензола. После отделения золота от сопутствующих ионов соосаждением с с теллуrom при действии H_2SO_4 или солянокислого гидразина определению 4,9 *мкг* Au(III) не мешают по 1 *мг* Ag, Pt, Sb(III), Hg(II), Ga, Bi, Mo, W, As(III), Tl(I); по 10 *мг* Cu, Ni, Zn, Sn(II), Pb, P, 51 *мг* Al, 100 *мг* Fe(III). Метод применен для анализа силикатов, содержащих $(7,2—43,5) \cdot 10^{-4}\%$ Au [1284], для определения $(17,6—34,8) \cdot 10^{-4}\%$ Au в свинцовых концентратах, $(3,5—63,3) \cdot$

$\cdot 10^{-4}\%$ Au в медных концентратах и $56,6 \cdot 10^{-4}\%$ Au в комплексном золотом концентрате. Относительная ошибка 10% [179].

Мак-Нулти и Вулард [1195] экстрагировали ионный ассоциат изопропиловым эфиром и оптическую плотность его измеряли при 553 $\mu\text{м}$.

К анализируемому раствору, содержащему не более 30 $\mu\text{кг}$ Au(III), прибавляют 2,5 мл HCl с постоянной температурой кипения ($\sim 5 \text{ M}$), 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl и разбавляют водой до объема 15 мл . Вводят 5 мл 0,04%-ного водного раствора родамина С, переносят в делительную воронку, содержащую 10,0 мл изопропилового эфира, встряхивают 30 сек и измеряют оптическую плотность экстракта.

В присутствии сопутствующих ионов золото отделяют соосаждением с теллуром. По данным [941], определению 20 $\mu\text{кг}$ золота в медных концентратах не мешают 1 мг Fe(III), по 0,5 мг Pb, Ni, Zn, Sn(II), Cd; 0,2 мг Cu; 0,1 мг Ag; 0,005 мг Sb. Мешают Ga и W(VI); Fe(III) маскируют фторидом натрия. При определении 34,9 $\mu\text{кг}$ Au среднее отклонение равно $\pm 2,73 \mu\text{кг}$ Au.

Касиура [1105] применил родамин С для определения золота в металлическом индии. Вначале изоамилацетатом из раствора 7 M HCl экстрагируют хлориды Au, Tl, Fe, Ga, Mo, а затем Fe, Ga и Mo реэкстрагируют. Золото соосаждает с теллуром при действии SnCl_2 . Метод позволяет определять $10^{-5}\%$ Au с чувствительностью $10^{-7}\%$ из навески 10 г .

10 г металлического индия растворяют при нагревании в 25 мл конц. HCl, в конце растворения прибавляют 1—2 капли конц. HNO_3 и выпаривают до кристаллизации солей. К остатку прибавляют 25 мл 7 M HCl и экстрагируют 1 мин тремя порциями по 10 мл изоамилацетата. Объединенные экстракты дважды промывают по 5 мл 7 M HCl, а затем 2 раза по 5 мл 3 M HCl. Экстракт промывают двумя порциями воды по 5 мл . К водной фазе прибавляют в виде раствора 1 мг теллура, нагревают и вводят 0,5 мл 10%-ного SnCl_2 в HCl (1 : 9). Через 0,5 час осадок отделяют, промывают 0,1 M HCl и прокалывают. Остаток растворяют в смеси HCl + HNO_3 , вводят 0,5 мл конц. HCl и выпаривают досуха на водяной бане. Далее золото определяют по методу [1195].

Золото определяли [283] с чувствительностью 0,1 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ в фосфоре, никеле, меди и висмуте особой чистоты, применяя в качестве экстрагента диизопропиловый эфир. Реагент применен [251] для определения $(0,1—50) \cdot 10^{-4}\%$ Au в чистом железе. Не мешают 5-кратные количества Al, As, B, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, P, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W и Zn.

0,1 г металлического железа растворяют в смеси HCl + HNO_3 и экстрагируют золото диэтиловым эфиром из раствора HCl (1 : 6). Экстракт упаривают для удаления эфира, к остатку прибавляют 2,5 мл HCl (1 : 4), 2,5 мл воды, 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 5 мл 0,05%-ного раствора родамина С и экстрагируют ионный ассоциат 1 мин 5 мл изопропилового эфира. Измеряют оптическую плотность экстракта относительно эфира при 555 $\mu\text{м}$.

Чувствительность определения повышается при экстрагировании из растворов 3 M HCl и бутилцеллозольва [228]: в этом случае определению не мешают значительные количества Bi, Fe(III), Hg(II), Sn(IV), небольшие количества Sb и Ga; мешает Tl(III).

Трифенилметановые красители

Определение золота в цианидных растворах при помощи малахитового зеленого [732]. Экстракт в диэтиловом эфире имеет максимум светопоглощения при 600—610 *нм*, оптимальная кислотность водной фазы соответствует рН 4—7,9, однако рекомендуется создавать рН 4 — в этом случае экстракт устойчив более 24 *час*. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 0,13—1,08 *мкг/мл* Au ($l = 2$ *см*) или 0,54—3,20 *мкг/мл* Au ($l = 0,5$ *см*). Ошибка определения ~ 2,13%. Для определения золота в рудах его переводят в $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, а затем экстрагируют изоамиловым спиртом. Достоинством метода является возможность определения золота непосредственно в виде цианидного комплекса, без его разрушения.

В кислом водном или водно-ацетоновом растворах малахитовый зеленый разлагается тем скорее, чем меньше концентрация ацетона. Катияр [1106] рекомендует определять Au (Pb, Sb) с использованием ацетоновых растворов реагента.

Определение золота в присутствии платины при помощи метилового фиолетового [924]. Ионный ассоциат экстрагируют трихлорэтиленом, толуолом, *о*-бромтолуолом, бутилацетатом, изоамилацетатом. Наилучшим экстрагентом является трихлорэтилен. Оптимальные условия определения: рН водной фазы 0,8—1,1, концентрация 1 *г-ион/л* Cl^- , $2 \cdot 10^{-4}$ *М* реагента. Максимум светопоглощения экстрактов лежит при 600 *нм*, $\epsilon = 1,15 \cdot 10^5$. Не мешает Pt, мешает NO_3^- .

Во избежание ошибок, связанных с адсорбцией комплекса, рекомендуется [863] экстрагировать в тефлоновых делительных воронках, а оптическую плотность измерять в кварцевых кюветах, а не из стекла пирекс. Перед перенесением экстракта в кювету или воронку их необходимо споласкивать вначале ацетоном, а затем трихлорэтиленом.

Определение золота в рудах при помощи метилового фиолетового [569]. Метод применяют после выделения суммы Au + Se + Te мышьяком и экстракции золота этилацетатом; в этом случае возможно определение $8 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-3}$ % Au.

Навеску руды, содержащую ≤ 20 *мкг* Au, разлагают смесью HCl + HNO_3 (1 : 5); после прекращения реакции нагревают с 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), охлаждают, прибавляют 25—30 *мл* горячей воды, отфильтровывают, промывая осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют 50 *мл* HCl (d 1,17), 1 *мл* H_3AsO_3 , содержащей 1 *мг* As, 0,1 *г* CuSO_4 , немного фильтробумажной массы и нагревают до 80° С (объем раствора ~100 *мл*).

Небольшими порциями вводят гипофосфит натрия до полного восстановления железа и 1—2 *г* избытка. Раствор кипятят 10 *мин*, оставляют на 3—4 *час* на водяной бане, а затем на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз горячей 3%-ной HCl, 3—4 раза водой и растворяют на фильтре в 5—7 *мл* HNO_3 в присутствии 3—4 капель HCl. Упаривают до влажных солей в присутствии 2—3 капель 20%-ного раствора NaCl и нагревают с HCl (1 : 1) для удаления HNO_3 . Остаток растворяют в 10 *мл* воды, создают рН 1,0 и экстрагируют два раза по 1—2 *мин* этилацетатом порциями 10 и 5 *мл*. К органической фазе прибавляют 5 *мл* трихлорэтилена и встряхивают 3 *мин* с 10 *мл* 10^{-4} *М* водного раствора метилового фиолетового

(рН 1,0). Измеряют светопоглощение экстракта при 575 нм. Калибровочный график строят в интервале концентраций 0—25 мкг Au в 20 мл смеси этилацетат + трихлорэтилен (3 : 1).

Определение при помощи кристаллического фиолетового. Крайильникова и соавторы [274—276] определяли $4 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$ % Au в сульфидных и кварцевых рудах, в отвальных хвостах и шлаках из навески 50 г. Для повышения селективности и чувствительности золото концентрируют пробирной плавкой, а затем веркблей купелируют. В этом случае в Au — Ag-корольке отсутствуют Hg, Tl, Sb. Для стабилизации Au(III) вводят перекись водорода и снижают концентрацию HCl до 0,15 M. Метод применим также для анализа чушкового свинца.

Панчев [480] определял 10^{-4} % Au в горных породах и рудах после отделения золота от спутников цементацией на медном порошке в присутствии комплексона III и лимонной кислоты. Реагент применен [1122] для определения $n \cdot 10^{-6}$ % Au в серпентините и других объектах. Сопутствующие ионы маскируют комплексом III и монометиловым эфиром этиленгликоля. В условиях определения мешает Hg(II), поэтому навеску прокаливают при 550—650° C.

После подготовки образца к анализу к 50 мл анализируемого раствора прибавляют 1 мл 2,5%-ного раствора KJ, по каплям 20%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для восстановления I_2 и избыток 5 капель, 2 мл 5%-ного раствора комплексона III, после перемешивания вводят 5 мл 0,1%-ного раствора реагента в монометиловом эфире этиленгликоля. К раствору прибавляют 5 мл толуола, экстрагируют, органическую фазу фильтруют и измеряют оптическую плотность при 605 нм не позднее, чем через 20 мин после экстрагирования.

При определении 0,5—10 мкг Au ошибка 3—10%.

Горюнова [135, 136] определяла 1—15 мкг/мл Au в цианидных и тиомочевинных растворах. Определению 5,8 мкг/мл не мешают (в мкг/мл): Cu 210, Zn 150, Fe 180. При больших количествах сопутствующих ионов золото соосаждают с теллуром. Тиомочевинные и цианидные растворы разрушают обработкой смесью HCl + HNO_3 .

При рН 3—5 кристаллический фиолетовый взаимодействует с продуктом окисления иодида ионами Au(III), образуя окрашенное соединение с максимумами светопоглощения при 594 и 644 нм [491]. Оптимальный рН 3,9; при 594 нм соблюдается закон Бера при концентрации 0,018—0,080 мкг/мл Au, чувствительность 0,0017 мкг/мл Au. Мешают BrO_3^- , ClO_3^- , JO_3^- , ClO_2^- , JO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , H_2O_2 , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe(III), Cu, V(V), Tl(III), Ce(IV).

К анализируемому раствору, содержащему 0,45—2,0 мкг Au(III) в мерной колбе емкостью 25 мл, прибавляют 1 мл 7 M HCl и 3 мл 0,0482 M KJ, через 3 мин прибавляют 4,9 мл 2 M раствора CH_3COONa и 0,5 мл $4 \cdot 10^{-3}$ M раствора реагента. Растворы разбавляют до метки водой и через 3 мин измеряют оптическую плотность относительно воды при толщине слоя 1 см.

Определение при помощи бриллиантового зеленого. Максимум светопоглощения экстракта соединения с золотом лежит при 650 нм. Закон Бера соблюдается при концентрации 1—20 мкг/мл Au. Оптимальная кислотность водной фазы 0,05—1,0 М HCl. После экстрагирования рекомендуется сразу же разделять фазы для повышения устойчивости экстракта. Реагент растворяют в абсолютном этаноле. Определению 0,5 мкг Au не мешают 0,5 мг Cu, Zn, Cd; 250 мг Mg; по 500 мг Ca, Sr, Ba; 50 мг Al; 0,25 мг Sn; 0,5 мг As; 1,0 мг Sb; 100 мг Mn. При бóльших количествах этих ионов золото соосаждают с теллуром. Реагент применяют для определения $9 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-5}$ % Au в почвах из навески 20—100 г. Золото соосаждают с теллуром [1420]. Реакцию можно выполнить в среде бутилацетата: вначале золото экстрагируют органическим растворителем, а затем к экстракту прибавляют реагент. Метод используют для определения золота в рудах и минералах [342, 343].

Маркова [341] извлекала ассоциат бутилацетатом из 0,1 М HCl. Для устранения мешающего влияния Tl(III), Sb(V), Hg(II), Mo(VI), Pd(II) золото сорбируют активированным углем «карболен». Метод применим для определения $5 \cdot 10^{-6}$ % Au в сульфидных рудах, минералах и других природных материалах из навески 1 г.

Реагент применяют для определения $3 \cdot 10^{-6}$ — $6,3 \cdot 10^{-5}$ % Au в рудах после выделения золота на мышьяке-носителе. При определении $1,7 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % Au в корольках пробирной плавки или 0,0108—0,0712 % Au в минералах применяют дифференциальный метод [342]. При определении золота в очень бедных рудах ($5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ %) чувствительность повышают пробирной плавкой и купелированием [343]. Озерова и Волкова [389] применили реагент для определения $5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ % Au (0,05—1,0 мкг Au) в подземных водах методом стандартных серий. Золото концентрируют сорбцией активированным углем БАУ.

Продукт окисления иодида калия ионами Au(III) образует при pH 3—5 окрашенное соединение с бриллиантовым зеленым [491]. Оптимальная кислотность соответствует pH 3,9, максимумы светопоглощения лежат при 628 и 688 нм. При 628 нм соблюдается закон Бера в интервале концентраций 0,01—0,08 мкг/мл Au; чувствительность 0,0014 мкг/мл Au. Мешают BrO_3^- , ClO_3^- , JO_3^- , ClO_3^- , JO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , H_2O_2 , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe(III), Cu, V(V), Tl(III), Ce(IV).

К анализируемому раствору, содержащему 0,25—2,0 мкг Au(III) в мерной колбе емкостью 25 мл, прибавляют 1 мл 7 М HCl и 3 мл 0,0482 М KJ; через 3 мин прибавляют 4,9 мл 2 М раствора CH_3COONa и 2,0 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М раствора бриллиантового зеленого. Растворы разбавляют до метки водой и через 3 мин измеряют оптическую плотность относительно воды при толщине слоя 1 см.

Антипириновые красители

Из реагентов этого класса в аналитической химии золота используют хромпиразол I (4-диметиламинофенил-4'-метилбензил-аминофенилантпирилкарбинол). Растворы ионного ассоциата в

толуоле имеют максимум светопоглощения при 580 нм. Оптимальные условия определения золота: pH 1,0—2,0, 20—30-кратный по отношению к золоту избыток реагента, $\epsilon = (6,08 \pm 0,07) \cdot 10^4$. Соединение количественно экстрагируется толуолом за 1—2 мин. Экстракты устойчивы несколько часов. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,5—2,5 мкг/мл Au. Реагент применяют для определения 1,6—2,2% Au в сплавах Au—Ag; 0,0110—0,0756% Au в пыли от плавки анодного шлама и 0,0045—0,0070% Au в шлаке от переплавки анодного шлама. Метод позволяет определять золото сразу же после растворения образца, без отделения золота от сопутствующих ионов [222].

Для построения калибровочного графика в градуированные пробирки с припаянными пробками вводят 5—25 мкг Au(III) с интервалом 5 мкг, 3 мл 0,1 М HCl, 2 мл 0,03%-ного раствора реагента в ацетоне и 3 мл хлоридного буферного раствора с pH 2 (HCl + KCl). Смесь перемешивают, вводят пипеткой 10,0 мл толуола, экстрагируют 1 мин, органический слой сливают в сухую центрифужную пробирку, центрифугируют и измеряют оптическую плотность экстракта относительно холостого экстракта при 580 нм.

Определение золота в сплавах Au—Ag. Помимо Au и Ag, сплавы содержали (в %): 1) Pb 1,0; Sb 0,04; Fe 0,3; Te 0,01; As 0,01; Cu 0,1; 2) Pb + Sb + Fe 0,5.

Навеску сплава в стакане емкостью 100 мл обрабатывают 10 мл HNO₃ (1 : 1) при слабом нагревании. После растворения большей части сплава прибавляют 5 мл смеси HCl + HNO₃ и нагревают на водяной бане до полного растворения сплава. Раствор упаривают несколько раз с конц. HCl для удаления NO₃⁻. К охлажденному остатку прибавляют 10 мл 1 М HCl, осадок AgCl промывают декантацией 1 М HCl 6—7 раз, собирая маточный раствор и промывные воды в мерную колбу емкостью 50 мл. К аликвотной части раствора, содержащей 5—25 мкг Au (III), прибавляют все реагенты, указанные при построении калибровочного графика.

Определение золота в пыли от плавки анодного шлама. Метод применен к анализу пыли, содержащей (в %): Pb 36—40; Sb 8,5; Se 3,5; Te 1,1; As 2,9; Zn 1,0; Cu 0,4; S 5,0; SiO₂ 1,0; кроме того, 13090—24938 г/т Au.

1 г пыли в конической колбе емкостью 250 мл растворяют в 10 мл HCl (1 : 1), немного нагревают 5—10 мин, добавляют 10 мл смеси HCl + HNO₃, нагревают на водяной бане, разбавляют водой и декантируют в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавив до метки водой. Отбирают 10,0 мл осветленного раствора в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл H₂SO₄ (1 : 1), упаривают до паров серной кислоты, вводят 0,5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и вновь упаривают до Шаров. К охлажденному остатку прибавляют 20 мл бромной воды, нагревают до 50—60° С до удаления запаха брома, прибавляют 2 мл 1 М HCl, разбавляют водой до ~20 мл и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор разбавляют до метки 0,1 М HCl и в аликвотной части определяют золото, как указано при построении калибровочного графика.

Определение золота в шлаке от переплавки анодного шлама. Метод применен к анализу шлака, содержащего (в %): Sb 20—21; Pb 18—20; Cu 3—4; As 0,7—1,0; Zn 0,09—0,1; Bi 0,06—0,07; Te 0,10—0,15; Se 0,02; Fe 2—3; SiO₂ 15—16; а также Ag 9—10 кг/т.

Около 2 г шлака в конической колбе емкостью 250 мл смачивают 2—3 мл воды, раздробляют навеску, прибавляют 15 мл смеси HCl + HNO₃, 2—3 мл HF и нагревают на водяной или песчаной бане с асбестом. Раствор немного разбавляют водой, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл декантацией, разбавляют до метки водой. Аликвотную часть раствора переносят в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл H₂SO₄ (1 : 1), упаривают до паров, ох-

лаждают, вводят 0,5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и вновь упаривают до паров. После охлаждения прибавляют 20 мл бромной воды, нагревают до 50—60° С до удаления запаха брома, через 1 час вводят 2 мл 1 М HCl , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки 0,1 М HCl . В аликвотной части раствора, содержащей 5—25 мкг Au , определяют золото, как указано при построении калибровочного графика.

Определение 20 мкг $Au(III)$ не мешают 5000-кратные количества Cu . Реагент применен для определения $(2,6—5,3) \cdot 10^{-3}\%$ Au в черновой меди и сразу же после растворения объекта [134].

10 г черновой меди обрабатывают в конической колбе емкостью 500 мл 70—80 мл HNO_3 (1 : 1). После прекращения бурной реакции раствор нагревают, избегая сильного кипячения. После растворения большей части меди прибавляют 10 мл конц. HCl , нагревают и переносят в мерную колбу емкостью 200 мл. Осадок $AgCl$ промывают 5—6 раз декантацией водой. Отбирают 10—20 мл раствора, содержащего ≤ 50 мкг Au , прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до ее паров, смывают стенки стакана водой и вновь выпаривают. После охлаждения сухой остаток смачивают водой, прибавляют 10 мл 0,5 М HCl , 3—4 капли брома и нагревают до удаления брома. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки 0,1 М HCl и отбирают аликвотную часть, содержащую 3—20 мкг Au . К этому раствору прибавляют 3 мл 0,1 М HCl , 2 мл 0,03%-ного раствора реагента в ацетоне, 3 мл хлоридного буферного раствора ($HCl + KCl$) с pH 2 и встряхивают 1 мин с 10,0 мл толуола. Органический слой отделяют, дважды промывают по 5 мл смеси, состоящей из 5 мл 0,1 М HCl , 2 мл 0,03%-ного раствора реагента и 3 мл буферного раствора с pH 2. Экстракт переносят в сухую пробирку, отстаивают 40—60 мин и измеряют оптическую плотность при 580 нм относительно холостого экстракта.

Определение 20 мкг $Au(III)$ не мешают 1250-кратные количества $Rh(III)$, 450-кратные $Pt(IV)$, 500-кратные $Ir(IV)$, 15-кратные $Pd(II)$. При экстрагировании из среды H_2SO_4 не мешают 90-кратные количества $Pd(II)$, а при использовании реверсионного метода — 120-кратные количества $Pd(II)$. Метод применен для анализа сплава $Ag-Pt$ [73].

Тиазиновые и оксазиновые красители

Определение при помощи аминафтаодиэтиламинофеноксазина (нильского голубого) [572]. Ионный ассоциат экстрагируется лучше всего смесью дихлорэтана и трихлорэтилена (1 : 1), максимум светопоглощения экстракта находится при 645 нм. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует $pH \sim 1$, концентрация реагента 0,002%. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—30 мкг Au в объеме 10 мл, $\epsilon = 7,2 \cdot 10^4$. Определению не мешают большие количества Cu , $Se(IV)$, $Te(IV)$, $Fe(III)$; мешают Zn и Pb . Окраска экстрактов устойчива 15—20 час.

Определение при помощи диметилтиониона [572]. Экстракт ассоциата в смеси дихлорэтана и трихлорэтилена (1 : 3) имеет максимум светопоглощения при 645 нм, $\epsilon = 6,8 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует $pH \sim 1$, концентрация реагента 0,004%. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—30 мкг Au в объеме 10 мл. Определению не мешают большие количества Cu , $Se(IV)$, $Te(IV)$, $Fe(III)$; мешают Zn и Pb . Окраска экстрактов устойчива 15—20 час.

Определение при помощи триметилтиониона [572]. Ассоциат экстрагируется смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (2 : 1) и имеет максимум светопоглощения при 660 нм, $\epsilon = 1,12 \cdot 10^5$. Оп-

тимальная кислотность водной фазы соответствует $\text{pH} \sim 2,0$; концентрация реагента 0,001%. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—30 мкг Au в объеме 10 мл . Не мешают большие количества Cu , Se(IV) , Te(IV) , Fe(III) ; мешают Zn и Pb . Окраска экстрактов устойчива 15—20 час .

Определение при помощи метиленового голубого. Максимум светопоглощения экстракта ассоциата в смеси трихлорэтилена и дихлорэтана (1 : 1) лежит при 655—660 нм , $\epsilon = 1,2 \cdot 10^5$, молярное отношение компонентов 1 : 1. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—20 мкг Au в 10 мл ; оптимальная кислотность водной фазы соответствует $\text{pH} 1,0$. Определению 10 мкг Au(III) не мешают 130 мкг Se(IV) , 100 мкг Te(IV) , 8 мг Cu , по 50 мг Zn , Pb , Fe(III) [571].

Определение золота в концентратах и промежуточных продуктах свинцово-цинкового производства [110]. Навеску анализируемого вещества, содержащую около 5 мкг Au , в колбе Кьельдаля обрабатывают 3—5 мл HNO_3 (1 : 2), не содержащей хлоридов, нагревают до полного растворения железа, меди, свинца и других компонентов. Затем прибавляют 0,25 г винной кислоты для растворения сурьмы. Остаток обрабатывают HNO_3 (2 : 1), раствор декантируют через плотный беззольный фильтр для полного удаления ионов железа и меди. Фильтр сжигают в фарфоровом тигле, остаток растворяют в 2—3 мл смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ при нагревании и переносят в колбу Кьельдаля, содержащую основную остаток. Раствор выпаривают, к остатку прибавляют 2—3 мл смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, нагревают при 120° С около 15 мин . Затем добавляют 5—6 мл воды, фильтруют через плотный фильтр в колбу Кьельдаля, фильтр промывают смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 6$, затем горячей водой. Фильтрат выпаривают при 120° С, добавляют 1—2 мл конц. HCl и выпаривают до удаления HNO_3 .

Остаток переносят в делительную воронку с помощью 10 мл 0,5 M HCl , экстрагируют 3 мин 10 мл метилэтилкетона, экстракт переносят в колбу Кьельдаля, выпаривают досуха, остаток обрабатывают сначала конц. HNO_3 , а затем 2—3 мл смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, упаривают почти досуха, добавляют 1—2 мл конц. HCl и нагревают до полного удаления HNO_3 . Остаток переносят в делительную воронку при помощи 10 мл 0,02 M HCl , прибавляют 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ M раствора метиленового голубого и экстрагируют 1,5 мин 10 мл хлороформа. Экстракт высушивают прибавлением 0,1 г безв. Na_2SO_4 и измеряют оптическую плотность при толщине слоя 2 см .

Калибровочный график строят в интервале 1—20 мкг Au .

Определение при помощи метилового голубого [265]. Соединение экстрагируется на 88—98% хлорбензолом, хлороформом, смесью бензола с нитробензолом, кетонами и дихлорэтаном. Максимумы светопоглощения экстрактов лежат при 664—674 нм , $\epsilon = (5,5—8,8) \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы — 0,1—9 $\text{N H}_2\text{SO}_4$. Не мешают ионы Cu , Hg(II) , Zn , Cd , Co , Ni , Mn , Cr(III) , Fe(III) , Bi , Pb , Te(IV) , Se(IV) , 20—40-кратные количества платиновых металлов. Реагент применяют для концентрирования золота и его определения в воде и сплавах с платиновыми металлами.

Определение при помощи толуидинового голубого [571]. Ассоциат экстрагируют смесью дихлорэтана и трихлорэтилена (1 : 1), экстракт имеет максимум светопоглощения при 660 нм , $\epsilon = 1,12 \cdot$

·10⁵. Оптимальная кислотность водной фазы — 0,5 М НСl. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—20 мкг Au в 10 мл. Определению 10 мкг Au не мешают 120 мкг Se(IV), 110 мкг Te(IV), 8 мг Cu, по 50 мг Zn, Pb, Fe(III).

Определение при помощи метиленового зеленого [571]. Ассоциат экстрагируют смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом (1 : 1); экстракт имеет максимум светопоглощения при 655 нм, $\varepsilon = 9 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует рН 1,0, продолжительность экстрагирования 2—3 мин. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—20 мкг Au и 8-кратным избытке реагента. Определению 10 мкг Au не мешают 130 мкг Se(IV), 110 мкг Te(IV), 12 мг Cu, по 50 мг Zn, Pb, Fe(III).

Производные пиразолона

Хлоридные и бромидные комплексы Au(III) образуют осадки с производными пиразолона, практически полностью экстрагируемые дихлорэтаном [71]. Для экстракционно-фотометрического определения золота рекомендовано применять диантипирилпропилметан (ДАПМ) [71, 72]. Хлоридный комплекс золота с ДАПМ в дихлорэтано не имеет максимума светопоглощения, бромидные комплексы максимально поглощают при 395 нм, $\varepsilon = 1,15 \cdot 10^4$. Реагент рекомендован для определения $3,2 \cdot 10^{-4}$ —0,13% Au в черновой меди, медном и медно-хлорном кеке [72], 0,0055% Au в концентрате углистого сланца и продуктах его переработки; 0,0080% Au в огарке, 0,0080—0,0110% Au в сульфиде и 0,0052% Au в хвостах [35].

5 г черновой меди или 10 г медного (медно-хлорного) кека растворяют при нагревании в 20 мл конц. H₂SO₄. К охлажденному раствору прибавляют 300 мл воды, нагревают до растворения сульфатов, добавляют 30 мл НСl и 10 мл раствора SnCl₂, нагревают до кипения, добавив кашицу для лучшей коагуляции осадка, оставляют на 2—3 час. Осадок отфильтровывают, промывая 4%-ной НСl. Фильтр с осадком помещают в колбу, где велось осаждение, приливают 20 мл НСl, 6 капель HNO₃ и растворяют при осторожном нагревании. Снова добавляют конц. НСl и осторожно выпаривают до влажных солей.

Содержимое колбы переносят в мерную колбу емкостью 25—50 мл при помощи НСl (1 : 1) и дают отстояться. Аликвотную часть (5—20 мл) переносят в делительную воронку, добавляют НСl (1 : 1) до объема 25 мл, 2 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана в СН₃СООН (1 : 1) и 10 мл дихлорэтана. Экстрагируют 1 мин, экстракт сливают в чистую делительную воронку, дважды промывают 10 мл НСl (1 : 1), добавляют к экстракту 10 мл воды и встряхивают 1 мин. Органический слой переносят в другую делительную воронку, прибавляют 10—15 мл насыщенного раствора КВг, 0,5 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана в СН₃СООН и встряхивают 1—2 мин. Через 30 мин дихлорэтаный раствор фильтруют в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность.

Калибровочный график строят, исходя из раствора с концентрацией 25 мкг/мл Au.

**Другие реагенты для определения золота
в виде ионных ассоциатов**

Определение при помощи фуксина [573]. Ионный ассоциат экстрагируют бутилацетатом, экстракты имеют максимум светопоглощения при 550—555 нм. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует рН 1,0. Продолжительность экстрагирования 3 мин, концентрация реагента в водной фазе 0,005%. Закон Бера соблюдается при концентрации 0,6—4,5 мг/мл Au, $\varepsilon = 8 \cdot 10^4$; молярное отношение компонентов 1 : 1. Не мешают большие количества Cu, Se(IV), Te(IV) и Fe(III).

Разработан [1444] метод определения золота при помощи парафуксина. Мешающие определению ионы Ag, Cu и Ni отделяют электрофорезом на бумаге ватман № 1, используя как электролит 0,1 М KCl. Ошибка определения 1—250 мг Au равна ~ 0,31%.

Определение при помощи синего основного К [445]. Лучшим экстрагентом ассоциата является бензол; реакция более чувствительна в присутствии бромида. Максимум светопоглощения экстрактов лежит при 650 нм, коэффициент распределения равен 8. Оптимальная кислотность водной фазы — 2,5—3,5 N H₂SO₄, концентрация реагента — 0,015%, концентрация KBr — 30%. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 1—20 мг Au в 6 мл бензола.

Определение при помощи астрафиолетового 3 R [731]. Метод позволяет определять золото, находящееся в форме цианидного комплекса; ассоциат экстрагируется бензолом, бромбензолом, хлороформом, изоамиловым спиртом и метилэтилкетонном; хуже — диэтиловым эфиром, петролейным эфиром и CCl₄. Наиболее приемлем бензол, не экстрагирующий реагента. Экстракты в бензоле имеют максимум светопоглощения при 570 нм. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 4,0—27,0 мг Au в 25 мл бензола. Оптимальная кислотность водной фазы соответствует рН 2,4—11,1; в более кислых или более щелочных растворах реагент обесцвечивается. Мешают Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Fe(II), Pt, цианидные комплексы которых образуют также ионные ассоциаты с реагентом. Поэтому в их присутствии экстрагируют H[Au(CN)₂] при рН < 1 изоамиловым спиртом.

Определение при помощи виктория голубого 4 R [266]. Ассоциат экстрагируется бензолом и его гомологами, окрашивая экстракт в сине-фиолетовый цвет с максимумами светопоглощения при 545—550 и 605—610 нм. В зависимости от экстрагента степень однократного извлечения составляет 78—95%, $\varepsilon = (2,8—6,4) \cdot 10^4$. Оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы — 1—6 N H₂SO₄, концентрация NaCl — 0,2—0,4 М. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 0,1—6 мг/мл Au. Определению 10 мг Au не мешают 10⁴—10⁵-кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, Zn, Cd, Co, Ni, Cr(III), Se(IV), Te(IV), 200-кратные количества Rh(III), Ru(IV), Os(IV), 100-кратные Bi, As(III), Sn(IV), 50-кратные Pt(IV), 20-кратные Pd,

Ir(IV); сульфаты, оксалаты, тартраты, цитраты, комплексон III; $\leq 10^{-2}$ г-ион/л Br⁻; 10^{-3} г-ион/л J⁻, SCN⁻ и NO₃⁻. Мешают равные количества Sb(V), Hg(II), Tl(III), Re(VII), Ag и Pb. Реагент применен для определения золота в меди [(5—19)·10⁻⁴%], цинке [(1,9—9)·10⁻⁴%] и кадмии [(1,6—4,3)·10⁻⁴%].

Определение в металлических меди, цинке и кадмии. 0,5—1,0 г анализируемого металла, содержащего до 20 мкг Au, растворяют при слабом нагревании в 20 мл смеси HCl + HNO₃ (3 : 1); цинк и кадмий растворяют в 20 мл H₂SO₄ (1 : 2) при слабом нагревании, а затем вводят 10 мл смеси HCl + HNO₃. К раствору добавляют 20 мл H₂SO₄ (1 : 1) и выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 10—20 мл 3 N H₂SO₄, переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, вводят 0,3 мл 0,1%-ного раствора реагента, 5 мл бензола, экстрагируют 1 мин и измеряют оптическую плотность экстракта при 610 нм и толщине слоя 0,5 см.

Разработан [817] экстракционно-фотометрический метод определения золота в виде тетрахлораурата тетрабутиламмония. Максимум светопоглощения экстрактов в CHCl₃ лежит при 312 нм, $\epsilon = 5,0 \cdot 10^3$; константа экстракции равна $(2,88 \pm 0,05) \cdot 10^3$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 20—120 мкг Au в объеме 5 мл CHCl₃. Определению 80 мкг Au не мешают (в мг): Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, As, Cd, Sn, In, Sb, Hg (30); Al, Ca, Mg, V (20); Ge, Nb, Pt, Tl(I) (10); Pt (3). Мешает Tl(III).

Определение при помощи хлорида тетрафениларсония [1250]. Ионный ассоциат растворим в CHCl₃, экстракты имеют максимум светопоглощения при 323 нм, окраска устойчива 10 мин после экстракции; при введении этанола окраска стабильна 24 час. Оптимальная кислотность водной фазы — 0,3—0,5 M HCl. Для растворов в CHCl₃ соблюдается закон Бера при концентрации 7—30 мкг/мл Au. Определению 79,6 мкг золота не мешают по 5 мг Cu, Pb, Co, Mg, Mn, Ca, Al, Ni, Zn, Hg(II), Cr(III), Cd; 10-кратные количества Te, Rh, Ru. Мешают Os(VIII), Pd, Pt, Ir, Ag, Fe(III). Серебро выделяют в форме AgCl; OsO₄ экстрагируют четыреххлористым углеродом, железо (III) маскируют фторидом.

Определение при помощи триоктилфосфиноксида [1051]. Экстракт ассоциата AuBr₄⁻ с реагентом в CHCl₃ имеет максимум светопоглощения при 395 нм; чувствительность 0,043 мкг/см², $\epsilon = 4,63 \cdot 10^3$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 20—100 мкг золота в объеме 15 мл. Определению не мешают равные молярные количества Sn(II) и Ir(IV), а также следующие элементы (в скобках указан допустимый избыток в молях): Nb (50), Ag (100), W (150), Ti, Mo, Pt(IV), U(VI) (200), Os(IV) (250), Zr, Bi (300), Rh(III), Pd(II) (400), Sb(III), Sn(IV), Ru(III) (500), Be, Sc, Te(IV), La, Ta, Pb, Ce(III), Dy (1000), Fe(III), Ga (1400), Hg(II) (1500), V(IV) (2000), Se(IV), Th (2500), Cu (3300), Zn (5000), Al (6100), Cr(III) (8900), Mg (9400), Na, Mn(II), Co, Ni, As(V), Cd, Ba (10000), PO₄³⁻ (25000), NO₃⁻ (26000), F⁻ (29000), SO₄²⁻ (30000), Cl⁻ (40000). При определении 60 мкг золота стандартное отклонение равно $\pm 0,68\%$.

Определение при помощи гексаметилтриамидфосфата [1550].

Экстракт ионного ассоциата AuCl_4^- с реагентом в хлористом метиле имеет максимум светопоглощения при 327,5 нм, $\epsilon = 5,1 \cdot 10^8$; коэффициент распределения ≥ 190 (рН 0,5—2). Ионные ассоциаты с реагентом образуют также AuBr_4^- и $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 20—400 мкг Au. Определению 50 мкг Au не мешают следующие элементы при указанных соотношениях: $\text{Au} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Cu} : \text{Cd} : \text{Cr(III)} = 1 : 5000 : 800 : 3000 : 10\,000 : 10\,000$. Ионы Fe(III) маскируют фторидом (на 0,3 г Fe(III) вводят 7,5 г KF) или пиррофосфатом (на 30 мг Fe(III) вводят 2 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Вместе с золотом экстрагируются и мешают ряд элементов, если они находятся в следующих количествах: $\text{Au} : \text{Co} : \text{Zn} : \text{Al} : \text{Pd(II)} : \text{Pt(IV)} = 1 : 6000 : 700 : 500 : 20 : 20$.

Определение при помощи морфолин-N-дитиокарбонвоксислого морфолина (МДСМ) [1177]. Водные и хлороформные растворы ассоциата имеют два максимума светопоглощения при 278 и 317 нм. При рН 0 $\epsilon = 3,7 \cdot 10^4$ [1176] (водные растворы). При рН 2—6 комплекс экстрагируется хлороформом, в этом случае оптическую плотность измеряют при 440 нм, $\epsilon = 1,68 \cdot 10^8$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 0,15—1,50 мкг/мл Au. Не мешают 0,5-кратные количества Pd(II), равные количества Fe (II, III), Co, Ni, Pt(IV), Os(IV) Ru(IV), 5-кратные количества Mn(II), Cu, Bi, Rh(III), Ir(IV), V(V), Mo, 100-кратные Hg(I), Se(IV), Te(IV), Ta, W, NO_3^- , 1000-кратные Ag, Tl(I, III), Cd, Pb, Ga, Zr, Nb, U(VI), 10000-кратные Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Hg(II), Zn, Sn(II, IV), Al, In, Cr(III), As(III, V), Sb(III, V), Ti, Ge, F^- , Cl^- , Br^- , J^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ; ошибка определения составляет $\pm 2\%$. При определении в объектах, например в свинцовых рудах, золото выделяют с теллуром восстановлением хлоридом олова (II).

Определение золота в свинцовых рудах [1177]. К 50—100 мл раствора пробы, не содержащего нитратов и содержащего 10—90 мкг Au, прибавляют HCl до концентрации 2,5 M, 0,5 мл раствора TeCl_4 с концентрацией 1 мг/мл Te и 10 мл 20%-ного раствора SnCl_2 в 2 M HCl. Нагревают до кипения, выдерживают 30 мин на водяной бане, осадок отфильтровывают в стеклянный тигель с дном № 4 и промывают 2 M HCl. Осадок растворяют в 2 мл смеси HCl + HNO_3 , многократно упаривают с HCl, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой.

К 10 мл раствора прибавляют 3 мл 5 M NaOH, 1 мл 0,2%-ного раствора реагента в 0,01 M NaOH и 10 мл конц. HCl. Раствор нагревают 3 мин на кипящей водяной бане, после охлаждения разбавляют водой до объема 25 мл и измеряют оптическую плотность при 317 нм в кювете с толщиной слоя 4 см относительно холостого раствора. Для его получения к 1 мл раствора реагента прибавляют 10 мл конц. HCl и затем 10 мл раствора пробы, перемешивают и разбавляют водой до объема 25 мл.

Метод применен для определения золота в веркблее (0,0063 % Au), штейне (0,0011 % Au), шлаке (0,0005 % Au), медных рудах, электролитных шлаках (0,767 % Au), шлаке (0,041 % Au), в сплавах Au — Ag (2,37 % Au).

Полиэтиленгликоли

При экстрагировании из растворов 1 и 3 М HCl раствором полиэтиленгликоля в метиленхлориде коэффициенты распределения равны соответственно 5,5 и 7,5, а экстракция проходит на 82 и 85% [449].

Экстракт оксониевой соли ацидокомплекса Au(III) и полиэтиленгликоля-400 в метиленхлориде имеет максимум светопоглощения при 320 $\mu\text{м}$. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 25—300 $\mu\text{кг}$ Au в 10 мл метиленхлорида [1543].

Минаян применяла реагент для определения золота в металлических меди и полупродуктах медного производства [353], в рудах и продуктах цветной металлургии [352]. Суворовская и соавт. [550] определяют золото в рудах и производственных растворах, содержащих Se, Te, As, Sb, Fe, Cu, Ni и Zn.

Определение золота в рудах и продуктах цветной металлургии [352]. 5—25 г руды обрабатывают при нагревании 30—50 мл смеси HCl + HNO₃, нерастворимый остаток прокаливают в платиновой чашке, затем обрабатывают смесью HF + H₂SO₄, а остаток сплавляют с KHSO₄. Плав растворяют в HCl (1 : 3) и присоединяют к основному раствору. Двукратным упариванием с HCl удаляют HNO₃, остаток растворяют в 20 мл конц. HCl и разбавляют водой до объема 100 мл .

К раствору прибавляют по 10 мл Se и Te, вводят 10—20 мл 20%-ного раствора NH₂OH · HCl, 5—10 мл 50%-ного раствора SnCl₂ и кипятят до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через слой асбеста, промывают 4%-ной HCl, затем обрабатывают при нагревании 20 мл конц. HCl с 5—6 каплями конц. HNO₃, отфильтровывают и фильтрат упаривают досуха. К остатку прибавляют 2 мл конц. HNO₃, 5 мл HCl, разбавляют водой до объема 50 мл и экстрагируют AuCl₄⁻ 4 мл 1%-ного раствора полиэтиленгликоля в метиленхлориде, затем еще двумя порциями по 3 мл ; измеряют оптическую плотность экстракта при 325 $\mu\text{м}$ относительно холостого экстракта.

Подберезская и Шилена [449] применяли полиэтиленгликоль для определения 0,001—0,015% Au в сырье, содержащем Tl и Sb.

К навеске руды прибавляют 15—60 мл смеси HCl + HNO₃, нагревают 1,5—2 час , разбавляют водой и кипятят до растворения солей. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной HCl. Фильтрат и промытые воды упаривают досуха, прибавляют 3 мл смеси HCl + HNO₃, упаривают до объема 2 мл и разбавляют водой до объема 50 мл .

К раствору в делительной воронке прибавляют 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в бензоле и экстрагируют 30 сек . Экстракт промывают водой, упаривают в фарфоровом тигле и озоляют. К остатку прибавляют 3 мл хлорной воды, упаривают при 65—70° С на водяной бане, сухой остаток выдерживают в тигле на водяной бане 10—15 мин , прибавляют 9 мл HCl (1 : 1), 5—10 мл воды, переносят в делительную воронку, разбавляют водой до объема 50 мл , вводят 4 мл 0,5%-ного раствора полиэтиленгликоля в метиленхлориде и экстрагируют 30 сек . Оптическую плотность измеряют при 325 $\mu\text{м}$.

Калибровочный график строят в интервале 5—100 $\mu\text{кг}$ Au.

Определение при помощи КВг и полиэтиленгликоля-1000 [1545]. Метод сочетает отделение $\geq 50 \mu\text{кг}$ Au от Cu, Pb, Fe, Bi и фотометрическое определение золота.

Анализируемый раствор, содержащий минимальное количество HNO₃, упаривают дважды почти досуха, прибавляя по 0,5—1 мл конц. HNO₃, и разбавляют водой до необходимого объема. К аликвотной части раствора при-

бавляют фосфатный буферный раствор с pH 0,9—1,4 (1000 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 100 мл 85%-ной H_3PO_4 растворяют в 400 мл воды), вводят 3 мл 25%-ного водного раствора KBr , 3 мл 20%-ного водного раствора полиэтиленгликоля-1000 и 2—3 раза экстрагируют 6 мл метилхлорида. Экстракты фильтруют в мерную колбу емкостью 20—25 мл, разбавляют до метки метилхлоридом и измеряют оптическую плотность при 394 нм относительно холодого экстракта.

Метод применен для определения 0,012—0,26% Au в оловянно-свинцовых припоях после выделения золота на теллуре при действии SnCl_2 в присутствии винной кислоты [856].

Определение в виде полиэтиленгликоль-золото(III)-сахарината [1544]. Растворы соединения в метилхлориде имеют максимум светопоглощения при 315 нм. Закон Бера соблюдается при концентрации 4—32 мкг/мл Au. Не мешает ряд элементов при соотношении Au : Pd : Pt : As : Mn : Sb : Ni : Fe(III) : Co = 1 : 100 : : 600 : 700 : 1000 : 1500 : 10 000 : 20 000 : 50 000. Мешает Hg(II).

Около 100 мл водного анализируемого раствора (pH \geq 2), содержащего не более 1 мг Au, подкисляют в делительной воронке 2 мл конц. HNO_3 , прибавляют 3 мл 4%-ного водного раствора сахарината натрия, 20 мл буферного раствора с pH 7 (40 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и 3 мл 85%-ной H_3PO_4 растворяют в 500 мл воды), 3 мл полиэтиленгликоля-400 (объем раствора составляет около 100 мл), экстрагируют трижды по 7 мл метилхлорида и фильтруют экстракт в мерную колбу емкостью 25 мл. Экстракт разбавляют до метки метилхлоридом и измеряют его оптическую плотность при 315 нм относительно холодого экстракта при толщине слоя кюветы 2 см.

1,10-Фенантролилат железа (II)

Соединение 1,10-фенантролината железа(II) с AuCl_4^- или с AuBr_4^- можно экстрагировать нитробензолом или хлороформом. Ямамото и соавт. [708] определяли $(1,5-7,5) \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Au экстрагированием ионного ассоциата AuCl_4^- нитробензолом из растворов с pH 2—6. Иодид-ионы завышают, а SnCl_2 занижает результаты. Влияние сопутствующих катионов устраняют прибавлением комплексона III.

По данным [1269], максимумы светопоглощения ионного ассоциата $[\text{Fe}(1,10\text{-фен})_3][\text{AuBr}_4^-]_2$ в хлороформе лежат при 415, 480 и 510 нм, оптимальная кислотность водной фазы соответствует pH 1—3. Для экстрактов соблюдается закон Бера при концентрации 20—200 мкг Au в 10 мл хлороформа. Определению 50 мкг Au не мешают по 10 мг Co, Zn, Fe(III), по 20 мг Mn(II), Cr(III), по 40 мг Cu, Ni, равные количества Pt(IV), Pd(II), Hg(II), Ir(IV), Os(IV), 2-кратные количества Ru(IV).

Анализируемый раствор, содержащий 20—200 мкг Au(III), переносят в делительную воронку, прибавляют 3 мл 0,1 M KBr и 2 мл 0,0025 M водного раствора 1,10-фенантролината железа(II) (ферроин). Раствор разбавляют водой до объема 20 мл и создают pH 1—3 при помощи 30%-ного раствора CH_3COONa . Экстрагируют тремя порциями по 3 мл хлороформа, экстракты переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 510 нм относительно холодого экстракта.

Бóльшие количества золота (50—250 *мкг*) можно определять фотометрическим титрованием с ошибкой $\pm 1\%$. Определению не мешают 40 *мг* Cu, 30 *мг* Co, 50 *мг* Fe(III), по 20 *мг* Zn, Cr(III), Mn, Ni; мешают Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Os(IV), J^- и SCN^- . Титруют 0,0025 *М* раствором ферроина при pH 1—3. Оптическую плотность измеряют после 2 *мин* перемешивания и через 3—4 *мин* после разделения хлороформа и воды.

Метод [1316] почти аналогичен предыдущему. Определяют золото в меди после растворения образца в HNO_3 (1 : 1) или в смеси $HCl + HNO_3$ и удаления NO_3^- обычным способом. Золото можно определять косвенно, определяя железо при помощи батофенантролина.

В этом случае аликвотную часть хлороформного экстракта вводят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, в которой находится 5 *мл* 0,05%-ного раствора батофенантролина в абс. этаноле и 5 капель 20%-ного раствора гидрохлорида гидроксилamina. Разбавляют хлороформом до метки и через 1 *час* измеряют оптическую плотность при 536 *нм* в кювете с толщиной слоя 5 *см*.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Флуориметрические методы определения золота только начали развиваться. Они обладают несомненными преимуществами перед фотометрическими, сохраняя достоинства последних в отношении простоты выполнения и точности результатов. Одним из важных преимуществ является их более высокая чувствительность, хотя условия флуориметрического и фотометрического определений часто совпадают.

Определение при помощи койевой кислоты [451]. Максимум излучения раствора соединения находится при 470 *нм*, максимум светопоглощения — при 380 *нм*. Оптимальные условия определения: pH 5,7—6,8; концентрация реагента 0,2—0,6%; перед измерением интенсивности флуоресценции растворы выдерживают 30 *мин*. Метод позволяет определять 2—50 *мкг* Au в объеме 50 *мл* с чувствительностью 0,02 *мкг/мл*. Определению 40 *мкг* Au не мешают 10 *мкг* Pd(II), 50 *мкг* Fe(III), 100 *мкг* Hg(II), Pt(II), 2 *мг* Te(IV), 200—300 *мкг* Ag, 400—500 *мкг* Cu, 10 *мг* Tl(III). Сильно мешают NH_4Cl и NH_4NO_3 .

Мурата [369] определял золото в аналогичных условиях в присутствии 0,5—2,5 *г* NaCl. Не мешают 2 *мг* Te(IV), который можно использовать как коллектор.

Определение при помощи *n*-диметиламинобензилиденроданина [683]. Максимумы светопоглощения и испускания экстрактов соединения с золотом в $CHCl_3$ находятся при 440 и 580 *нм*. Оптимальные условия определения: кислотность водной фазы — 0,5 *М* HNO_3 , концентрация реагента — 0,005 и 0,01% при определении 2 и 5 *мкг* Au соответственно, концентрация NaCl — 0,5%, время экстрагирования — 30 *сек*, объем водной фазы — 10 *мл*, органической — 6 *мл*. Селективность мала, поэтому в присутствии Cu, Pb, Hg(II),

Pt(IV), Tl(III), Os(VIII), Fe(III), Ag, Te(IV), Pd(II) золото рекомендуется отделять.

Определение с применением родамина С [1214]. Экстракт ассоциата в диизопропиловом эфире имеет максимум флуоресценции при 575 *нм*. Оптимальные условия перед экстракцией: 0,35 *M* NH_4Cl , 0,4 *M* HCl , концентрация реагента — $2,5 \cdot 10^{-4}$ *M*, объем водной фазы ~ 25 *мл*, органической фазы — 10 *мл*. Золото выделяют соосаждением с теллуром. В этом случае определению не мешают Sb(V), Tl(III), In, Ga. Метод применяют для определения $2,2 \cdot 10^{-6}$ — $3,6 \cdot 10^{-4}$ % Au в горных породах при навеске 10—30 *г*.

Экстракты соединения золота с родамином С в смеси бензола и диэтилового эфира (1 : 1) устойчивы 1 *час*. Интенсивность красно-оранжевой флуоресценции максимальна при концентрации 4 *M* HBr и 0,5 *M* KBr в водной фазе. Чувствительность 0,05 *мкг/мл* Au. Метод применим для определения золота в порошке кварца, содержащего Au, Fe, Mn, Pd и Ag [547].

Таскарин и Щербов [583] экстрагировали ионный ассоциат из раствора H_2SO_4 . Определению мешают Hg(II), Ag, Tl(III), Ga.

Определение золота в минеральном сырье при помощи бутилродамина С [447, 448, 450]. Максимум излучения лежит при 590 *нм*, максимум спектра возбуждения — при 565 *нм*. Из изученных экстрагентов — толуол, ксилол, бутилацетат, смеси бензола с эфиром или ацетоном — наилучшим является бензол. Молярное отношение компонентов при образовании ионного ассоциата 1 : 1, коэффициент распределения между бензолом и водой равен 10. Реагент рекомендован для определения 0,1—1 *мкг* Au в минеральном сырье после выделения золота адсорбцией на активированном угле. Сульфидные руды перед анализом обжигают 2 *час* при 500—600° С.

К навеске руды, содержащей 0,1—1 *мкг* Au, прибавляют 15—20 *мл* свежеприготовленной смеси $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3 : 1) и нагревают 1 *час*. Пробу разбавляют водой, кипятят до растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат разбавляют водой до объема 50—70 *мл*, добавляют 500—700 *мг* порошка активированного угля, перемешивают 2—5 *мин*, затем осадок отфильтровывают с фильтробумажной массой на фильтр, промывая горячей водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, помещают в холодную муфельную печь, а затем нагревают при доступе воздуха до 600—700° С и выдерживают до озольнения.

К остатку в тигле прибавляют 0,5—1 *мл* HNO_3 , 3—5 капель H_2SO_4 , 50 *мг* порошкообразной серы, нагревают до начала выделения H_2SO_4 , прибавляют 3—5 *мл* воды, нагревают и фильтруют. Фильтр с осадком озольют в фарфоровом тигле № 4, затем прокаливают при 600—700° С. К остатку прибавляют 3 *мл* хлорной воды, помещают на водяную баню с температурой не выше 80° С, упаривают досуха и выдерживают еще 10—15 *мин*. В пробирки с притертыми пробками вводят по 9,5 *мл* 12,6 *N* H_2SO_4 и по 0,5 *мл* 0,02%-ного водного раствора бутилродамина С. В остывшие тигли наливают по 6 *мл* бензола и по 10 *мл* раствора из пробирок, периодически перемешивают и через 1—2 *мин* раствор из тиглей переносят в пробирки. Затем еще раз переливают в тигли и оцят в те же пробирки, встряхивая их 30 *сек*. После расслаивания измеряют интенсивность флуоресценции.

Калибровочный график строят в интервале 0,1—1 *мкг* Au, проводя раствор через все операции, начиная с адсорбции активированным углем.

Подберезская и соавт. [452] разработали флуориметрический метод определения 10^{-5} — 10^{-4} % Au в минералах при помощи бутил-родамина С. Ионный ассоциат экстрагируют бензолом из растворов в 12—13 *N* H₂SO₄. Мешают Fe, Tl и некоторые другие элементы, поэтому золото выделяют сорбцией активированным углем. При определении золота из навески 1 г ошибка определения ≤ 20 и ≤ 7 % для 10^{-5} и 10^{-4} % золота соответственно.

Показана [446] возможность определения золота в присутствии 1000—10 000-кратных количеств Tl(III). Золото выделяют активированным углем, после озолоения угля и растворения золота его экстрагируют дитизоном. Экстракт озолоют и определяют в остатке золото. Метод пригоден для анализа руд, содержащих $1,5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ % Au.

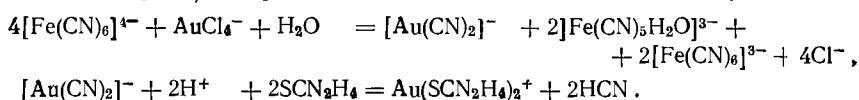
КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Число каталитических реакций для золота еще очень мало. Однако при их использовании золото может быть определено с высокой чувствительностью. Впервые каталитическая активность золота была замечена в 1937 г. на примере ускорения реакции восстановления серебра сульфатом железа(II) [1129]. Эту реакцию используют для обнаружения [1129] и фотометрического определения [527, 733, 1012] золота. Метод позволяет определять 10^{-8} — 10^{-12} *M* Au.

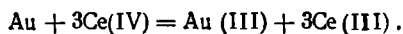
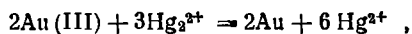
Каталитическое действие проявляют даже цианидные комплексы золота, обработанные бромом [1012]. Метод используют для определения золота в NaCl. Чувствительность определения равна 10^{-8} % Au при навеске 50—70 г NaCl, если золото соосаждено с селеном [527]. Армеану и соавт. [733] применили метод для определения 0,01—0,08 *мкг* Au в 1,5 *мл* раствора. При определении 0,045 *мкг* Au максимальная ошибка 0,0025 *мкг*. Определению 0,020 *мкг* Au не мешают 0,003 *мкг* Cr(III), 0,013 *мг* NO₃⁻, 0,025 *мг* Cd; 2,0 *мг* Al, 2,9 *мг* K, 6,8 *мг* Mg, 8,5 *мг* Ni, 12,2 *мг* Zn, 12,3 *мг* Mn, 14,2 *мг* Co, 20,5 *мг* CH₃COO⁻, 21,5 *мг* SO₄²⁻. Мешают галогениды, цианиды и окислители.

Взаимодействие ферроцианида с нитрозобензолом катализируется хлоридом золота(III); реакция рекомендована для определения $(1,0$ — $5,0) \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* Au при pH 4,2—5,0 [712]. Не мешают Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ и катионы металлов, образующих малорастворимые ферроцианиды. Мешают соединения ртути и платины.

Предложен каталитический метод определения $3,1 \cdot 10^{-6}$ — $1,56 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* Au по реакции образования берлинской лазури при разложении ферроцианида ионами AuCl₄⁻ в присутствии тиомочевины [392, 713]:



Соли Au(III) катализируют реакцию восстановления Ce(IV) солями ртути(I) [634, 635]:



Определению не мешают Ag, Cd, Zn, Co, Ni, Cu, Rh(III). Большие количества железа подавляют каталитический эффект; Os(VIII), Zr и Mo повышают скорость реакции. Мешают большие количества Cl^- , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и Pd(II). Чувствительность равна 0,01 *мкг/мл* Au. Метод применен для определения золота в покрытиях, нанесенных на молибден.

Глава 7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

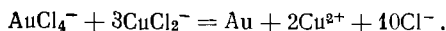
В настоящей главе рассматриваются кулонометрические, полярографические и электрогравиметрические методы определения золота.

Электрохимические методы определения золота обсуждены в работах [128, 181, 466, 473, 533, 758, 967].

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Берд и Лингейн [748] разработали кулонометрический метод определения золота электролитически генерированными ионами Sn(II). Применяют 0,2 *M* раствор SnCl₄ в среде 0,3 *M* HCl и 4 *M* NaBr, объем 70—110 мл, точку эквивалентности устанавливают потенциометрически, амперометрически или спектрофотометрически. Метод позволяет определять 0,5—23 мг Au с ошибкой $\pm 0,3\%$ при потенциометрической или амперометрической индикации точки эквивалентности и с ошибкой $+2\%$ при спектрофотометрической индикации точки эквивалентности. Не мешают Zn, Sn, Pb, Ni, Mn, Co, Al, Hg, Fe(II) [1180].

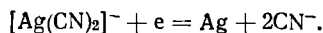
Золото(III) титровало [1179] электролитически генерированным CuCl₂⁻:



Медь(I) генерируют в 0,04 *M* CuSO₄ на фоне 1—2 *M* HCl при плотности тока около 20 *ма/см*². Метод позволяет определять в объеме 100 мл раствора 1—113 мг Au с ошибкой $\pm 0,3\%$. Не мешают большие количества Cu, Ag, Hg(II), Pb, мешают большие количества платиновых металлов в высших степенях окисления.

Для определения золота используют электролитически генерированный комплекс Hg(II) с моноэтиленгликолем [1233]. Титруют при рН 4,6 или 7,5; скачок потенциала индикаторного электрода возрастает при увеличении рН. При определении 0,20—2,01 мг Au ошибка равна 0,001—0,01 мг. Мешают Pt(II), Ag, Pd(II). Cu, [Fe(CN)₆]³⁻.

Ансон и соавт. [728] титровали кулонометрически микроколичества Au(III) электролитически генерируемыми цианид-ионами:



Цианид генерируется со 100%-ным выходом, ошибка $< 1,5\%$.

Разработан [1021] кулонометрический метод определения 1,17—10,0 мг Au(III) при контролируемом потенциале $+ 0,48$ в (отн. н. к. э.). Оптимальная кислотность 0,5 М HCl. Определению 5 мг Au(III) с ошибкой 0,2% не мешают (в кратных количествах): PO_4^{3-} (1200), ClO_4^- (400), SO_4^{2-} (350), NO_3^- (250), Cu (130), Hg(II) (9), Cr(III), Mn(II) (7,5), Se(VI) (4), Sb(V) (3,5), As(V) (3), Rh(III) (2,5), Se(IV), Te(IV), Ir(III), Pt(IV) (2), OsO_4 (1). Мешают Ir(IV), Ru(IV), Ag и V(V). В присутствии H_3PO_4 не мешают 3 мг Fe(III). Платиновый электрод, используемый для определения, после накопления 50—75 мг Au промывают смесью 15 мл 1 М NaCN и 1—2 мл 30%-ной H_2O_2 .

Предложен кулонометрический метод определения 1—10 мкг Au путем выделения его на стекловидном графитовом электроде при $+ 0,4$ в (отн. н. к. э.) и растворения осадка анодным окислением при $+ 0,9$ в на фоне 0,01 М HCl + 0,5 М HClO_4 [1536].

Сплавы Au + Ag + Pt + Pd [554] анализируют кулонометрическим методом при контролируемом потенциале; при $-0,15$ в (отн. н. к. э.) выделяют Ag на фоне 0,1 М NH_4Cl + 0,1 М NH_4OH , далее при $-0,19$ в определяют сумму Au + Pt. При $+ 0,55$ в на фоне 0,1 М Na_2HPO_4 + 0,5 М H_3PO_4 выделяют Au, а при 0,00 в — определяют сумму Au + Pd + Pt.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Потенциалы полуволны Au(I, III) в различных фонах приведены в табл. 22.

Сравнительно небольшое число работ по полярографическому определению золота объясняется тем, что этот элемент благороднее ртути и при соприкосновении простых и многих комплексных соединений золота с металлической ртутью восстанавливается до металла. Ниже приведены данные по растворимости золота в ртути [829]:

Температура, °С	Растворимость, ат. %	Температура, °С	Растворимость, ат. %
0	0,11	60,32	0,3152
6,96	0,1006	80,8	0,467
20,00	0,126	101,2	0,697
39,98	0,2045		

По данным [548], растворимость золота в ртути составляет 0,1%, или 0,07 моль/л.

Для сравнения приведены данные о растворимости в ртути других металлов:

Металл	Растворимость		Металл	Растворимость	
	%	моль/л		%	моль/л
Tl	43,0	28,6	Ag	0,04	0,05
Cd	6,0	7,2	Cu	0,003	0,0064
Sn	0,6	0,7			

Изучено [1473] полярографическое поведение Au(III) на фоне диэтилгамина, этилендиаминна, диэтилендиаминна, триэтаноламина, гексаметилентетрамина, этилендиаминтартрата. Ионы Au(III) дают очень слабые волны; на фоне 1 M раствора этилендиаминтартрата возможно раздельное определение Au(III) и Pd(II).

Исследовано [781] полярографическое поведение золота на фоне этилендиаминтартрата в комбинации с комплексонами I, III, IV или уксусной кислотой. Во всех растворах (pH 4,1) Au(III) дает отчетливую волну с $E_{1/2} = -0,04$ в (отн. н.к.э.). Возможно полярографическое определение золота в присутствии Pd(II), Pb, Cd, Cu, Bi, As(III), Sb(III), Sn(II, IV), W(VI), Mo(VI), U(VI), Zn, Cr(III), Co, Ni, Mn(II) и ≤ 2 -кратных количеств Fe.

При определении Au(III) в цитратном буферном растворе при pH 6,3 волна золота в присутствии альбумина полностью исчезает. Аналогично ведут себя Ag, Hg(II), Bi. Авторы связывают такое поведение золота с образованием комплекса золота с альбумином, пассивного к электроду, и адсорбцией белка поверхностью ртутного капельного электрода [1561].

Разработан селективный полярографический метод определения золота на фоне 0,6 M этилендиаминтартрата и 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $E_{1/2} = -0,02$ в (отн. н.к.э.) [892]. Потенциалы для других элементов (Cu, Bi, Fe(III), Pb, UO_2^{2+} , Pd(II), Ce(IV), Sb(III), Cd, Ti(IV), Mo(VI), Ni, Te(IV), Se(IV), Zn, W) лежат в более отрицательной области, а ионы Mn(II), Co, Cr(III), V(V), Al не восстанавливаются. Все перечисленные ионы в сравнимых с золотом количествах не мешают определению золота.

Разработан полярографический метод определения 10^{-5} — 10^{-6} г-ион/л Au(III) на фоне 2,5 M КОН в присутствии 0,02% желатинны [180]. Мешают Cu и Pb. Метод применен для определения 0,03—10,1 мг/л Au в цианистых растворах сульфидных, кварцевых и окисленных руд; 0,02—1,00 мг Au в пробирных корточках; 7,40—11,3% Au в шламах.

Щелочной фон 2 M КОН применяли [1183] для определения $(7,9-63,8) \cdot 10^{-4}$ % Au в рудах и промежуточных продуктах; 0,06—0,35 мг/л Au в цианистых растворах и в биологических материалах. Мешающие определению ионы отделяют плавкой со свинцом, затем плав купелируют и серебро удаляют осаждением в форме AgCl. Метод пригоден также для анализа Ag [1182] и рубинового стекла [1141].

Маги [1199] определял полярографически золото в сплавах Au — Cu, Au — Cu — Ag, Au — Cu — Pd, Au — Pd, Au — Pd — Ag и Au — Cu — Pd — Ag на фоне смеси 0,2 M этаноламина и

Потенциал полуволны Au (I, III) на различных фонах (отн. н.к.э.)

Фон	$E_{1/2}$	Литература
1 M HCl	+0,5	[69]
0,1 M HCl	+0,64	[403]
2,5 M KOH	-0,9	[180]
2 M KOH	-0,53	[1472]
	-0,4	[1038, 1183]
	-1,1 *	[180, 1038]
2 M NaOH	-0,52	[1472]
0,2 M NaOH	-0,685	[1199]
2 M LiOH	-0,51	[1472]
Насыщенный раствор Ca(OH) ₂	-0,52	[1472]
Насыщенный раствор Sr(OH) ₂	-0,51	[1472]
Насыщенный раствор Ba(OH) ₂	-0,48	[1472]
2 M KOH + 0,1 M KCN	-0,8	[1038]
0,5 M NH ₄ OH + 0,5 M NH ₄ SCN	-1,21 *	[1472]
0,1 M NH ₄ OH + 1 M NH ₄ SCN	-1,20 *	[1472]
1 M KNO ₃	+0,75	[69]
0,1 M KCl	+0,70	[49]
0,1 M NaNO ₃	+0,70	[49]
1 M KCN	-1,34	[1117]
0,1 M KCN	-0,4	[1038]
	-1,3 *	[1038]
1 M KCl + 0,1 M KCN	-1,5 *	[1472]
0,2 M Na ₂ SO ₄ + 0,2 M этаноламин	-0,19	[1199]
0,2 M Na ₂ SO ₄ + 0,2 M этиламин	-0,215	[1199]
0,2 M Na ₂ SO ₄ + 0,2 M этилендиамин	-0,35	[1199]
0,2 M Na ₂ SO ₄ + 0,2 M пиперидин	-0,375	[1199]
0,1 M Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O + 0,6 M этилендиамин- тарtrat	-0,02	[892]
0,5 M этилендиаминтарtrat	-0,07	[234]
1 M этилендиаминтарtrat, pH 5,7	-0,08	[780]
0,5 M этилендиаминтарtrat, pH 5,6	-0,05	[780]
0,1 M этилендиаминтарtrat, pH 5,25	-0,01	[780]
0,05 M этилендиаминтарtrat, pH 5,0	+0,005	[780]
0,01 M этилендиаминтарtrat, pH 4,5	0,00	[780]
1 M этилендиамина	+0,36	[1473]
1 M диэтиламин	-0,44	[1473]

* Для Au (I).

0,2 M Na_2SO_4 . Метод основан на различии потенциалов восстановления Au, Cu, Pd и Ag. Разработан [1117] полярографический метод определения золота в растворах для покрытия золотом на фоне 1 N KCN, содержащего 0,004% желатины, $E_{1/2} = -1,34$ в (отн. н.к.э.). Сначала определяют Ni на фоне 1 M $\text{NH}_4\text{OH} + 0,5$ M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и вводят поправку на его содержание.

На фоне 2,5 M KOH методом амальгамной полярографии с накоплением определяют $8,1 \cdot 10^{-10}$ — $3,95 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л Au с ошибкой 6,8—11%. Метод применен для определения $(1-5) \cdot 10^{-8}$ % Au в SiHCl_3 , GeCl_4 [80], 10^{-8} — 10^{-7} % Au в CH_3SiCl_3 и SiCl_4 [79], $1 \cdot 10^{-6}$ % Au в хлорбензоле, ацетоне и трихлорэтилене [78].

Экстракционно-полярографический метод позволяет определять золото с чувствительностью 10^{-3} — 10^{-7} % в природных водах и рудах. Вначале Au(Ag, Pb) экстрагируют дитизоном, затем реэкстрагируют Ag и Pb, экстракт упаривают и определяют золото на фоне 1 M KBr + 0,03 M HBr [268].

Золото определяют [849] с помощью катодно-лучевого полярографа. Метод позволяет определять 20—100 мкг Au с ошибкой ± 5 % и 100—600 мкг Au с ошибкой $\pm 2,5$ %. Метод применен для анализа технологических продуктов и цианидных растворов. Мешает медь, поэтому золото соосаждают с теллуром. Определяют на фоне этилендиаминтартрата и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при pH 5,8.

Описан осциллографический метод определения $1,0 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ % Au в сурьме и 0,22—1,03% Au в покрытиях на вольфраме или 0,38% Au в покрытиях на молибдене на фоне 0,1 M или 1 M HCl [667]. Методом амальгамной полярографии с накоплением показано, что кадмий и золото в ртути образуют интерметаллическое соединение CdAu [546].

Известно два косвенных полярографических метода определения золота. Берге и соавт. [784] предложили метод определения 10^{-7} г-ион/л Au, основанный на уменьшении пика сульфид-ионов в присутствии золота. Мешают ионы Pt, Ag и Hg, ведущие себя аналогично ионам Au(III). Косвенно определяют золото [718] с помощью тирона, окисляющегося ионами Au(III) в растворах с pH 9,5—10,0. Продукт окисления тирона дает катодную волну. Для определения золота можно использовать электроды в виде проволоки, стержня или диска. Материалом электрода служат благородные металлы — золото и платина, а также графит, прессованный графит со специальной обработкой, графитовая паста. Анодное окисление золотого электрода в серной кислоте изучали в работе [1088]. Растворимость золота в H_2SO_4 различной концентрации при 18° C равна: 1,32; 2,61; 29,6% в 1,1; 10,8 и 35,8 N H_2SO_4 соответственно. Анодное растворение золота ускоряется при повышении температуры и в присутствии HCl при малой плотности тока [1527—1530]. Изучено [1145] окисление поверхности золотого электрода при анодной поляризации в растворах HClO_4 . При понижении кислотности в 100 раз (от 0,1 до 0,001 M) потенциал закономерно смещается в сторону положительных значений на 60 мв;

в растворах $0,0001 M$ $HClO_4$ такой зависимости не наблюдается. При анодном процессе выделяется кислород и поверхность анода покрывается $Au_2O_3 \cdot xH_2O$, поскольку потенциал $1,36$ в совпадает с потенциалом системы $Au(OH)_3/Au$ [983].

Электрохимическое поведение $AuCl_3$ и $KAuCl_4$ в $0,1-2,5 M$ KCl при $25-75^\circ C$ при анодной и катодной поляризациях золотого электрода изучал Поли [1308]. Часто используют платину как материал индикаторного электрода при амперометрическом определении золота.

Бейерман [790] изучил влияние различных факторов (материал и размер электрода, состав фона, время, температура, скорость перемешивания и др.) на вольтамперные кривые растворов $AuCl_3$. Им предложен метод определения $0,57-100$ μg $Au(III)$; стандартное отклонение $3,2-7,5\%$. Определению 4 μg Au на фоне HF (40% -ная $HF + H_2O = 1 : 2$) не мешают по 10 mg Al , Ni , Co , Ba , Sr , Ca , Mg , K , Na , Li , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, ClO_4^- , SiO_3^{2-} , оксалат, хлорид тетрафениларсония и оксихинолин. Мешают платиновые металлы. На фоне 10% -ного NH_4Cl (pH $1,6$) определению 4 μg Au не мешают по 10 mg Na , K , Ca , Sr , Ba , Mg , Ni , Co , Zn , Mn , Zr , $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , SCN^- , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, оксихинолин, купферон, гидроксилламин. Мешают платиновые металлы.

Исследовано [50] поведение $Au(III)$ на вращающемся микродисковом платиновом электроде. Четкие волны восстановления $Au(III)$ получаются на фоне $0,1 M$ KCl , $NaCl$, $LiCl$, NH_4Cl , $NaNO_3$, $NaClO_4$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$; на фоне $0,1 M$ CH_3COONa высота волны золота снижается; еще более пологий подъем кривой на фоне $0,1 M$ хлоргидрата этиламина. На высоту волны и потенциал восстановления золота не влияет концентрация электролита фона KCl или $NaNO_3$ в интервале $10^{-5} - 2 M$. Поведение золота на вращающемся платиновом проволочном электроде на фоне $0,1 N$ H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ и H_3PO_4 изучали Пащенко и Сонгина [403]. Вртилкова и Кальвода [1496] исследовали поведение $Au(III)$ на фоне $10 M$ HNO_3 методом осциллографической полярографии с использованием вибрирующего платинового электрода. На осциллограмме отчетливо проявляется катодный пик при $+0,80$ в и значительно меньший анодный пик при $+1,3$ в (отн. н.к.э.). Метод позволяет определять $10^{-4}-10^{-10}$ г-ион/л Au . При определении 10^{-6} г-ион/л $Au(III)$ микрометодом допустимо присутствие 10-кратных количеств Ag или $Hg(I)$.

Для определения $4,3-16,2$ $\mu g/ml$ Au предложен полярографический метод, основанный на прямой пропорциональной зависимости между высотой волны восстановления золота на вращающемся платиновом электроде при потенциале $+0,6$ в (отн. н.к.э.) от концентрации $2 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Au . Ошибка определения методом добавок и по калибровочному графику составляет $2-3\%$ [50]. Разработан метод определения $0,025-2,50$ mg Au на фоне $1 M$ HCl при помощи микродискового электрода. Золото восстанавливается при потенциале электрода $+0,60$ в. Платина и палладий

существуют в этих условиях в виде хлоридных комплексов и не восстанавливаются. Определению золота с ошибкой 2—3% не мешают 10-кратные количества Pt и 5-кратные количества Pd. Для повышения селективности рекомендуется использовать фон 1 M NaBr + 2 M HCl. В этом случае определению золота с ошибкой 3—7% не мешают 20-кратные количества Pt и Pd. Метод применен для определения 0,13—1,86% Au в медном шламе, кеке, концентратах ПК-1 и ПК-2 и в кеке огарка [51]. Золото можно определять при концентрации $\geq 10^{-4}$ г-ион/л пульсполярграфическим методом на твердом платиновом электроде на фоне 1 M NaNO₃. Потенциал пика золота —0,15 в относительно платинового анода, ошибка $\leq 2,7\%$ [335].

Возможно [1101] определение $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Au методом осциллографической полярографии после электролитического обогащения золота. В качестве электрода применен платиновый вибрирующий электрод. Определению не мешает 10^{-2} г-ион/л Cu. Изучено [200] анодное растворение золота на графитовом электроде. Оптимальный потенциал электролиза золота на фоне 0,4 M HCl лежит в пределах от 0,0 до +0,4 в, потенциал пика анодного растворения +0,85 в. Разработан вольтамперометрический метод определения золота с чувствительностью $3 \cdot 10^{-6}\%$ в Ga и GaAs. Не мешают Cu, Pb и Ag.

Джекобс [1074] определял вольтамперометрически $5,0 \cdot 10^{-9}$ — $2,50 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л Au анодным окислением золота, электролитически осажденного на электроде из угольной пасты. Электролиз проводят при +0,1 в (отн. н.к.э.) в течение 15 мин, анодное растворение вышолняют при потенциале от +0,3 до +1,3 в, анодный пик наблюдается при +0,85 в. Фоном служит 0,1 M HCl. Метод позволяет анализировать смеси Au + Ag. Предложен [535] инверсионный вольтамперометрический метод определения 10^{-6} — $10^{-5}\%$ Au с применением электрода из угольной пасты. Метод заключается в электролитическом выделении золота при контролируемом потенциале +0,2 в на поверхности электрода в виде пленки на фоне 0,1—1,0 M HCl в течение 15—30 мин с последующим растворением золота при линейно изменяющемся потенциале от +0,2 до +1,3 в. Метод применен для определения $1 \cdot 10^{-4}\%$ Au в сурьме; 0,22—1,01% Au в покрытиях на вольфраме и молибдене; 0,32% Au в покрытиях на вольфрамовой нити, намотанной на никелевую деталь; $(0,9—1,3) \cdot 10^{-2}\%$ Au в золе растений. Ошибка при определении $5 \cdot 10^{-6}\%$ Au равна $\pm 12\%$. Позже этот метод применен [91] для определения 0,3 мкг/мл Au в полупроводниковых сплавах Sn — Au после разделения компонентов методом тонкослойной хроматографии. Фон 1 M HCl, потенциал предварительного электролиза +0,2 в, потенциал электро растворения 0,2—1,3 в, время накопления 10 мин. Найдено $0,29 \pm 0,01$ мкг/мл Au ($n = 6$, $\alpha = 0,95$), коэффициент вариации 2,8%. Монин [1242, 1243] определял 25—500 нг/мл Au методом пленочной полярографии с накоплением. Золото выделяют в течение 5 мин электролизом на электроде

из угольной пасты на фоне 0,2 М КВг в 0,1 М НСl при потенциале $-0,50$ в (отн. насыщ. хлорсеребряного электрода). При увеличении времени электролиза до 30 мин можно повысить чувствительность определения до 1 нг/мл Au.

ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Поведение золота при электролизе исследовал Вольвиль [1527—1530], изучивший влияние состава электролита, материала анода, величины тока, расстояния между электродами и другие факторы. Электролиз золота не подчиняется закону Фарадея, что может быть связано с одновременным существованием в растворе ионов золота различной степени окисления.

Соммер [1410, 1411] разработал метод определения золота при помощи внутреннего электролиза на медном аноде. Получены удовлетворительные результаты при определении 0,919—4,595 мг Au в растворе 0,1%-ной НСl при 80—85° С и начальном токе $I_B = 8$ ма, конечном токе $I_C = 2-4$ ма. Более точные и надежные результаты получены при электролизе растворов, содержащих 0,4%-ную HNO_3 . Ошибка определения 0,919—4,632 мг Au $\leq 1\%$. Определению 1,838 мг Au не мешает 0,5—5 г Cu; мешают цианиды.

Описан метод внутреннего электролиза в ячейке с разделенными камерами. Катодом является 5—10%-ная НСl, анодом 10%-ный NaCl; катод сделан из платины, анод — из цинка, серебра или магния. Метод пригоден для анализа сплавов Au — Ag — Cu [904]. Следовые количества золота можно выделить на 95% электролитически на стекловидном графитовом электроде в среде 1,5 М НСl + 0,5 М HNO_3 , 1 М $HClO_4$, 0,2 М КОН + 0,3 М KCN; 0,2 М КОН + 0,4 М KCN [349].

Исследовано электролитическое выделение на платиновом электроде золота и других элементов. В растворах 0,1М CH_3COOH + 0,4 М CH_3COONa можно определять золото в присутствии меди при контролируемом потенциале: +0,55 в для золота и $-0,05$ в для меди [562]. На фоне 0,4 М NaOH можно определить золото и цинк: при 0,00 в — золото, при $-1,50$ в — цинк [563]. На фоне 0,2 М $Na_4P_2O_7$ при pH 10 возможно определение золота в смеси Au + Cu, Au + Pd, Au + Cd при соотношении 1 : 1, а при pH 7 — в смеси Au + Cu [561]. Ниже приведены потенциалы восстановления Au(III) на платиновом катоде на различных фонах:

Фон	$E, \text{ в (отн. н.к.э.)}$
0,4 М НСl	+0,70 [558]
0,4 М H_2SO_4	+0,70 [557]
0,1 М CH_3COOH + 0,4 М CH_3COONa	+0,55 [562]
0,4 М $H_2C_4H_4O_6$ + 0,1 М $KHC_4H_4O_6$	+0,50 [559]
0,5 М NaOH	0,00 [563]
0,4 М KCN + 0,2 М КОН	$-1,00$ [560]

Глава 8

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральные методы широко используются в аналитической химии золота из-за высокой чувствительности, экспрессности и простоты выполнения. Кросс [1130] еще в XIX в. одним из первых изучил спектральные линии и условия определения золота. Спектральные линии золота см. в работе [195].

Золото принадлежит к числу элементов с немноголинейным спектром [510]. Наиболее интенсивны следующие линии золота (в Å): 2427,95; 2641,49; 2675,95; 2688,71; 2700,89; 2748,26; 3029,20 и 3122,78. Чувствительность определения золота и мешающее влияние элементов указаны в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

Аналитические линии золота и их характеристика [248а]

Длина волны, Å	Чувствительность определения Au, в угольной дуге, %	Мешающие линии
2675,95	0,001	W 2675,87 (1%) Co 2675,98 (1%)
2427,95	0,001	Mn 2427,98 (1%) Sr 2428,10 (~1%) Pt 2428,04 (~1%)
3122,78	0,01	V 3122,90 (0,03%)
2748,26	<0,03	—
2700,89	~0,3	V 2700,94 (0,01%)
2352,65	≥1	—

Чувствительность повышается до 0,0003% при работе на дифракционном спектрографе ДФС-13; по линии 2675,95 Å в этом случае золото можно определять в пробах, обогащенных кремнием.

Определение золота прямым спектральным методом

Объект	Определяемые количества, %	Аналитические линии, Å	Отн. ошибка, %	Литература
Cu, CuO	$1 \cdot 10^{-3}$ См. *	Au 2675,95	15—20	[36]
CuO	$3 \cdot 10^{-3}$ См. *	Au 2675,95—Cu 2630,00	5—10	[168]
Ag	$\geq 5 \cdot 10^{-4}$	Au 2675,95	10—15	[531]
	$n \cdot 10^{-4}$ См. *	Au 2675,95 — фон	10—20	[301]
	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — фон	$\pm 6,5$	[648]
Be, BeO	$3 \cdot 10^{-4}$ См. *	Au 2675,95	20	[257, 258]
CdTe	$1,6 \cdot 10^{-4}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$	Au 2427,95	20—25	[585]
Сплавы In—Au—Ga	0,7—1,4	Au 2675,95 — In 2890	—	[544]
Сплавы In—Sb— Au—Ga	7	Au 2748,26 — In 2775,4	16	[543]
Sn	$9 \cdot 10^{-5}$ См. *	Au 2675,95	—	[697]
	$3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95 — фон	—	[680]
В и его соединения	$n \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95	20	[277, 364]
Se	$3,4 \cdot 10^{-5}$ — $1,1 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95	6—13	[698]
	$5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95	—	[151]
Te	$3 \cdot 10^{-5}$ См. *	Au 2675,95	15	[125]
	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	Au 2427,95 — фон 2833	≤ 20	[457]
	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Au 2427,95 — Ge 2592,54	—	[458]
	$5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — Te 2769,9	—	[148, 151]
U ₃ O ₈	$3 \cdot 10^{-5}$ См. *	Au 2675,95	—	[250]
Ru	$2 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$	Au 3122,78 — Ru 3120,5	5—10	[399]
Rh	$5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-1}	Au 3122,78 — Rh 3005,82	13	[296]
	$2 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$	Au 3122,78 — фон	17	[220]
Pd	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — Pd 2686,2	—	[149]
	$5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95	—	[153]
	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — Pd 2686,2	—	[220]
Os	$2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 3122,78 — Os 3124,93	—	[150]
Ir	$5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-1}	Au 3122,78 — Ir 3310,52	—	[296]
	$1 \cdot 10^{-2}$ — 10^{-1}	Au 3122,78 — Ir 3124,1	5—10	[399]
	$8 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — Ir 2884,0	5—10	[399]
Pt	$9 \cdot 10^{-5}$ См. *	Au 3122,78 — Pt 3079,57	—	[298]
	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95 — Pt 2674,5	—	[149]
	$5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95	—	[153]
	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — Pt 2674,57	—	[220]
	$2 \cdot 10^{-1}$ —5,0	Au 2644,49 — Pt 2645,37	—	[220]

Таблица 24 (окончание)

Объект	Определяемые количества, %	Аналитические линии, Å	Отн. ошибка, %	Литература
Свинцовый осадок	$2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — фон	6—12	[649]
	$(2-6) \cdot 10^{-2}$	Au 2427,95 — фон	6—12	[649]
Эмульсии фотослоев	$4 \cdot 10^{-2}$ —2	Au 3122,78 — фон	6—12	[649]
	10^{-4} — 10^{-1}	Au 2675,95	—	[4]
Силикаты	$(1-5) \cdot 10^{-5}$	—	—	[1462]

* Чувствительность определения золота (в %).

Для золота описаны методы эмиссионного спектрального, атомно-абсорбционного, рентгеновского эмиссионного, рентгено-спектрального, рентгенофлуоресцентного, сцинтилляционного анализа.

По способу подготовки пробы к анализу различают прямые спектральные и химико-спектральные методы.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Прямые спектральные методы

В рудах, минералах, горных породах и других объектах чувствительность обнаружения золота прямым спектральным методом в дуге по линии 2427,95 Å составляет около 10^{-3} %. Иногда для обнаружения используют линии 2675,95 и 3122,78 Å, но линия 2427,95 Å также и более селективна [690]. Для примера ниже показано влияние источника возбуждения на чувствительность обнаружения золота по линии 2675,95 Å в олове высокой чистоты [680]:

Источник возбуждения	Чувствительность обнаружения, $n \cdot 10^{-3}$ %
Конденсированная искра	3
Дуга переменного тока с прерывателем	1
Дуга постоянного тока	
проба — катод	0,3
проба — анод	1

Определение прямым спектральным методом дано в табл. 24.

Прямой спектральный анализ применяют для анализа медных сплавов, содержащих платиновые металлы и золото [378], полу-продуктов аффинажа [145, 154], горных пород [1504], минералов [1441, 1504], руд [1432, 1504], золотин из рудных концентратов [483].

Химико-спектральные методы

При химико-спектральном определении золота чувствительность и селективность повышают отделением основы или концентрированием микрокомпонента.

Методы с отделением основы

Наиболее часто основу отделяют отгонкой в виде летучих соединений, в этом случае исключена потеря золота, поскольку галогениды золота нелетучи при сравнительно низких температурах, необходимых для отгонки основы. Очень редко используют осаждение

Т а б л и ц а 25

Химико-спектральные методы определения золота с отделением основы

Объект	Способ отделения основы	Определяемые концентрации, %	Аналитические линии, Å	Литература
Be	Экстракция CHCl_3 основного ацетата	10^{-5} — 10^{-4}	—	[259]
B, B_2O_3 , H_3BO_3	Отгонка с HNO_3 + HF	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[68]
GaAs	Отгонка бромидов	$(0,7-2,0) \cdot 10^{-5}$	Au 2427,95	[337]
Si	Отгонка SiF_4 и SiCl_4	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[83]
	Отгонка SiF_4	$5 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[538]
	То же	$8 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-9}$	Au 3122,78 — Si 3020,00	[1489]
SiCl_4 , SiHCl_3	» »	$2 \cdot 10^{-7}$ См.*	Au 2675,95	[83]
Ge	Отгонка GeCl_4	10^{-6} — 10^{-5}	—	[259]
	То же	$2 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[84]
	» »	$6 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[256]
GeO_2	» »	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95	[84]
GeCl_4	» »	$2 \cdot 10^{-7}$ См.*	Au 2675,95	[84]
Sn	Отгонка SnBr_4	$3 \cdot 10^{-7}$ См.*	—	[336]
	Отгонка SnCl_4	$5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	Au 2675,95	[678]
	То же	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95	[677, 679]
Pb	Осаждение PbSO_4	10^{-6} — 10^{-4}	—	[259]
Pb, PbO , Pb_2O_4	Осаждение PbCl_2	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95 — Pb 2663,17	[166]
Bi	Осаждение BiI_3	10^{-5} — 10^{-4}	—	[259]
Te	Осаждение TeO_2	$1 \cdot 10^{-4}$ См.*	Au 2675,95	[613]
J_2	Отгонка J_2	$2 \cdot 10^{-7}$ См.*	Au 2675,95	[623, 624]
	То же	$2 \cdot 10^{-6}$	Au 2675,95 — In 3039,4	[454]
Os	Отгонка OsO_4	$5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Au 2675,95 — — фон	[152]

* Чувствительность определения золота (в %).

дение макрокомпонента в виде малорастворимого соединения; экстракцию применяют только для отделения бериллия. В табл. 25 представлены данные о применении метода при анализе различных объектов.

Методы с использованием концентрирования золота

Наиболее часто для этих целей используют активированный уголь, достаточно полно концентрирующий даже микроколичества золота (табл. 26).

Т а б л и ц а 26

Химико-спектральные методы определения золота с концентрированием микропримесей активированным углем

Объект	Определяемые количества, %	Аналитические линии, Å	Литература
Sn	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95	[677, 679]
Катодная медь	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	Au 2675,95 — Ge 2709,6	[304]
Черновая медь	$2,2 \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95	[279]
Катодный никель	$(1,2—5,9) \cdot 10^{-3}$	Au 2675,95	[279]
Цианидные растворы	$6 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	Au 2675,95 — Pt 2659,45	[518]

* Чувствительность определения золота, (в %).

Очень часто активированный уголь используют как коллектор для концентрирования микрокомпонента при выделении его различными реагентами. При осаждении золота и других микрокомпонентов тиомочевинной в среде 1 N HCl [499, 500] полнота извлечения золота 97—100%. Метод применен для определения золота в медно-никелевых рудах с чувствительностью $2 \cdot 10^{-6}$ % (по линии Au 2675,95 — Co 2649,9); определению не мешают Pt, Rh, Pd, Ir и Ru. Описано выделение золота на активированном угле при действии на раствор анализируемого объекта диэтилдитиокарбамината. Для полноты выделения золота к пробе прибавляют сульфид кадмия и пропускают сероводород; готовый сульфид кадмия можно заменить растворимой его солью. Метод позволяет определять [407] золото с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ % по линии Au 2675,95 Å в хлоридах, карбонатах и нитратах щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов и магния. Чувствительность можно повысить [408, 409] до $2 \cdot 10^{-8}$ % Au, применяя газоразрядную трубку с полным катодом.

Сероводород можно заменить тиаоацетамидом и для концентрирования микрокомпонента ввести дополнительно 8-оксихинолин; такие коллекторы были успешно применены при анализе HCl [410], щелочей [411, 413] (чувствительность $1 \cdot 10^{-6}$ % Au), солей

щелочных и щелочноземельных элементов [408, 409]; P_2O_5 , H_3PO_4 , RbH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $RbCl$, $CsCl$, KCl [415] (чувствительность $1 \cdot 10^{-5}\%$ Au); мочевины [413] (чувствительность $1 \cdot 10^{-6}\%$ Au).

Сорбцию золота активированным углем с хлорированным лигнином применяли [70] для определения золота с чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}\%$ в солоноватых и слабоминерализованных водах.

Для концентрирования можно использовать тиосульфат натрия, в качестве коллектора — ионы меди. Сульфиды восстанавливаются в токе водорода до металлов. Метод применен для анализа медных продуктов: руд, шлаков, сбросовых растворов [317], исходных продуктов медно-никелевого производства [124] и руд [479]. Чувствительность 10^{-4} — $10^{-3}\%$ Au.

В качестве коллекторов используют малорастворимые сульфиды — Bi_2S_3 в присутствии винной кислоты при анализе Al [507] и GaAs [506]; PbS при анализе биотита из гранита, минералов и пород [1192, 1193]; In_2S_3 при анализе InP [504]. В элементном состоянии золото соосаждают с теллуром [936] при анализе растворов, цинковых концентратов, пиритов, горных пород, шламов благородных металлов. Можно применять цементацию цинком [532] при анализе растворов, содержащих элементы платиновой группы. Как носители-коллекторы используются гидроокиси некоторых элементов: $Bi(OH)_3$ [505] при анализе Ga, As, GaAs; $Fe(OH)_3$ в присутствии $SnCl_2$ [455] при анализе сульфидных минералов, вод, силикатных и карбонатных пород.

Сравнительно редко используют экстракцию органическими растворителями: бутилацетатом [263], диэтиловым эфиром [655], изоамиловым спиртом [1354], смесью метилэтилкетона с хлороформом [1100], хотя методы и применимы при анализе различных объектов: галлия, цианидных растворов, пород, руд, минералов, медных и свинцовых концентратов. В последнее время микропримеси стали концентрировать экстракцией внутрикомплексных соединений. Бабко [37, 38] экстрагировал хлороформом примеси в форме диэтилдитиокарбаминатов, 8-оксихинолинов из растворов с pH 5,5—6,0. при анализе KOH, NaOH, KNO_3 и $NaNO_3$ (чувствительность $10^{-7}\%$ Au). Шкробот и соавт. [684] определяли $n \cdot 10^{-6}\%$ Au в теллуре, экстрагируя дитизонат золота из растворов 2,5 M HCl.

Отделение микропримесей с использованием ионитов IRA-400, КУ-2, АН-18 и смеси целлюлозы с этилцеллюлозой позволяет определять золото при анализе растворов [1174], мышьяка, $AsCl_3$ [398], горных [501] и силикатных [824] пород, геологических материалов [720], морской воды [821].

При определении 10^{-4} — $10^{-7}\%$ Au очень перспективны пробирно-спектральные методы, точность которых обсуждена в [521]. Примеры их применения приведены в табл. 27.

Недостатком пробирно-спектральных методов является довольно большая (20—100 г) навеска анализируемого объекта.

Пробирно-спектральное определение золота

Объект	Определяемые количества, %	Аналитические линии, Å	Литература
Материалы свинцового производства	$2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	Au 2675,95 — Co 2649,9	[657]
Сульфидные и урановые руды	—	Au 2700,89; 2982,11; 3029,20; 3204,74	[1030]
Руды, горные породы	$2 \cdot 10^{-8}$	Au 2675,95 — Ag 3130,0	[57]
Гранит	$1 \cdot 10^{-6}$	—	[898]
Диабаз	$5 \cdot 10^{-7}$	—	[898]

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Число атомно-абсорбционных методов определения золота пока еще сравнительно невелико, так как его стали применять для определения золота немногим более 10 лет назад. Высокая чувствительность и селективность делают этот метод одним из перспективных в аналитической химии золота.

Для определения используют резонансную линию 2428 Å, и только в одной работе [1433] авторы использовали линию 6278 Å. В большинстве методик определению золота не мешают его обычные спутники — платиновые металлы и серебро [188, 1433].

Разработан [1109] метод определения 5—50 $\mu\text{кг/мл}$ Au в присутствии 5 мг Cd, Pb, Fe + Al, Zn + Mn + Co + Ni, Mg + Ca + Sr + Ba, Cl^- , Br^- , SCN^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} + $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, NO_3^- + CH_3COO^- , 2 мг Cu, Bi, Fe + Al + Cr(VI). Гренивальд [1004] определял $6 \cdot 10^{-7}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Au в хлоридных и цианидных растворах в присутствии 1 г-ион/л SO_4^{2-} , NO_3^- ; $2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л Ca, Cu, Mg, NH_4^+ , SO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л Zn, Co; $2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Mn, Ni, следовых количеств серебра; метод применен для определения $n \cdot 10^{-5}\%$ Au в рудах. В методе Стрелова [1435] определению $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}\%$ Au в отработанных цианидных растворах не мешают Cr(VI), Mo, Ga, As(V), Sb(V), Sn(IV), Se(IV), Te(IV), Ge, Tl(III). Этот метод применен [1406] для определения 0,5—100 мг/л Au в производственных цианидных растворах, содержащих $\leq 0,01$ г-ион/л Ca, Ag, Te, Cu, Zn, Mg, Co, Fe, SCN^- ; $\leq 0,1$ г-ион/л Cl^- ; 0,8% этилендиаминтетраацетата.

Высокой чувствительности определения достигают подбором режима подачи раствора в пламя горелки и концентрированием золота; селективность повышают отделением золота. Отмечается [1186], что на чувствительность и правильность определения влияет температура пламени горелки. Показано [248], что при определении золота в отходящих газах пламени чувствительность увели-

чивается в 8 раз. Влияние кислот, цианида, тиомочевины, ацетонциангидрина на результаты определения золота в растворах рассмотрено Малых и соавт. [339]. Чувствительность определения повышают также использованием ацетилен-воздушного пламени [1406].

Для концентрирования золота чаще всего пользуются экстрагированием золота метилизобутилкетонем. Метод применяют для определения $2,7 \cdot 10^{-4}\%$ Au в бедных рудах [1152]; $\geq 3 \cdot 10^{-5}\%$ Au в пиритных огарках [1418]; $\geq 5 \cdot 10^{-8}\%$ Au в природных водах [1557]; $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}\%$ Au в отработанных цианидных растворах [1435]; $8 \cdot 10^{-5}\%$ Au в металлургических образцах [1001]. Отмечается [1152], что при экстракции метилизобутилкетонем по чувствительности метод приближается к пробирно-атомно-абсорбционным и пробирно-нейтроноактивационным. Значительно реже золото экстрагируют изоамиловым спиртом [356], — например, при анализе технологических растворов и электролитов, и диизобутилкетонем [1003, 1004] из растворов, содержащих хлорид триоктилметиламмония или триоктиламин. Фишкова [622] повышала чувствительность определения золота в 10—20 раз экстрагированием золота изоамиловым спиртом из растворов, содержащих диэтилди-тиокарбаминат и иодид калия. Метод позволяет определять золото с чувствительностью 0,01 *мкг/мл*.

Соосаждение с теллуром рекомендовано проводить при определении $2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}\%$ Au в рудах [587] и $2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}\%$ Au в бедных цианидных растворах [1380]; соосаждение с ронгалитом [188] использовали для концентрирования золота в присутствии других благородных металлов; при анализе руд рекомендуется [127] концентрировать золото в медном (чувствительность $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ Au) или в серебряном (чувствительность $5 \cdot 10^{-5}\%$ Au) корольках. Лун [1189] определял 4—500 *мкг* Au в серебряных корольках, содержащих 16—1351 *мкг* Pt и 4—850 *мкг* Pd.

Метод атомной абсорбции применяют для определения золота в палладиевом, серебряном и иридиевом концентратах [186]; медных и никелевых шламах, огарках шлама, кеках огарка, вторичных и шлаковых анодах [187]. Золото с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}\%$ определяют [735] в водных растворах в присутствии $1 \cdot 10^{-2}\%$ Co, $5 \cdot 10^{-3}\%$ Ni, по 0,1% Pb и Fe. Метод перспективен [126] при анализе растворов, содержащих превосходящие количества ионов цветных металлов и сильных кислот; его можно применять для определения золота в свинцовых и серебряных сплавах, свинце, цинке и меди.

Обзор атомно-абсорбционных методов определения золота см. в [768].

ДРУГИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Разработан метод определения ≤ 100 *мкг* Au с ошибкой < 1 *мкг* с помощью рентгеновского эмиссионного спектрографа; метод основан на использовании характеристического излучения золота,

нанесенного на биологическую или фильтровальную бумагу и облученного рентгеновскими лучами. Аналогично золоту ведут себя Zn, V, Cu, Fe, Ag, Br, Pb [1302].

В ваннах для гальванизирования золото определяли рентгено-спектральным методом [787]. Не мешают Ni, Cu, Ag; ошибка 1—3%.

Рентгенофлуоресцентный метод применен для обнаружения и определения золота в золотом припое. Обнаруживаемый минимум равен 1,2 мкг Au [1092]. Рентгенофлуоресцентный метод позволяет определять 0,2—5% Au в серебряном корольке и 0,004—0,1% Au в хлоридных растворах. Не мешают Pt, Pd, Rh и Ir [864]. Обзор рентгенофлуоресцентных методов определения золота см. [768].

Разработан [280—282] **сцинтилляционный способ** спектрального анализа, основанный на счете вспышек линий при попадании частиц золота в источник возбуждения. Для счета использованы линии 2675,95 и 2427,95 Å. Метод применен для определения $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % Au в рудах [282].

Применение спектрального анализа для руд и минералов см. в работе [510], в золотой промышленности — [386]. Спектральные методы обобщены в монографиях [62, 766, 967], руководстве [466] и обзорах [757, 768, 1229]; применение спектрального анализа для определения золота приведено также в работах [16, 123, 138, 140, 146, 147, 219, 221, 255, 295, 315, 377, 385, 387, 395, 396, 485, 520, 523, 709, 710, 887, 1017, 1087, 1184, 1363, 1497].

Глава 9

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Радиоактивационные методы применяются для определения золота в разнообразных природных и промышленных объектах, при этом сочетается надежность анализа с высокой чувствительностью. Общие принципы нейтроноактивационного анализа (теория, вычисления, чувствительность определения, аппаратура, количественная интерпретация полученных данных, типы анализируемых объектов) описаны в работе [1007].

При облучении ^{197}Au фотонами с энергией 35 Мэв образуется изотоп ^{196}Au [$^{197}\text{Au}(\gamma, n)^{196}\text{Au}$], который можно использовать для определения золота. Чувствительность $5 \cdot 10^{-9}$ г Au [900].

При бомбардировке золота протонами с энергией 8—60 Мэв получают изомеры золота и ртути [1468]: $^{197}\text{Au}(p, n)^{197m}\text{Hg}$, $^{197}\text{Au}(p, pn)^{198m}\text{Au}$, $^{197}\text{Au}(p, 3n)^{195m}\text{Hg}$.

При облучении ^{197}Au быстрыми нейтронами с энергией 14 и 3 Мэв протекают ядерные реакции $^{197}\text{Au}(n, 2n)^{196}\text{Au}$ и $^{197}\text{Au}(n, n')^{197m}\text{Au}$ соответственно, а при облучении тепловыми нейтронами с энергией 0,025 эв происходит следующая реакция [1478]: $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$.

Последнюю реакцию наиболее часто используют при активационном определении золота вследствие высокого сечения активации тепловыми нейтронами (98 барн) и сравнительно большого периода полураспада изотопа ^{198}Au ($T_{1/2} = 65$ час).

Электронные спектры активности изотопов 194 , 196 , ^{198}Au приведены в работе [721], β -спектр ^{198}Au в [174, 669], ядерно-физические константы изотопов золота — в справочнике [9].

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИОАКТИВАЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Активированную микропримесь ^{198}Au обычно идентифицируют и количественно определяют либо растворением анализируемого образца с добавлением носителя и последующим разделением обычными аналитическими методами, либо непосредственным измере-

нием γ -спектра облученного образца. Последнее используют сравнительно редко [98, 101, 165, 253, 324, 329, 833, 895, 1148, 1149, 1175, 1532] вследствие низкой селективности.

Определению ^{198}Au мешают ^{41}Ca , ^{47}Ca , ^{85}Sr , ^{86}Sr , ^{93}Zr , ^{95}Zr , ^{46}Sc , ^{203}Hg , ^{76}As и другие изотопы [329]. Для устранения мешающего влияния Mg, Ca, Ti, V, Cu, Nb, Ag и Th активность измеряют через 3 час после облучения пробы. Предел чувствительности $6 \cdot 10^{-4}\%$ Au при анализе растворов и руд [1478].

Пережогин и Алимарин [417] снизили влияние спутников золота при анализе горных и осадочных пород облучением пробы в кадмиевой оболочке, вследствие чего повышается и чувствительность определения (табл. 28).

Т а б л и ц а 28

Условия облучения при определении золота в горных и осадочных породах

Объект	Облучение без кадмиевой оболочки		Облучение в кадмиевой оболочке	
	Время «охлаждения», час	Чувствительность, %	Время «охлаждения», час	Чувствительность, %
Гранит	7	$7 \cdot 10^{-5}$	7	$1 \cdot 10^{-5}$
Дунит	2	$1 \cdot 10^{-5}$	5	$3 \cdot 10^{-5}$
Глинистый сланец	7	$6 \cdot 10^{-5}$	—	—
Известняк	8	$7 \cdot 10^{-6}$	5	$2 \cdot 10^{-6}$

При облучении образцов в кадмиевой оболочке увеличивается активность золота относительно активности изотопов Na, Fe, Cu, Sc, Al, K, Mn, Mg и других элементов. Например, активность золота увеличивается относительно активности натрия примерно в 15 раз. Резонансный интеграл активации составляет 1158 *барн*, кадмиевое отношение 2,7 [322]. Определение возможно вследствие того, что резонансный интеграл активации значительно превышает сечение активации. Облучение в кадмиевой оболочке резко уменьшает влияние железа. В присутствии мышьяка пробу предварительно обжигают в муфельной печи при $700\text{--}900^\circ\text{C}$; вместе с мышьяком удаляются также сера и сурьма. Такие приемы позволяют определять $1 \cdot 10^{-5}\%$ Au без разложения руды.

Чувствительность определения повышают сочетанием благоприятных условий облучения с последующим радиохимическим выделением изотопа ^{198}Au . Так, чувствительность определения золота без разложения образца составляет $3 \cdot 10^{-8}$ г, с предварительным выделением золота соосаждением с теллуром — $3 \cdot 10^{-9}$ г, а с радиохимическим выделением — $1 \cdot 10^{-10}$ г [328].

Для повышения чувствительности определения до $10^{-7}\%$ Au необходима радиохимическая очистка.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА ПЕРЕД АКТИВАЦИОННЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ

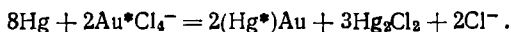
Разработана [1360] схема активационного анализа высокочистых материалов (Be, Al, Fe) на содержание 62 примесей. Золото определяют с чувствительностью 0,003 мкг. Облученный образец растворяют в смеси HCl, HNO₃, HBr и H₂SO₄. При этом в осадок выпадают соединения стронция, серебра, бария, тантала, вольфрама; в дистиллят переходят соединения мышьяка, селена, брома, рутения, молибдена, олова, сурьмы, теллура, рения, осмия и ртути; в растворе находятся остальные элементы. При введении носителя (золота) и действии цинком в среде HCl или смесью HgCl₂ + SnCl₂ в осадок выпадают палладий, иридий, платина и золото.

Предложена [978, 979] схема разделения элементов при анализе различных объектов. Все элементы делят на несколько групп [979]: Ge, As, Sb, Sn, Se и Hg отделяют дистилляцией; W и Si образуют малорастворимые оксигидраты; в отдельные группы попадают Au, Ag, Pt, Ir — благородные металлы; Ca, Sr, Ba — щелочноземельные металлы; Na, K, Cs — щелочные металлы; редкоземельные элементы; прочие элементы (Cu, Cd, Fe, Cr, Ga, In, Ni, Zn, Mo, Zr, P).

Разработана [119] схема разделения 31 примеси методом экстракции. Хлориды золота, сурьмы, галлия и железа экстрагируют из сильносолянокислой среды β,β'-дихлордиэтиловым эфиром, промывают экстракт 9 M HCl и измеряют активность. Метод позволяет определять 5·10⁻¹⁰% Au в трихлорметилсилане.

Для разделения микропримесей Cr, Ni, Co, Cu, Mn, Cd, Mo, Fe, Na, Np и Au при их определении в уране используют метод хроматографии на бумаге [886]. Растворителем является смесь этанол — HCl — вода (75 : 20 : 5), уран отделяют на бумаге, используя в качестве растворителя смесь диэтилового эфира с HNO₃ (95 : 5); при этом все микрокомпоненты остаются на старте. Активационный анализ сочетают с хроматографией на бумаге при определении золота в трихлорсилане [886]. Предложена [1086] схема разделения примесей при анализе HCl, HNO₃ и H₂O₂, используемых в полупроводниковой технике. Чувствительность составляет 10⁻¹⁰ г Au.

Быстрый метод выделения золота основан на окислительно-восстановительной реакции Au(III) с ртутью [1244]:



Обмен заканчивается за 1 мин. Метод очень избирателен, чувствительность 5·10⁻⁹ г/мл Au. Из раствора 0,2 M HNO₃ объемом 4 мл 3,6·10⁻⁵ з-ион/л Au извлекается на 99,9% посредством 300 мкл ртути. Метод применен для определения 9·10⁻⁶% Au в пирите [1187].

Для выделения золота использовалась [1397] пробирная плавка. Метод применен для определения $3,6 \cdot 10^{-4}\%$ Au в горных породах из навески 10—25 г.

Разделение микропримесей Au, As, Sb, Sn, Mo, Ga, Cu, In и Zn при их определении в высокочистых веществах методом нейтронной активации рассмотрено в обзоре [1235].

Из методов выделения золота наиболее часто используют экстракцию [1524]. Однако практически отсутствуют реагенты, позволяющие селективно экстрагировать золото. Поэтому очень часто экстракцию используют как метод выделения золота и его химических аналогов, а затем золото дополнительно выделяют другими методами. В табл. 29 приведены объекты и важнейшие экстрагенты для выделения золота.

Т а б л и ц а 29

Выделение золота экстракцией перед активационным определением

Экстрагент	Анализируемый объект
Изоамиловый спирт Диэтиловый эфир	Бедные руды [1294] Ga [11], Ti [99], Se [671], Te [213], TeSn [106], медный и никелевый шламы [529], медный и никелевый концентраты [105], GaAs [319], InSb [108], кварц [1494], природная вода [1, 2, 31]
β, β' -Дихлордиэтиловый эфир Изопропиловый эфир	Si, As [28], Se [118], Pd [121], Pt [468], ткань головного мозга крысы [27]
Этилацетат	Отходы от очистки драгоценных металлов [1036], каменные и железные метеориты [1113] Cu [1045, 1534], Pb [640], Rh [103], Ru [104], Pd [102], Os [987], Pt [310, 988], силикатные породы [1425], руды [745], сульфидные минералы [109], железные метеориты [995], биологические объекты [953, 985]
Амилацетат Ацетилацетон Хинолин в CHCl_3	Бензин, асфальт, неочищенная нефть [874] Al, Si, Ge, Pb, Bi, HNO_3 , H_2O_2 , HCl [1236] Горные породы, руды, концентраты [654]

Особого внимания заслуживает субстехиометрический метод выделения золота, повышающий селективность экстракционного разделения. Субстехиометрическому определению элементов в радиохимическом анализе (активационный анализ, метод изотопного разбавления) посвящен обстоятельный обзор Ружички и Стары [508]. Найдены [1421] оптимальные условия разделения различных элементов, в том числе условия выделения золота, при их субстехиометрическом определении. Метод подробно рассмотрен Алимариным и Пережогиним [10].

Разработан [416] активационный метод определения золота в горных породах и метеоритах субстехиометрическим экстракцион-

ным выделением золота хлороформом в виде соединения с тетрафениларсонием. Изучено [724] влияние различных факторов на субстехиометрическое разделение в активационном анализе путем экстракции тетрафениларсониевых солей ацидокомплексов металлов. Метод [416] был применен Аношиным и Потапьевым [22] для определения $3 \cdot 10^{-8}$ — $2,8 \cdot 10^{-7}$ % Au в гранитах: биотитовом, порфире, аплите, кварце, полево шпате, биотит-мусковитовом, мусковит-альбитовом, мусковит-альбит-лепидолитовом.

Предложен субстехиометрический метод выделения золота экстракцией тетрахлораурата трифенилгуанидиния при анализе горных пород [486, 488]; чувствительность 10^{-8} — 10^{-7} % Au. Определению золота в горных породах мешает только $\geq 0,01$ % Tl [490]. При экстрагировании золота в виде тетраданоурата трифенилгуанидиния хлороформом можно определять 10^{-7} — 10^{-6} % Au в горных породах [487]. Не мешают по 1 мг Ga, Sb(III, V), Sn(II), Zn, Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Ir(IV), Cu, 0,37 мг Pd(II), 0,5 мг Tl(III), 45 мг Al, 27 мг K, 4,5 мг Ca.

Разработан [771, 772] субстехиометрический метод определения золота путем его экстракции диэтилдитиокарбаминатом меди в хлороформе из растворов 0,05—8 N HCl или H_2SO_4 . Не мешают многие ионы, мешают только большие количества палладия. Метод позволяет определять золото с чувствительностью $2 \cdot 10^{-10}$ г с ошибкой $\pm 5\%$ в высокочистом свинце и горных породах.

Золото определяют [1133] в железе активационным методом, выделяя его субстехиометрически в виде диэтилдитиокарбамината. Во втором варианте вначале золото экстрагируют этилацетатом, а затем субстехиометрически реэкстрагируют диэтилдитиокарбаминатом цинка. Описано субстехиометрическое выделение золота хлороформом с помощью роданина C; метод использован при анализе меди [286].

Иногда для отделения золота используют иониты: аниониты амберлит IRA-400 при анализе Cu [1045]; дауэкс 1X8 при анализе Ti [1275], TiO_2 [1275, 1276], рутила, анатаза [1276], Nb, Ta [739]; АВ-17 при анализе Al [461], InAs [85], SiO_2 [247, 248, 363], $SiCl_4$, Ge [247], природной воды [2, 31]; катионит дауэкс-50 при анализе платины [81].

Из восстановителей особенно часто используют $N_2H_4 \cdot HCl$ или $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ [1, 2, 99, 103—105, 213, 264, 328, 1273, 1274], H_2O_2 в щелочной среде [11, 328, 671], медный порошок [777], $NaNO_2$ [103, 104, 213]. Эти методы применяют в сочетании с другими методами отделения и выделения золота.

Отделение в виде сульфида Au_2S_3 вместе с сульфидами Pt, Pd, Ir и Cu применяют при анализе катодного никеля [210] и $LiNO_3$ [375].

При активационном анализе пользуются преимущественно методами выделения микрокомпонента. Однако описан ряд методов, когда вначале отделяют основную массу макрокомпонента (табл. 30).

Отделение макрокомпонента перед активационным определением золота

Макрокомпонент	Способ отделения
Ag	Осаждение в форме AgCl [701]
Ga	Хлорирование и отгонка GaCl ₃ [1267, 1268]
In	Экстракция диизопропиловым эфиром из раствора 4,5 М HBr [706]
Zr	Осаждение в форме ZrO(H ₂ PO ₄) ₂ в растворе 20%-ной H ₂ SO ₄ [1228]
Si	Отгонка SiF ₄ [980]
Ge	Осаждение в форме GeO ₂ ·xH ₂ O [482, 688]
Pb	Осаждение в форме PbSO ₄ [640]
Nb, Ta	Отделение на анионите дауэкс 1X8 [739]
As	Отгонка в форме бромида [117]

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Мейнке [1225] отмечает высокую чувствительность активационного определения золота по сравнению со спектральными, фотометрическими и амперометрическими методами. Он более объективен, чем пробирный анализ, а при низких содержаниях золота (меньше 0,5—1 г/т) и более точен [321]. Эти обстоятельства в сочетании с быстрой и простой метода способствовали его применению в контроле производства, при анализах золы растений, почв, пород и рудоносных кварцевых жил [328].

Изучена точность активационного определения золота в рудах [321, 865]. При массовом анализе руд на содержание золота метод активационного анализа имеет ряд преимуществ перед пробирным: исключается разрушение образца и не требуется радиохимического разделения изотопов. Мешающее влияние других элементов снижается резонансной активацией образца в кадмиевой оболочке [323].

Описан активационный метод определения около 10⁻⁵% Au в рудах [324, 326, 654, 745, 767, 884, 1149, 1150, 1294], остатках после цианидной обработки руд [1148]; 1·10⁻⁴% Au в концентратах [654]; 8·10⁻¹⁰—2·10⁻³% Au в минералах [109, 692, 715], метеоритах [416, 692, 884, 995, 996, 1113], космической пыли [867] и фильтрующих тканях для сбора космической пыли [990]. Изотоп ¹⁹⁸Au применен при исследованиях гидрометаллургических процессов извлечения золота [627].

Селективность активационного метода показана на примере обнаружения золота в кварцевой породе [162]. Обсуждена интерпретация γ-спектров при активационном анализе многокомпонентных систем, например горных пород [320]. Для них очень часто используют активационный метод определения золота [22, 165,

Определение золота в элементах *

Объект	Чувствительность определения	Определяемые количества золота, %	Относительная ошибка, %	Литература
Cu	—	$1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$	5	[1175]
	—	$1,1 \cdot 10^{-7}$	5	[10]
	—	$1 \cdot 10^{-8}$	—	[1045]
Ag	$6,8 \cdot 10^{-11} \text{ з}$	$(2-8) \cdot 10^{-4}$	—	[1534]
	$3,5 \cdot 10^{-9} \text{ з}$	$5,2 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-3}$	—	[240]
	$8,6 \cdot 10^{-8} \text{ з}$	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	—	[497]
Be	—	$3,7 \cdot 10^{-8}$	47	[374]
Zn	—	$3,1 \cdot 10^{-7}$	5	[10]
Al	$10^{-9} \%$	—	10-50	[460, 462]
	—	$\geq 10^{-8}$	—	[1274]
	—	$10^{-7} - 10^{-8}$	—	[1268]
Ga	$5,9 \cdot 10^{-9} \text{ з}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	10-20	[107]
	$2 \cdot 10^{-8} \%$	—	—	[1273]
In	$1 \cdot 10^{-7} \%$	—	—	[1273]
Ti	—	$1,7 \cdot 10^{-7}$	10-20	[707]
	—	$(2,12 - 3,01) \cdot 10^{-7}$	10-15	[99]
Si	—	$5 \cdot 10^{-11}$	—	[1275]
	—	$1 \cdot 10^{-9} - 3,88 \cdot 10^{-8}$	—	[368]
	—	$10^{-9} - 10^{-5}$	—	[814]
	$10^{-9} \%$	—	—	[1289]
	$2 \cdot 10^{-10} \text{ з}$	—	—	[511]
Ge	10^{-11} з	$1,6 \cdot 10^{-7}$	10	[28, 29]
	$1 \cdot 10^{-9} \%$	$4 \cdot 10^{-7}$	—	[185]
	10^{-10} з	—	—	[511]
Sn	—	—	—	[482]
Pb	—	$2,9 \cdot 10^{-8} - 2,38 \cdot 10^{-4}$	—	[1135]
	$1 \cdot 10^{-8} \%$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	5	[10]
P	—	—	10-20, 9	[705]
	$1 \cdot 10^{-8} \%$	$4 \cdot 10^{-8} - 1,35 \cdot 10^{-3}$	1,6-5,9	[777]
As	$2 \cdot 10^{-10} \text{ з}$	—	10-20	[704]
	$5 \cdot 10^{-8} \%$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	10	[28, 29]
Bi	—	—	10-20	[703]
Se	—	$1,6 \cdot 10^{-8}$	5	[10]
	10^{-11} з	$10^{-7} - 10^{-8}$	10-20	[670]
	$2 \cdot 10^{-11} \text{ з}$	$4,7 \cdot 10^{-7} - 3,9 \cdot 10^{-8}$	—	[671]
Te	—	$4 \cdot 10^{-8}$	—	[118]
	—	$3,3 \cdot 10^{-7} - 1,9 \cdot 10^{-4}$	—	[213]
	—	$10^{-8} - 10^{-5}$	15-30	[670]
Fe	—	$4 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-5}$	—	[1133]
Ni	$6,8 \cdot 10^{-11} \text{ з}$	$7 \cdot 10^{-8}$	—	[240]
Ru	—	$7,4 \cdot 10^{-4}$	—	[104]

Таблица 31 (продолжение)

Объект	Чувствительность определения	Определяемые количества золота, %	Относительная ошибка, %	Литература
Rh	$1,2 \cdot 10^{-8} \text{ г}$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-5}$	—	[100]
	$2 \cdot 10^{-11} \text{ г}$	$\geq 1,5 \cdot 10^{-4}$	—	[122]
Pd	—	$(1,5-2,5) \cdot 10^{-4}$	10—30	[103]
	10^{-10} г	$3,2 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-3}$	10—40	[102]
	—	$(1,5-2,1) \cdot 10^{-4}$	—	[120]
Os	$1 \cdot 10^{-8} \text{ г}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	[121]
	—	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	—	[987]
Pt **	—	$(0,61-1,1) \cdot 10^{-4}$	—	[1245]
	$1 \cdot 10^{-5} \%$	—	—	[988]

* См. также [11, 246, 253, 391, 461, 468, 545, 589, 640, 700, 701, 706, 739, 792, 833, 859, 980, 1035, 1049, 1062, 1076, 1147, 1203, 1228, 1265, 1287, 1287, 1346, 1464].

** По γ -излучению ^{199}Au .

308, 416, 488, 490, 654, 692, 884, 901, 1425, 1505], позволяющий определять $3 \cdot 10^{-3} \%$ Au. Рассмотрен [327] учет самоэкранирования нейтронов золотом материала породы, основным составом горных пород и примесями с высоким сечением захвата нейтронов.

При анализе природной [1—3,31] и морской [390, 842, 1067] вод достигнута чувствительность $6 \cdot 10^{-10} \%$. Активационный метод используют при определении золота в биологических объектах [43, 186, 264, 328, 754, 830, 953, 972, 985, 1104, 1332, 1470, 1510].

Методы определения золота в элементах, производственных продуктах, полупродуктах и полупроводниковых материалах систематизированы в табл. 31,32.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАДИОАКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Андерс [725] считает перспективным использование в радиоактивационном анализе очень короткоживущих (5—24 сек) изотопов элементов: Au, W, Ag, Se, Hf, F, O. Продолжительность анализа составляет около 0,5 час. Для золота можно использовать пики с энергией 0,07 и 0,279 Мэв.

Для быстрого выделения атомов с небольшим периодом полураспада можно применять метод, предложенный Баумгартнером и соавт. [755]. Метод основан на одновременном восстановлении и экстракции металлической ртутью ионов тяжелых металлов (Au, Ag, Pt, Cu, Bi, Pb и др.) в присутствии маскирователей для Hg(II) и посторонних элементов. Для золота и серебра предложен метод их совместного выделения на ртути из раствора $1,2 \text{ N Cl}^-$ при pH 4. Ртуть промывают последовательно раствором $1,2 \text{ N Cl}^-$ и $0,1 \text{ M}$

**Определение золота активационным методом в производственных
полупродуктах, продуктах и полупроводниковых материалах ***

Объект	Чувствительность определения	Определяемые количест- ва золота, %	Литература
LiNO ₃	—	(1,9—5,2) · 10 ⁻⁶	[375]
Медный концентрат	—	4,7 · 10 ⁻⁴	[105]
MgO	—	5,9 · 10 ⁻⁷	[488]
CdTe	—	9 · 10 ⁻⁴	[1332]
GaAs	5 · 10 ⁻⁸ %	—	[702]
	2 · 10 ⁻⁶ %	—	[1273]
	5 · 10 ⁻¹⁰ г	—	[1440]
	3 · 10 ⁻⁷ г	5 · 10 ⁻⁶	[319]
InAs	5 · 10 ⁻⁸ %	≥ 5 · 10 ⁻⁷	[85]
InSb	1,2 · 10 ⁻⁷ %	8,9 · 10 ⁻⁶	[108]
SiO ₂	—	(0,12—8,9) · 10 ⁻⁹	[990]
	—	4,1 · 10 ⁻⁸	[248]
	—	(3,5—4,9) · 10 ⁻⁷	[246]
	—	5 · 10 ⁻³	[1494]
SiHCl ₃	—	2 · 10 ⁻⁷	[1345]
CH ₃ SiCl ₃	—	< 3 · 10 ⁻⁹	[28]
TiO ₂	—	≥ 2 · 10 ⁻⁶	[1276]
HNO ₃	2,5 · 10 ⁻¹⁰ г	—	[1236]
V ₂ O ₅	—	5 · 10 ⁻⁴ —5 · 10 ⁻³	[98, 101]
H ₂ O ₂	2,5 · 10 ⁻¹⁰ г	—	[1236]
HCl	2,5 · 10 ⁻¹⁰ г	—	[1236]
Никелевый концентрат	—	2,1 · 10 ⁻⁴	[105]
Пленки эпитаксиаль- ные	5 · 10 ⁻¹² г	1 · 10 ⁻⁹ —1 · 10 ⁻⁷ г	[131]
Ацетилцеллюлоза	10 ⁻⁶ %	—	[308]
Полиэтилен	10 ⁻⁷ %	—	[1414]
Растворы	10 ⁻¹² г/мл	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻⁹ г	[291]

* См. также [106, 117, 355, 488, 529, 874, 886, 895, 1532].

раствором NH₄OH; серебро реактрагируют из амальгамы 9 N SCN⁻ в присутствии кислорода, а золото — 2 N CN⁻ в присутствии кислорода. В реакстракте золото определяют методом нейтронной активации.

Лэмб и соавт. [1146] предлагают использовать в активационном анализе детектор из германия, активированного литием.

Обзор нейтроноактивационных методов определения золота и элементов платиновой группы дан Бимишем с сотр. [767]. Некоторые активационные методы определения приведены в [967]. По ним имеется обширная библиография [717].

ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ

Пробирный анализ принадлежит к наиболее старым методам определения золота. Ему посвящен ряд монографий и справочников [76, 340, 367, 435, 466], много статей [12, 96, 212, 311, 481, 742, 750, 915, 949, 951, 1475], поэтому он в настоящей монографии широко не рассматривается.

Пробирный анализ основан на способности соединений золота легко разлагаться при низкой температуре, на свойстве золота легко образовывать сплавы со свинцом с низкой температурой плавления и легко отделяться от него при окислительном плавлении сплава [13]. Метод пробирной плавки (например, руд) заключается в том, что руду смешивают с содой, бурой, стеклом, глетом и т. п. в такой пропорции, чтобы получить легкоплавкую смесь. Одновременно к шихте прибавляют восстановители для восстановления части глета до элементного свинца. К шихте примешивают AgCl , если серебро в руде отсутствует. При плавке весь восстановленный свинец с благородными металлами собирается на дне тигля. Полученный свинцовый сплав, освобожденный от шлака, подвергают окислительной плавке сначала в шербере, а затем на капели.

Шлак, полученный при плавке, должен иметь определенные свойства [15]: 1) достаточную вязкость в первый период плавления, чтобы в нем могли удержаться корольки восстановленного свинца, пока не закончится разложение руды и пока золото и серебро не будут полностью освобождены от химической и механической связи с сопутствующими им веществами; 2) легко разжижаться при небольшом перегреве выше температуры плавления во второй стадии плавления, чтобы корольки восстановленного свинца могли легко отделиться от него и собраться на дне тигля; 3) обладать малым удельным весом и хорошо отделяться от свинца.

Изучено влияние различных факторов на потери золота при окислительном плавлении свинцового сплава с присадкой серебра и без присадки [15, 440], а также извлечение золота при плавке на штейн, медный сплав и свинцовый сплав с различным их выходом [15, 625]. Потери золота изучались с применением изотопа ^{198}Au [628].

Пробирный модифицированный метод определения золота в присутствии Pd, Sn, Cu, Zn, Ni описан Донау [918]. Перед пробирным анализом отделяют сульфатизацией Fe, Ni, Cu, а As, Sb, Sn, Se и Te удаляют хлорированием в присутствии NaCl, предупреждая потери платиновых металлов и золота с возгонами [17]. Особенности пробирного анализа материалов, обогащенных окисью железа или окисью хрома, указаны Масленицким и Полиевским [347]. Применение пробирного анализа для исследования различных продуктов, содержащих платиновые металлы, золото и серебро, пути расширения областей его использования и усовершенствования указаны в [13].

Пробирная плавка пробы позволяет применять навески 50 и 100 г. При этом разложение материала и извлечение золота полнее, чем при любом другом способе растворения [274]. Влияние степени измельчения и величины навески руды при пробирном анализе полиметаллических руд и продуктов их переработки изучено Галанкиной и Бугровой [97].

По точности пробирный анализ приближается к химическим методам анализа [19, 393, 394, 865]. В последние годы его используют в сочетании с фотометрическими, спектральными и другими методами анализа, что значительно повышает селективность и чувствительность определения, позволяет брать меньшие навески. Многочисленные примеры такого сочетания приведены в настоящей монографии.

Чисто пробирный анализ и в настоящее время широко применяется. Это почти единственный метод определения малых количеств золота в рудах и металлургических продуктах. Простота способа отделения золота от пустой породы и сопутствующих примесей, высокая точность результатов и возможность применения для весьма разнообразных руд и продуктов относятся к числу достоинств метода. Пробирный анализ применяют для определения золота в минералах [1211], продуктах цветной металлургии [189], для анализа кварцевых руд, хвостов флотации, шлаков, концентратов — медных, пиритных и цинковых [96], мышьяковистых продуктов [191].

Глава 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Методы анализа золотосодержащих природных и промышленных объектов см. в работе [466]. Аналитический контроль в золото-платиновой промышленности описан Плаксиным [436]; отбор представительных проб, начальный вес, количество точек отбора технологических проб на золоторудных месторождениях описаны Гловым [130]. Распределение золота в отходах аффинажного производства см. в работе [644].

Золото приходится определять в природных и промышленных объектах самого разнообразного происхождения. Как правило, большие количества золота определяют гравиметрическим методом (см. главу 4), не утратившим для этих целей своего значения. Малые количества золота (10^{-4} — 10^{-10} %) определяют современными физическими и физико-химическими методами, в частности радиоактивным, спектральным, полярографическим, флуориметрическим, фотометрическим и другими. В сочетании с методами отделения и концентрирования золота — экстракцией, хроматографией, соосаждением и другими — эти методы позволяют надежно определять золото с высокой чувствительностью. Физические и физико-химические методы определения золота описаны в главах 6—10, методы отделения и концентрирования золота приведены в главе 3.

МИНЕРАЛЫ

Золото обладает большим сродством к сере, поэтому оно присутствует в сульфидных минералах: пирите, халькопирите, галените и др. Однако золото встречается также в кислородсодержащих минералах: малахите, рутиле. Содержание золота в минералах составляет от 10^{-11} до $n \cdot 10^{-3}\%$, поэтому перед определением его концентрируют и отделяют.

В минералах золото определяют фотометрически с *n*-диметил-аминобензилиденроданином [1215, 1463], экстракционно-фотомет-

рическим методом при помощи бриллиантового эленого [342, 343], экстракционно-флуориметрическим методом при помощи бутил-родамина С [452], химико-спектральным [33, 936, 1184], спектральным [33] и радиоактивационным [109, 692, 715] методами. Определение золота в минеральном сырье экстракционно-флуориметрическим методом при помощи родамина С [447, 448, 450] подробно описано в главе 6. Наиболее чувствительны радиоактивационный и химико-спектральный [1184] методы, позволяющие определять $\geq 8 \cdot 10^{-10}$ и $\geq 4 \cdot 10^{-7}$ % золота соответственно.

В алмазе определяют $(1-2) \cdot 10^{-3}$ % Au радиоактивационным методом [966]; в анатазе этим же методом определяют золото с чувствительностью $1,2 \cdot 10^{-6}$ % [1276]. В галените определяют $(0,15-1,24) \cdot 10^{-5}$ % Au радиоактивационным [109], $\geq 6 \cdot 10^{-4}$ % Au [33] и $(1-5) \cdot 10^{-3}$ % Au [1441] химико-спектральными методами. Золото предварительно экстрагируют этилацетатом [109] или концентрируют активированным углем [33]. Для определения $(1-5) \cdot 10^{-3}$ % Au в малахите применяют спектральный метод [1441]. В молибдените определяют $5 \cdot 10^{-6}-3 \cdot 10^{-4}$ % Au радиоактивационным методом [109] после экстракции золота этилацетатом. Наиболее чувствительным ($\geq 9 \cdot 10^{-6}$ % Au) для определения золота в пирите является радиоактивационный метод, в котором золото выделяют в виде амальгамы [1187]; разработан также химико-спектральный метод, позволяющий определять $\geq 6 \cdot 10^{-4}$ % Au после концентрирования активированным углем [33] и $\geq 9 \cdot 10^{-4}$ % Au после его соосаждения с восстановленным теллуром [936]. Описаны фотометрический метод с использованием тетрона (см. главу 6) [1100] и экстракционно-фотометрический при помощи дигизона [939]. В пирротине определяют $(0,13-0,6) \cdot 10^{-5}$ % Au радиоактивационным методом, экстрагируя золото этилацетатом [109]. Для определения $\geq 1 \cdot 10^{-6}$ % Au в рутиле предложен радиоактивационный метод [1276], золото выделяют на дауэксе 1X8. Спектральный метод позволяет определять $5 \cdot 10^{-4}$ % Au в свинцовом блеске [1033, 1034] и $\geq 6 \cdot 10^{-4}$ % Au в сфалерите [33]. В серпентините определяют $n \cdot 10^{-6}$ % Au экстракционно-фотометрическим методом при помощи кристаллического фиолетового [1122]; метод приведен в главе 6.

МЕТЕОРИТЫ

В метеоритах [416, 692, 884, 995, 996, 1113] и космической пыли [867] золото определяют только радиоактивационным методом. Условия определения приведены в главе 9.

ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

В горных породах определяют $3 \cdot 10^{-8}-3,6 \cdot 10^{-4}$ % Au радиоактивационным методом [22, 165, 308, 416, 486-488, 490, 654, 692, 771, 772, 884, 901, 1397, 1425, 1491, 1505], максимальная чув-

ствительность $2 \cdot 10^{-10}$ г [771, 772]. Метод применим для анализа гранитов [22], содержащих $3 \cdot 10^{-8}$ — $2,8 \cdot 10^{-7}$ % Au, и рудоносных кварцевых жил [328]. Химико-спектральным методом определяют $\geq 5 \cdot 10^{-7}$ % Au в диабазе [898], $\geq 1 \cdot 10^{-6}$ % Au в граните [898] и $\geq 10^{-9}$ % Au [1193], $\geq 5 \cdot 10^{-7}$ % Au [584, 586], $\geq 1,5 \cdot 10^{-6}$ % Au [501], $(1-5) \cdot 10^{-5}$ % Au [1462], $> (0,3-6,5) \cdot 10^{-4}$ % Au [519] и $1,4 \cdot 10^{-3}$ % Au [936] в горных породах. Экстракционно-спектрофотометрическим методом при помощи кристаллического фиолетового определяют $\geq 10^{-4}$ % Au [480], экстракционно-флуориметрическим — при помощи родамина С — $2,2 \cdot 10^{-6}$ — $3,6 \cdot 10^{-4}$ % Au [1214]; метод подробно описан в главе 6.

Все методы требуют предварительного выделения золота.

РУДЫ

Руды — наиболее разнообразный объект для определения золота. Руды классифицируют по химическому составу (сульфидные, окисленные, кварцевые), по содержанию золота (бедные, содержащие 10^{-7} — 10^{-6} % Au, золотоносные), по основному компоненту руды (свинцовые, урановые и т. д.). Тип руды определяет предварительную подготовку ее к анализу. Например, метод Ассарсона и соавт. [734] для определения золота в сульфидных рудах основан на их обработке азотной кислотой. Остаток обрабатывают смесью соляной и азотной кислот, к раствору прибавляют сулему, сульфат гидразина и сульфид натрия для осаждения элементарного золота на сульфиде ртути. Определение $(0,9-6,5) \cdot 10^{-4}$ % Au заканчивают пробирным методом. Большинство руд растворяется в смеси соляной и азотной (3 : 1) кислот или в смеси азотной кислоты с бромом.

Методы определения золота в рудах приведены в табл. 33.

Анализ золотоносных руд см. [745, 1294, 1469]; извлечение золота из золотосодержащих полиметаллических руд [56], рациональный анализ руд [190, 331].

ВОДЫ

Содержание золота в водах: пресной (природной, подземной), слабоминерализованной, солоноватой и морской составляет 10^{-11} — 10^{-6} %. Поэтому перед определением золото обязательно концентрируют (см. главу 3). В природной воде золото определяют титриметрически при помощи дитизона с чувствительностью 0,2—0,3 мкг Au [402], фотометрическим и экстракционно-фотометрическим методами при помощи *n*-диметиламинобензилиденроданина [1215] и дитизона [1188] соответственно. Экстракционно-фотометрическим методом следует отдать предпочтение перед фотометрическими: например, чувствительность экстракционно-фотометрического метода с применением метилового голубого составляет $1 \cdot 10^{-7}$ % Au [265], при помощи бриллиантового зеленого можно определять $5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ % Au [389]. Известны экстракционно-

Определение золота в рудах

Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Гравиметрический	—	[1353]
Титриметрический	—	[44, 197, 610, 1251, 1393, 1469]
Амперометрический	$5 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-4}$	[402, 659]
	См. главу 5	[493, 580]
	$8 \cdot 10^{-5}$	[405, 542]
	$\geq 5 \cdot 10^{-6}$ <i>г-ион/л</i>	[180]
	$(0,7-8,7) \cdot 10^{-2}$	[575]
Колориметрический	$5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	[212]
Фотометрический	$(7,2-43,5) \cdot 10^{-4}$	[1284]
Экстракционно-фотометрический	См. главу 6	[352]
	То же	[1177]
	—	[1083, 1219]
	$5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$	[343]
	$3 \cdot 10^{-8}$ — $6,3 \cdot 10^{-5}$	[342]
	$4 \cdot 10^{-8}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$	[274—276]
	$5 \cdot 10^{-5}$	[344]
	10^{-4}	[480]
	$8 \cdot 10^{-4}$ — $9 \cdot 10^{-3}$ (см. главу 6)	[569]
	0,001—0,015 (см. главу 6)	[449]
Экстракционно-флуориметрический	$1,5 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	[446]
Полярографический	10^{-8} — 10^{-7}	[268]
	$(7,9-63,8) \cdot 10^{-4}$	[1183]
	0,03—10,1 <i>мг</i>	[180]
Химико-спектральный	—	[1030]
	$3 \cdot 10^{-7}$ См.*	[57, 316]
	$5 \cdot 10^{-7}$ См.*	[584]
	$1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$	[1171]
	$2 \cdot 10^{-8}$ См.*	[500]
Сцинтилляционный спектральный	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	[282]
Атомно-абсорбционный	$(2,3-7,6) \cdot 10^{-5}$	[1004]
	$(2-80) \cdot 10^{-4}$	[587]
Активационный	$4 \cdot 10^{-6}$ См.*	[1425]
	$\geq 10^{-5}$	[324—326, 654, 745, 767, 884, 1146, 1149, 1150, 1294]

* Чувствительность определения золота (в %).

полярнографический [268] (чувствительность $10^{-8}\%$ Au), атомно-абсорбционный [1557] (чувствительность $5 \cdot 10^{-8}\%$ Au), активационный [1—3,31] (чувствительность $10^{-10}\%$ Au) и пробирный [1011] (чувствительность $3 \cdot 10^{-10}\%$ Au) методы определения золота в пресной воде.

По данным Пещевицкого и соавт. [421], в морской воде концентрация золота равна $2 \cdot 10^{-11}$ *г-ион/л* ($4 \cdot 10^{-8}$ *мг/л*). Основная форма нахождения — AuCl_2^- . Авторы вычислили равновесные концентрации всех комплексов золота (в *г-ион/л*): AuCl_2^- 10^{-7} ; AuCl_4^- $3 \cdot 10^{-14}$; AuBr_2^- $2 \cdot 10^{-18}$; AuBr_4^- $1 \cdot 10^{-10}$; AuClBr^- 10^{-8} ; AuJ_2^- 10^{-15} ; AuS^- 10^{-125} ; AuCl_3OH^- $5 \cdot 10^{-12}$; $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ $9 \cdot 10^{-11}$; $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ $2 \cdot 10^{-10}$; $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ $8 \cdot 10^{-11}$; AuOHCl^- 10^{-11} ; $\text{Au}(\text{OH})_2^-$ 10^{-18} . Нахождение золота преимущественно в анионной форме позволяет избирательно сорбировать его ионитами. Методы экстракции в данном случае не универсальны. Концентрирование золота при анализе морской воды см. в [756, 1118]; обзор методов определения золота в морской воде приведен в [1009].

В слабominерализованной и солоноватой водах золото определяют химико-спектральным методом с чувствительностью $5 \cdot 10^{-9}\%$ [70], в морской воде — химико-спектральным [821] (чувствительность $9 \cdot 10^{-10}\%$ Au) и активационными методами [390, 842, 1067], максимальная чувствительность $10^{-11}\%$ [1067].

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ

В почвах золото определяют титриметрически при помощи дитизона [402], фотометрическим методом при помощи *n*-диметиламинобензильденроданина [1215], экстракционно-фотометрическим методом при помощи бриллиантового зеленого [1420], активационным методом [328]. Методы требуют большой навески: например, при определении $9 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ Au при помощи бриллиантового зеленого навеска составляет 20—100 *г* [1420]. В золе растений золото определяют титриметрически дитизином [402], полярнографически [535] (определяют $(0,9—1,3) \cdot 10^{-2}\%$ Au), активационным методом [328]. Для анализа золы животных, гумусовых веществ [402], пищевых продуктов [907] и мочи [911, 1078] применяют титриметрический метод с использованием дитизона. Для определения золота в биологических объектах широко используют фотометрический метод: при помощи *n*-диметиламинобензильденроданина золото определяют в дельной крови, сыворотке, печени, ткани и моче [1270, 1369]. Широко применяют радиоактивационный метод [43, 186, 264, 328, 830, 953, 972, 985, 1470, 1510] для определения $6,3 \cdot 10^{-7}\%$ Au [1135] и $5 \cdot 10^{-6}\%$ Au [1332] в крови, $8 \cdot 10^{-8}$ — $2,7 \cdot 10^{-5}\%$ Au в волосах [754] и $6 \cdot 10^{-8}\%$ Au в слюне [1104]. Все методы требуют концентрирования золота.

Определение золота в сплавах

Сплав	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Шлиховое золото	Титриметрический	—	[514]
	Потенциометрический	—	[514]
Au—Cu	Титриметрический	См. главу 5	[1061]
	Полярографический	—	[1199]
Au—Ag	Активационный	≥ 3	[355]
	Фотометрический	—	[743]
	»	0,012—0,036	[870]
	Экстракционно-фотометрический	2,37 (см. главу 5)	[1177]
Au—In	То же	1,6—2,2 (см. главу 6)	[222]
	Амперометрический	—	[115]
Au—Sn	Фотометрический	1—3 (см. главу 6)	[593]
	Полярографический	$\geq 0,3$ мкг/мл	[91]
Au—Pb	Амперометрический	—	[115]
	Фотометрический	—	[743]
Au—Pd	Полярографический	—	[1199]
Шлиховая платина	Титриметрический	—	[344]
Au—Pt	Экстракционно-фотометрический	—	[1219]
Au—Cu—Ag	Титриметрический	—	[7]
	»	0,14—0,28	[939]
	Полярографический	—	[1199]
	Электрогравиметрический	—	[904]
Au—Cu—Ni	Титриметрический	—	[1293]
Au—Cu—Pd	Полярографический	—	[1199]
Au—Ag—Pd	»	—	[1199]
Au—Ga—In	Спектральный	0,7—1,4	[544]
Au—Cu—Ag—Pd	Титриметрический	9,5	[18]
	Полярографический	—	[1199]
Au—Ag—Pd—Pt	Кулонометрический	—	[554]
Au—Ga—In—Sb	Спектральный	7	[543]
Разнообразные сплавы	Потенциометрический	—	[666]
	Амперометрический	1 мг	[495]
	»	0,32	[51]
	Фотометрический	0,924—1,548	[568]
	Полярографический	7,4—11,3	[180]
	Атомно-абсорбционный	0,06—0,32	[187]

СПЛАВЫ

Для определения золота в сплавах применяют весь арсенал методов, описанных в главах 4—8, поскольку диапазон определяемых концентраций очень велик. В сплавах Au — Ag [841] (см. главу 4) и зубоорудных сплавах [1217] золото определяют гравиметрически. Остальные методы определения золота в сплавах приведены в табл. 34.

Анализ сплавов золота проб 536—1000 методом квартования см. в [916]; методы анализа сплавов рассмотрены также в [340].

ШЛАМЫ

Золото определяют в медных, никелевых шламах, шламах благородных металлов, селеновых и теллурических гравиметрическим, титриметрическим, экстракционно-фотометрическим, полярографическим, химико-спектральным, атомно-абсорбционным и активационным методами. Тип шлама определяет выбор способа его растворения, устранения мешающего влияния сопутствующих ионов и метода анализа. По данным Звягинцева [202], примерный состав шлама медноэлектролитного завода (в %): Au 0,5—2,5; Ag 8,0—53,7; Cu 12,26—45,0; Pb 1,91—8,35; Bi 0,1—0,7; Sb 0,2—6,76; As 0,1—5,42; Se 4,8—24,6; Te 0,3—3,77; Fe 0,3; SiO₂ 2,18—8,3; Ni 0,04—0,9. Методы определения золота в различных шламах приведены в табл. 35.

Т а б л и ц а 35

Определение золота в шламах

Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Гравиметрический	См. главу 4	[1355]
Титриметрический	0,14—0,28	[939]
Амперометрический	1,6—7,8 мг	[493]
	0,32	[51]
Экстракционно-фотометрический	0,9—1,5 (см. главу 5)	[568]
Фотометрический	0,77	[1177]
Полярографический	0,13—1,86	[51]
	7,4—11,3	[180]
Химико-спектральный	0,11	[936]
Атомно-абсорбционный	0,06—0,32	[187]
Активационный	—	[529]

РАСТВОРЫ

Наиболее часто золото определяют в цианидных и тиомочевинных растворах. Цианидные растворы широко используют в технологических процессах выделения золота из природного сырья, для электролитических ванн. Исходные растворы для электролитных ванн содержат большие количества золота, после гальванического золочения эти растворы могут содержать $5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/мл золота.

Необходимой стадией подготовки цианистых растворов к анализу является тщательное разрушение цианидного комплекса и переведение золота всех степеней окисления в трехвалентное (AuCl_4^-). Звягинцев и соавт. [212] использовали для разрушения цианидных растворов HCl , $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , NH_4OH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 . Наилучшие результаты получены при окислении цианида бертолетовой солью в присутствии азотной кислоты. Метод пригоден для анализа растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-4}\%$ Au. Бусев и соавт. [74а] рекомендуют разрушать цианидный комплекс нагреванием растворов с концентрированной серной кислотой и окислением золота до трехвалентного бромной водой. После окисления бром удаляют нагреванием. Метод пригоден для определения 0,15—0,30 мг/мл золота.

После переведения всего золота в форму AuCl_4^- его концентрируют. Для этого можно использовать иониты [629] или другие способы концентрирования. Из цианидного раствора объемом до 500 мл золото осаждают на диноквой пыли [861] (см. главу 4), восстанавливают цинком в присутствии солей свинца [1526], алюминиевой фольгой [1359], соосаждают с сульфидом кадмия [249] (см. главу 4), восстанавливают перекисью водорода при анализе богатых золотом цианидных растворов электролитических ванн [1260]. Определение заканчивают гравиметрически (260, 861, 1260, 1292, 1359, 1526). Часто золото определяют титриметрически. В качестве титрантов используют гидрохинон [192, 204, 212], дитизон [939, 1114], иодид калия [551, 776, 778] с оттитровыванием выделившегося иода подходящим титрантом (см. главу 5). Весьма перспективны фотометрические и особенно экстракционно-фотометрические методы определения [74 а, 135, 136, 593 (см. главу 6), 732, 746, 875, 1335]. Разработаны полярографические [180, 849, 1117, 1183], химико-спектральные [518, 1354], атомно-абсорбционные [1003, 1406, 1435] методы, позволяющие определять 0,01—100 мг/мл золота. Методы определения золота в цианидных растворах рассмотрены в работе [74а].

В хлоридных растворах 0,004—0,1% Au определяют рентгенофлуоресцентным методом [864]; в хлорцианидных и бромцианидных — титриметрически иодометрическим методом [778].

Тиомочевинные растворы анализируют довольно часто, поскольку тиомочевина является практически единственным реагентом для десорбции золота при его концентрировании и отделении

на ионитах (см. главу 3). В тиомочевинных растворах определяют $(1-15) \cdot 10^{-4} \% \text{Au}$ экстракционно-фотометрически при помощи кристаллического фиолетового [135, 136], $2 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$ золота определяют амперометрическим титрованием [696].

Анализ различных технологических растворов описан в работах [291, 338, 356, 593, 610, 696, 864, 1174, 1292].

КОНЦЕНТРАТЫ И ПРОЧИЕ ПРОДУКТЫ

Анализ концентратов описан в [190, 331, 539, 1083, 1219]. В главе 6 приведены фотометрические методы определения золота в медных, цинковых и свинцовых концентратах. Методы определения золота в концентратах приведены в табл. 36.

Упомянутые ниже продукты трудно классифицировать по происхождению или концентрации в них золота ввиду разнообразия объектов. Для их анализа используют титриметрические [197, 939], фотометрические [633, 856], экстракционно-фотометрические [35, 72, 110, 222, 449, 1177, 1284], каталитические [634, 635], полярографические [51, 180, 535, 667, 1141], спектральный [4], атомно-абсорбционный [187], рентгенофлуоресцентный [864, 1092] и активационные [131, 308, 874, 895, 1414, 1532] методы.

В шлаках золото определяют экстракционно-фотометрическим [1177] и атомно-абсорбционным [187] методами. В шлаке золото определяют экстракционно-фотометрическим методом при помощи морфолин-N-дитиокарбамината морфолиния [1177] (0,041%) и титриметрически после пробирной плавки [197]; в шлаке от переплавки анодного шлама 0,0045—0,0070% Au и в пыли от плавки анодного шлама 0,011—0,076% — экстракционно-фотометрически при помощи хромпиразола I [222] (см. главу 6).

Для определения 0,012—0,26% Au в свинцовых и оловянных припоях применяют фотометрический метод [856], а 0,1—50% Au в золотом припое определяют рентгенофлуоресцентным методом [1092]. В покрытиях по молибдену $\geq 0,01 \text{ мкг/мл}$ Au определяют каталитически, а 0,22—1,03% Au — полярографически [535, 667]; в покрытиях по вольфраму золото определяют фотометрически при помощи вариаминового синего (см. главу 6) [633] и и полярографически [535, 667] (0,22—1,03% Au). В кеках золото определяют экстракционно-фотометрически при помощи диантипирилпропилметана [72] (см. главу 6) и полярографически [51] (0,13—1,86% Au). Известны методы анализа прочих продуктов: известковой щебенки, хвостов флотации, штейнов [197], силикатного кирпича [939], промежуточных продуктов свинцово-цинкового производства [110] (см. главу 6); огарков, хвостов [35], сырья с высоким содержанием сурьмы и таллия [449], (см. главу 6); верклея, штейна [1177], пробирных корточек [180], рубинового стекла [1141], эмульсий фотослоев [4], монет [895, 1532], эптаксиальных пленок [131], продуктов нефтепереработки [874], ацетилцеллюлозы [308], полиэтилена [1414].

Определение золота в концентратах

Концентрат	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Медный	Титриметрический	—	[197]
	»	0,001—0,005	[405, 542]
	Фотометрический	$9 \cdot 10^{-4}$	[893]
	»	$2,8 \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[1100]
	»	$3 \cdot 10^{-3}$	[1317]
Серебряный	Экстракционно-фотометрический	$(3,5—63,3) \cdot 10^{-4}$	[179]
	Активационный	$4,7 \cdot 10^{-4}$	[105]
	Атомно-абсорбционный	0,36—0,38	[186]
Золотой	Фотометрический	$6 \cdot 10^{-3}$	[893]
Цинковый	Титриметрический	—	[197]
	»	$(1—2) \cdot 10^{-4}$	[405, 542]
	Химико-спектральный	$(5,6—8,6) \cdot 10^{-4}$	[936]
Свинцовый	Титриметрический	—	[197]
	»	$2 \cdot 10^{-4}—1 \cdot 10^{-3}$	[405, 542]
	Фотометрический	$9 \cdot 10^{-5}$	[893]
	»	$\geq 2,8 \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[1100]
Железый	Экстракционно-фотометрический	$(1,8—3,5) \cdot 10^{-3}$	[179]
	Фотометрический	$2,8 \cdot 10^{-4}$	[893]
Никелевый	Активационный	$2,1 \cdot 10^{-4}$	[105]
Палладиевый	Атомно-абсорбционный	2,19—2,30	[186]
	»	0,014—0,017	[186]
Иридиевый	Гравиметрический	0,25	[1539]
Смешанный	Фотометрический	$5,6 \cdot 10^{-3}$	[893]
Комплексный	Экстракционно-фотометрический	$5,7 \cdot 10^{-3}$	[179]
	То же	$9,5 \cdot 10^{-5}—3 \cdot 10^{-3}$ (см. главу 6)	[110]
Свинцово-цинковый	Амперометрический	0,22—1,86	[51]
ПК-1, ПК-2	Полярографический	0,13—1,86	[51]

**ЧЕРНОВАЯ МЕДЬ
И ОБЪЕКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ МЕДЬ**

Золото в продуктах цветной металлургии чаще всего определяют пробирным методом. При этом получают довольно точные результаты для объектов, содержащих $> 5 \cdot 10^{-5} \% \text{ Au}$; при меньших количествах золота ошибка достигает 100—200%, не-

смотря на большие навески (100 г); метод довольно трудоемок. При анализе продуктов, содержащих большие количества меди, пробирный анализ затруднителен. В таких случаях навеску нагревают с конц. H_2SO_4 , сульфаты растворяют в воде, в нерастворимом остатке определяют золото пробирным методом. Методы определения золота в металлической меди и полупродуктах медного производства представлены в табл. 37.

Т а б л и ц а 37

Определение золота в объектах, содержащих медь

Объект	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Катодная медь	Химико-спектральный	$1 \cdot 10^{-6}$	[304]
Электролитическая медь	Фотометрический	$1,3 \cdot 10^{-6}$	[1239]
Медь	Активационный	$1 \cdot 10^{-6}$	[1045]
	»	—	[4175]
	Фотометрический	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	[1044]
	»	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	[641]
	Атомно-абсорбционный	$1 \cdot 10^{-4}$	[1316]
	Экстракционно-фотометрический	$2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$	[353]
	Спектральный	$1 \cdot 10^{-3}$	[36]
	Химико-спектральный	$2,2 \cdot 10^{-3}$	[279]
Черновая медь	Фотометрический	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	[1239]
	Амперометрический	$6 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	[404]
	»	$9 \cdot 10^{-3}$	[405, 542]
	»	$(1-7) \cdot 10^{-2}$	[115]
	Экстракционно-фотометрический	$1,8 \cdot 10^{-2}$	[72]
Оксид меди	Спектральный	$\geq 3 \cdot 10^{-3}$	[168]
Порошки и растворы на медной основе	»	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	[378]
Бедные руды	Пробирно-экстракционно-фотометрический	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$	[343]
Бедные продукты	Химико-спектральный	$3 \cdot 10^{-3}$	[124]

Методы, основанные на восстановлении золота до элементарного состояния [232, 404], селективны, но недостаточно чувствительны. Фотометрические методы [641, 1044, 1239, 1444] чувствительны, но малоизбирательны: золото нужно отделять от сопутствующих элементов. Перспективны экстракционно-фотометрические методы [72, 342, 353, 1317] как высокочувствительные и селективные, однако они не всегда применимы. Так, методу [1317] не мешают лишь 50-кратные количества меди; метод [353], не уступающий по точности пробирному анализу, предполагает трехкрат-

Определение золота в металлах и металлоидах

Элемент	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Cu	Фотометрический	$(2-8) \cdot 10^{-4}$	[178]
	»	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	[1239, 1240]
	Экстракционно-фотометрический	$1 \cdot 10^{-5}$ См.*	[283]
	То же	$2 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-4}$	[1316]
	»	$(5-19) \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[266]
	Химико-спектральный	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	[304]
Ag	Активационный	$1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$	[1175]
	»	$1,1 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-4}$	[10, 700, 1045, 1534]
	Титриметрический	$(0,6-10,7) \cdot 10^{-4}$	[20]
	Фотометрический	—	[478]
	Экстракционно-фотометрический	$(2-5) \cdot 10^{-3}$	[1212]
Au	Полярографический	—	[1182]
	Спектральный	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	[301, 377, 531, 648]
	Атомно-абсорбционный	$\geq 2 \cdot 10^{-5}$	[1316]
	Активационный	$5,2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$	[210, 497, 545, 701, 1049]
	Спектральный	$3 \cdot 10^{-4}$ См.*	[257, 258]
Be	Химико-спектральный	$10^{-5} - 10^{-4}$	[259]
	Активационный	$3,7 \cdot 10^{-6}$	[374]
Zn	Экстракционно-фотометрический	$(2-9) \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[266]
	Активационный	$3,1 \cdot 10^{-7}$	[10, 1147]
Cd	Экстракционно-фотометрический	$(1,6-4,3) \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[266]
	Химико-спектральный	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	[68]
Al	»	—	[507]
	Активационный	10^{-9} См.*	[460, 462]
	»	$\geq 10^{-6}$	[461, 859, 1274]
Ga	Амперометрический	$3 \cdot 10^{-6}$	[200]
	Химико-спектральный	$10^{-6} - 10^{-4}$	[263]
	»	$2 \cdot 10^{-6}$	[505]
	Активационный	10^{-7}	[11, 107, 1203, 1267, 1268, 1273]
In	Экстракционно-фотометрический	10^{-7} См.* (см. главу 6)	[1105]
Ti	Активационный	$1,7 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-7}$	[99, 1275]
Zr	»	—	[1228]
Si	Химико-спектральный	$1 \cdot 10^{-6}$ См.*	[83]
	»	$5 \cdot 10^{-6}$ См.*	[538]

Таблица 38 (продолжение)

Элемент	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
Si	Химико-спектральный	$8 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-3}$	[1489]
	Активационный	$5 \cdot 10^{-11}$	[368]
	»	$10^{-9} - 10^{-5}$	[28, 29, 185, 246, 511, 814, 980, 1287, 1289, 1464]
Ge	Химико-спектральный	$10^{-6} - 10^{-5}$	[84, 256, 259]
	Активационный	$1 \cdot 10^{-9}$ См.*	[511]
»	»	10^{-10} з См.*	[482]
	Спектральный	$9 \cdot 10^{-5}$ См.*	[697]
»	»	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	[680]
	Химико-спектральный	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-3}$	[336, 677-679]
Pb	Активационный	$3 \cdot 10^{-6} - 2,4 \cdot 10^{-4}$	[1135]
	Фотометрический	10^{-5}	[275]
»	Спектральный	$1,6 \cdot 10^{-4} - 3,8 \cdot 10^{-2}$	[255, 1087]
	Химико-спектральный	$10^{-6} - 10^{-3}$	[166, 259]
»	Активационный	$2 \cdot 10^{-10}$ з См.*	[771, 772]
	»	$7 \cdot 10^{-8} - 10^{-3}$	[10, 640, 705, 777, 792]
Nb, Ta	»	—	[739]
P	Экстракционно-фотометрический	$0,1$ мкг/мл См.*	[283]
	Активационный	10^{-8} См.*	[704]
As	Химико-спектральный	—	[505]
	Активационный	$5 \cdot 10^{-8}$ См.*	[703]
»	»	$5,5 \cdot 10^{-6}$	[28, 29]
	Титриметрический	$4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$	[400]
Sb	Фотометрический	$\geq 3,5 \cdot 10^{-5}$	[456]
	Полярграфический	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$	[667]
»	»	$1 \cdot 10^{-4}$	[535]
	Титриметрический	$5 \cdot 10^{-5}$	[534]
Bi	Экстракционно-фотометрический	$0,1$ мкг/мл См.*	[283]
	Спектральный	$(1,1 - 2,2) \cdot 10^{-3}$	[277, 364]
»	Химико-спектральный	$10^{-5} - 10^{-4}$	[259]
	Активационный	$1,6 \cdot 10^{-3}$	[10]
»	»	—	[253]
	Спектральный	$3,4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$	[151, 698]
Se	Активационный	$10^{-7} - 4 \cdot 10^{-5}$	[118, 670, 671, 1062]
	Спектральный	$3 \cdot 10^{-5}$ См.*	[125]
Te	»	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	[148, 151, 457, 458]
	Химико-спектральный	$n \cdot 10^{-6}$ См.*	[684]
»	»	$1 \cdot 10^{-4}$ См.*	[613]
	Активационный	$3,3 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$	[213, 670]
J ₂	Химико-спектральный	$2 \cdot 10^{-7}$ См.*	[623, 624]

Эле- мент	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
J ₂	Химико-спектральный	$2 \cdot 10^{-6}$	[454]
Fe	Экстракционно-фотометрический	$(0,1-50) \cdot 10^{-4}$ (см. главу 6)	[251]
Ni	То же	$0,1 \text{ мкг/мл См.}^*$	[283]
Ru	Спектральный	$2 \cdot 10^{-2}-0,2$	[399]
	Активационный	$7,4 \cdot 10^{-4}$	[104]
Rh	Спектральный	$5 \cdot 10^{-3}-0,2$	[220, 296]
	Активационный	$9 \cdot 10^{-6}-2,5 \cdot 10^{-4}$	[100, 103, 122]
Pd	Спектральный	$1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-2}$	[149, 153, 220]
	Активационный	$3,2 \cdot 10^{-5}-5 \cdot 10^{-3}$	[102, 153, 220]
Os	Спектральный	$2 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-2}$	[150]
	Химико-спектральный	$5 \cdot 10^{-4}-2 \cdot 10^{-2}$	[152]
	Активационный	$3,1 \cdot 10^{-4}$	[987]
Ir	Спектральный	$5 \cdot 10^{-3}-0,1$	[296, 399]
Pt	Активационный	$6 \cdot 10^{-5}-1,1 \cdot 10^{-4}$	[468, 988, 1245]

* Чувствительность определения золота (в %).

ную экстракцию соединения золота с полиэтиленгликолем раствором метилхлорида, что увеличивает продолжительность определения. Наиболее высокочувствительные и селективные нейтроноактивационные методы [1045, 1175] требуют громоздкой аппаратуры. Весьма перспективен экстракционно-фотометрический метод определения золота при помощи хромпиразола I (см. главу 6) [134], позволяющий определять золото сразу же после растворения объекта без отделения от меди; определению не мешают 5000-кратные количества меди.

МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛОИДЫ

Наиболее распространенными методами определения золота в металлах и металлоидах являются физико-химические (табл. 38). Современная промышленность предъявляет высокие требования к чистоте продуктов, поэтому часто необходимо определять золото с чувствительностью $10^{-12}-10^{-11}\%$, что может быть достигнуто только сочетанием надежных методов выделения и концентрирования золота с высокой чувствительностью и селективностью определения.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К полупроводниковым материалам — соединениям кремния, германия, системам типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$ предъявляются высокие требования относительно их чистоты, поэтому для опреде-

Определение золота в химических реагентах

Объект	Метод определения	Определяемые количества, %	Литература
H ₃ BO ₃	Химико-спектральный	1·10 ⁻⁶ См.*	[68]
	»	10 ⁻⁵ См.*	[415]
HNO ₃	Активационный	10 ⁻¹⁰ г См.*	[1086]
	»	2,5·10 ⁻¹⁰ г См.*	[1236]
H ₃ PO ₄	Химико-спектральный	1·10 ⁻⁵ См.*	[415]
HCl	»	1·10 ⁻⁶ См.*	[410]
	Активационный	10 ⁻¹⁰ г См.*	[1086]
NaOH, KOH	»	2,5·10 ⁻¹⁰ г См.*	[1236]
	Химико-спектральный	10 ⁻⁷ См.*	[37, 38]
LiNO ₃	»	1·10 ⁻⁶ См.*	[411, 413]
	»	10 ⁻⁵ См.*	[414]
LiNO ₃	Активационный	(1,9—5,2)·10 ⁻⁶	[375]
Нитраты K, Na	Химико-спектральный	1·10 ⁻⁷ См.*	[37, 38]
Фосфаты K, Rb, Cs	»	1·10 ⁻⁵ См.*	[415]
	»	1·10 ⁻⁵ См.*	[415]
Хлориды K, Rb, Cs	»	1·10 ⁻⁵ См.*	[415]
	Кинетический	10 ⁻⁸ См.*	[527]
NaCl	Химико-спектральный	2,5·10 ⁻³ См.*	[947]
KCl	Фотометрический	4·10 ⁻⁵	[292]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Активационный	4,2·10 ⁻⁷	[486]
Mg(ClO ₄) ₂	Спектральный	1·10 ⁻⁴ —1·10 ⁻²	[649]
ZnCO ₃	Химико-спектральный	3·10 ⁻⁶ См.*	[412]
CdCO ₃	Фотометрический	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	[351]
CdS	Химико-спектральный	5·10 ⁻⁵ См.*	[398]
AsCl ₃	Активационный	10 ⁻¹⁰ г См.*	[1086]
H ₂ O ₂	»	2,5·10 ⁻¹⁰ г См.*	[1236]
	Спектральный	3·10 ⁻⁴ См.*	[257, 258]
BeO	Активационный	5,9·10 ⁻⁷	[488]
MgO	Химико-спектральный	1·10 ⁻⁶ См.*	[68]
B ₂ O ₃	Активационный	(2—3)·10 ⁻⁷	[1275, 1276]
TiO ₂	Химико-спектральный	1·10 ⁻⁵ —1·10 ⁻³	[166]
PbO, Pb ₃ O ₄	»	1·10 ⁻⁵ См.*	[415]
P ₂ O ₅	Активационный	5·10 ⁻⁴ —5·10 ⁻³	[98, 101]
V ₂ O ₅	Спектральный	3·10 ⁻⁵	[250]
U ₃ O ₈	»	10 ⁻⁴ См.*	[1115]

* Чувствительность определения золота (в %)

ления золота с чувствительностью $10^{-10}\%$ применяют радиоактивационный метод анализа. В двуокиси кремния золото определяют экстракционно-флуориметрическим [547] (чувствительность $0,05 \text{ мкг/мл}$) и активационным [246, 248, 363, 990, 1330, 1494] методами; в последних максимальная чувствительность $1,2 \times 10^{-10}\%$ Au [990]. В тетрахлориде кремния определяют 10^{-8} — $10^{-7}\%$ Au полярографическим [79], а $2 \cdot 10^{-7}\%$ Au химико-спектральным [83] методами. Для определения $(1-5) \cdot 10^{-8}\%$ Au и $2 \cdot 10^{-7}\%$ Au в силикоформе (CH_3SiCl_3) применяют соответственно полярографический [80] и химико-спектральный [83] методы; можно использовать также радиоактивационный метод [886, 1345]. Для анализа трихлорметилсилана предложены полярографический [79] (10^{-8} — $10^{-7}\%$ Au) и активационный [119] ($5 \cdot 10 \times 10^{-10}\%$ Au), [28] ($3 \cdot 10^{-9}\%$ Au) методы. В тетрахлориде германия определяют золото полярографически с чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}\%$ [79, 80] и химико-спектральным [84] методом (чувствительность $2 \cdot 10^{-7}\%$ Au); последний метод можно применять для определения $\geq 1 \cdot 10^{-6}\%$ Au в двуокиси германия [84]. Описан анализ CdTe [585, 1332], GaAs [117, 200, 319, 337, 397, 505, 506, 1273, 1440], InP [504], InAs [85], InSb [108], TeSn [106].

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Методы определения золота в химических реагентах (кислотах, основаниях, солях, окислах и пр.) представлены в табл. 39.

В хлоридах, нитратах и карбонатах лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния и щелочноземельных элементов золото определяют химико-спектральным методом с чувствительностью $2 \cdot 10^{-8}\%$ Au [408, 409]. В хлорбензоле, ацетоне, трихлорэтилене методом амальгамной полярографии с накоплением можно определить $10^{-6}\%$ Au [78]. Золото определяют в мочеvine химико-спектральным методом с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}\%$ [413], в растворах таннина и формальдегида золото определяют титриметрически [1297].

Глава 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЗОЛОТЕ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ*

Аналитический контроль чистоты золота и его сплавов необходим в связи с их широким применением как валютной ценности, а также в ювелирной промышленности, медицине, технике (при изготовлении электрических контактов и обмоток сопротивления потенциометров как элемента с точно установленной высшей точкой плавления на температурной шкале и т. д.). Содержание посторонних элементов в зависимости от объекта анализа колеблется от 10^{-8} до десятков процентов. При анализе сплавов, содержащих большие количества золота, вполне достаточна чувствительность 0,01%. При анализе золотохлористоводородной кислоты необходима чувствительность 10^{-4} — 10^{-5} %, а при анализе золота различной степени чистоты требуются методы с чувствительностью 10^{-7} — 10^{-8} %.

Чистоту золота контролируют спектральным анализом [639], позволяющим обнаружить Cu, Ag, Fe, Si, Ca, Al, Pb, Sn, Pt, Pd, Rh. Разработаны химические методы обнаружения Ag, Cu, Pb, Cd, Bi, Pd, Ni, Co, Zn, Fe, Al, Sn в сплавах золота [4434]. Чистоту золота и изделий из него можно оценить по плотности образца [840]. Последний метод применим лишь для образцов с высоким содержанием золота. Количественные методы определения примесей лучше всего разработаны для самородного золота. Микрoхимический метод анализа золотин с определением в них Ag, Se, Te, Cu, Pb, Bi, Fe, As, Sb, Sn, Cd, Zn, Ni, Co, Mn и нерастворимого остатка предложен в [616—619].

В настоящее время разработаны методы определения в золоте и его соединениях 54 примесей. Чувствительность методов изменяется в пределах от $5 \cdot 10^{-7}$ % при определении Cu и Ag [982] до 1% при определении В и Те [173].

Ниже приведена библиография по определению различных примесей:

* Полные сведения по данному вопросу см. в обзоре: В. М. Иванов, А. И. Бусев. Ж. аналит. химии, 26, 1606 (1971).

Li	[173]
Na	[167, 173]
K	[167]
Cu	[52, 173, 259, 297, 299, 300, 357, 376, 484, 618, 619, 639, 647, 648, 701, 716, 793, 820, 852, 894, 940, 982, 989, 1073, 1084, 1102, 1117, 1140, 1199, 1271, 1293, 1306, 1381, 1424, 1430, 1431, 1446, 1535, 1554]
Ag	[18, 77, 167, 173, 259, 297, 299, 300, 359, 376, 484, 618, 619, 639, 647, 648, 716, 793, 820, 852, 940, 982, 989, 1084, 1117, 1140, 1190, 1381, 1407, 1430, 1431, 1540]
Be	[167, 173]
Mg	[167, 173, 259, 361, 1431]
Ca	[167, 173, 259, 639]
Sr	[173]
Ba	[167, 173, 259]
Zn	[167, 173, 259, 647, 852, 894, 899, 989, 1117, 1140, 1271, 1306, 1334, 1381, 1431]
Cd	[167, 173, 259, 1140, 1271, 1306]
Hg	[619, 852, 1555]
Sc, Y, La, Ce	[173]
B	[173, 647, 1068, 1223]
Al	[167, 173, 259, 1068, 1223, 1334]
Ga	[144, 173, 647, 908, 982, 1068]
In	[173, 820, 882, 989, 1068, 1334]
Tl	[1271]
Ti	[173, 259]
Zr, Hf, Th	[173]
Si	[167, 173, 647]
Ge	[173, 1068]
Sn	[167, 173, 259, 647, 852, 982, 989, 1068, 1140, 1271]
Pb	[167, 173, 259, 297, 299, 300, 302, 618, 619, 647, 648, 716, 793, 894, 982, 1073, 1102, 1140, 1171, 1306, 1381, 1540]
Y	[173, 259]
Nb, Ta, P	[173]
As	[173, 302, 618, 619, 701, 1068, 1298, 1535]
Sb	[167, 173, 259, 297, 299, 300, 302, 618, 619, 647, 701, 982, 1068, 1535]
Bi	[167, 173, 259, 297, 299, 300, 618, 619, 648, 716, 793, 1073, 1140, 1271, 1306]
Cr	[167, 173, 259, 820, 1540]
Mo	[167, 173, 259, 1271]
W, U	[173]
S	[618, 619]
Se	[617—619]
Te	[173, 302, 484, 617—619, 645, 1271]
Mn	[167, 173, 259, 302]
Fe	[167, 173, 259, 297, 299, 300, 358, 618, 619, 639, 647, 648, 716, 793, 933, 982, 1102, 1140, 1271, 1306, 1381, 1430, 1431, 1446, 1540]

Co	[167, 173, 259, 820, 882, 1102, 1223, 1271]
Ni	[167, 173, 259, 699, 820, 882, 989, 1117, 1223, 1271, 1293, 1306, 1334, 1521, 1540]
Ru	[646]
Rh	[646, 989]
Pd	[360, 509, 645, 701, 716, 738, 927, 989, 1140, 1199, 1430, 1431, 1535, 1540]
Os	[173, 646]
Ir	[173, 252, 646, 989]
Pt	[8, 167, 173, 360, 376, 645, 716, 793, 927, 989, 1140, 1540]

Необходима разработка методов определения ряда элементов, обычно сопутствующих золоту (галлия, серы, селена, теллура, рутения, родия, осмия, иридия), поскольку в арсенале аналитиков число таких методов невелико. Актуальна задача повышения чувствительности определения всех примесей.

УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ЗОЛОТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ

Золото чаще всего необходимо отделять. Для этого обычно используют экстракцию как быстрый, надежный и эффективный метод. В качестве экстрагентов можно применять этилацетат, диэтиловый эфир, β , β' -дихлордиэтиловый эфир, диизопропиловый эфир. Весьма эффективно, хотя и более длительно, чем экстракция, отделение золота методами ионообменной хроматографии. Методы выделения примесей из золота с органическими осадителями еще не разработаны.

Золото можно маскировать: при определении меди — сульфитом [52], галлия — тиосульфатом [144], висмута — цианидом [362]. Золото можно отделять осаждением сернистым газом или гидразином.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Примеси в золоте и его соединениях определяют химическими, физическими и физико-химическими методами.

Спектральные методы используются наиболее часто благодаря высокой чувствительности. Разработаны методы определения 34 примесей. Максимальная чувствительность $5 \cdot 10^{-7}\%$ получена при определении меди и серебра [982]. Самая низкая чувствительность [173] — при определении Ca, Ba, Sb, Th, La, Ir, Os, Hf, Zr (0,01%), Na (0,02%), Ta, Cd, Sr, Li (0,03%), As (0,06%), P, U, Ce (0,1%), В, Те (1%). Чувствительность определения можно повысить [647] для Ga, Zn, В, Cu, Bi, Ag, Fe, Si, Sn и Sb до $10^{-6}\%$ концентрированием примесей на конце вспомогательного электрода испарением при 2000°C после отделения золота.

Спектральное определение примесей в золоте и его соединениях

Примесь	Анализируемый объект	Аналитические линии, Å	Чувствительность, интервал концентраций, %	Литература
Na	Золото	Na 5895,92	$1 \cdot 10^{-3}$	[167]
K	»	K 7698,96	$3 \cdot 10^{-3}$	[167]
Cu	Золото высокой чистоты	Cu 3274,0	$5 \cdot 10^{-7}$	[982]
Ag	То же	Ag 3280,7	$5 \cdot 10^{-7}$	[982]
Be	Золото	Be 2348,61 — Au 2694,37	$1 \cdot 10^{-5}$	[167]
Mg	»	Mg 2802,70 — Au 2891,96	$1 \cdot 10^{-4}$	[167]
Ca	»	Ca 3933,6	$2 \cdot 10^{-4}$	[639]
Ba	»	Ba 4934,1	$5 \cdot 10^{-4}$ См *	[167]
Zn	»	Zn 3345,02 — Au 2891,96	$3 \cdot 10^{-3}$	[167]
Cd	»	Cd 2288,02 — Au 2694,37	$1 \cdot 10^{-3}$	[167]
B	Технические кислоты ванны	B 2497,7 — Pd 2476,4	$4 \cdot 10^{-5}$	[1223]
Al	То же	Al 3082,2 — Pd 3065,3	$4 \cdot 10^{-5}$	[1223]
Ga	Золото высокой чистоты	Ga 2874,2	$8 \cdot 10^{-6}$	[982]
In	Золото	In 3039	0,1—2	[1068]
Si	»	Si 2514,33 — Au 2694,37	$1 \cdot 10^{-3}$ См.*	[167]
Ge	»	Ge 2651	0,1—2	[1068]
Sn	Золото высокой чистоты	Sn 2480,0	$2 \cdot 10^{-5}$	[982]
Pb	То же	Pb 2614,2	$3 \cdot 10^{-5}$	[982]
As	Самородное золото	—	$1 \cdot 10^{-3}$ —0,3	[302]
Sb	Золото высокой чистоты	Sb 2877,9	$3 \cdot 10^{-5}$	[982]
Bi	Золото	Bi 3067,72	10^{-4} — 10^{-2}	[297]
Cr	»	Cr 2843,24	10^{-4} — 10^{-3}	[1540]
Mo	»	Mo 3170,35 — Au 2891,96	$3 \cdot 10^{-3}$	[167]
Te	Самородное золото	—	10^{-3} —0,3	[302]
Mn	Золото	Mn 2576,1 — Au 2694,37	$1 \cdot 10^{-4}$	[167]
Fe	Золото высокой чистоты	Fe 3020,6	$7 \cdot 10^{-6}$	[982]
Co	Технические кислоты ванны	Co 3044,0 — Pd 3065,3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	[1223]
Ni	Золото	Ni 2416,13	10^{-4} — 10^{-3}	[1540]
Ru	Сплавы Au—Ni	Ru 2678,7	$8 \cdot 10^{-3}$ —0,3	[646]
Rh	То же	Rh 3692,1	$5 \cdot 10^{-3}$ —0,2	[646]
Pd	Золото высокой чистоты	Pd 2854,58	10^{-4} — 10^{-3}	[1540]
Os	Сплавы Au—Ni	Os 2909,1	$5 \cdot 10^{-3}$ —0,12	[646]
Ir	То же	Ir 2664,7	$1 \cdot 10^{-2}$ —0,35	[646]
Pt	Золото	Pt 2659,45	10^{-4} — 10^{-3}	[1540]

* Чувствительность определения золота (в %)

Наиболее перспективны химико-спектральные методы, основанные на предварительном отделении золота. Наиболее чувствительные методы определения примесей эмиссионным спектральным анализом приведены в табл. 40.

Атомно-абсорбционный метод применяют для определения примесей Cu [1102, 1381, 1430], Ag [1381, 1430] Zn [1381], Pb [1102, 1382], Fe [1102, 1381, 1430], Co [1102], Pd [1430] в золоте [1430], золоте высокой чистоты [1381] и покрытиях на меди и бронзе [1102]; чувствительность определения 10^{-5} — $10^{-3}\%$.

Из других методов следует отметить **пламенно-фотометрический**, позволяющий определять с чувствительностью $5,6 \cdot 10^{-4}\%$ Cu и $1,32 \cdot 10^{-3}\%$ Ag при 324,7 и 338,3 нм соответственно [1084]. Для определения Pt и Pd в сплавах с золотом разработан **рентгено-спектральный метод**. Серебро в золоте чистоты 99,44—99,70% определяют **рентгенофлуориметрическим методом** [1407].

Полярографически можно определять 17 примесей с максимальной чувствительностью $1,0 \cdot 10^{-6}\%$. Используются различные

Т а б л и ц а 41

Полярографическое определение примесей в золоте и его соединениях

Примесь	Анализируемый объект	Условия определения (фон; потенциал, в)	Чувствительность, интервал концентрации, %	Литература
Cu	Золото	6N NH ₄ OH; E = -0,42	2·10 ⁻⁵ —7·10 ⁻⁴	[1306]
Ag	»	6 N NH ₄ OH; E = -1,27	5·10 ⁻⁵ —7·10 ⁻⁴	[1306]
Cd	»	6 N NH ₄ OH; E = -0,70	(1—4)·10 ⁻⁶	[1306]
In	Кислые ванны	1 M HCl; E = -0,65	—	[882]
Tl	HAuCl ₄	0,2 M HCl; E = -0,60	4·10 ⁻³	[1271]
Sn	HAuCl ₄	16%-ная HCl; E = -0,55	2·10 ⁻³	[1271]
Pb	Золото	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , pH 4,5; E = -0,71	1·10 ⁻⁵ —1,2·10 ⁻⁴	[1306]
Sb	Золото самородное	HCl (1 : 1)	—	[619]
Bi	Золото	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , pH 4,5; E = -0,49	≥10 ⁻⁶	[1306]
Mo	HAuCl ₄	HNO ₃ + NH ₄ NO ₃ ; E = -0,50	2·10 ⁻⁴	[1271]
Se	Золотины	—	3,3·10 ⁻⁴ —10 ⁻²	[618]
Te	Золото самородное	1M NH ₄ Cl, pH 8,9; E _{1/2} = -0,68	3,3·10 ⁻⁵	[617]
Fe	Золото	NH ₄ OH + H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ; E = -1,40	1·10 ⁻⁵ —1,2·10 ⁻³	[1306]
Co	HAuCl ₄	C ₅ H ₅ N + диметилглиоксим; E = -1,03	8·10 ⁻⁴	[1271]
Ni	Золото	6N NH ₄ OH; E = -0,98	1·10 ⁻⁶ —4·10 ⁻⁴	[1306]
Pd	Сплавы	0,2M этаноламин + +0,2M Na ₂ SO ₄ ; E _{1/2} = -0,78	1·10 ⁻⁴ —2·10 ⁻³	[1199]

Фотометрическое определение примесей в золоте и его соединениях

Примесь	Анализируемый объект	Реагент	Чувствительность, интервал концентраций, %	Литература
Cu	Золото	бис-(Циклогексилиден-гидразид)щавелевая кислота	$7,4 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-3}$	[716]
Ag	Золото высокой чистоты	Дитизон	$5 \cdot 10^{-5}$	[359]
Mg	Золото	Ксилидпловый синий II	$2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	[361]
Hg	Золото самородное	В виде HgCuI_3	—	[619]
Ga	Сплавы Au—Ga	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	1—5	[908]
Pb	Золото	Дитизон	$2,6 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	[716]
As	Золото рафинированное	As-Мо-гетерополикислота	$(1-8) \cdot 10^{-5}$	[1298]
Bi	Золото	Диэтилдитиокарбамидат	$\geq 10^{-5}$	[362]
Fe	»	Батофенантролин	10^{-5}	[358]
Ni	»	Диметилглиоксим	—	[1293]
Pd	»	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	$2 \cdot 10^{-5}$	[360]
Pt	»	Дитизон	$2 \cdot 10^{-5}$	[360]

разновидности метода: осциллографическая, квадратно-волновая и катоднолучевая полярография (табл. 41).

Из других электрохимических методов применяют потенциометрическое титрование для определения Cu [1554], Ag [619], Hg [1555], а также электролиз — для определения Cu и Pb [618]. Методы малочувствительны.

Фотометрические методы позволяют определять 12 примесей с максимальной чувствительностью $2 \cdot 10^{-6}\%$ (табл. 42). Отделение золота позволяет повысить селективность определения примеси, а применение высокочувствительных органических реагентов повышает чувствительность их определения. Перспективны экстракционно-фотометрические методы.

Радиоактивационный анализ, хорошо зарекомендовавший себя по чувствительности определения золота в различных объектах, почти не используется для определения примесей в золоте. Разработан лишь радиоактивационный метод определения Cu, As, Sb, Pd [699] после отделения золота экстракцией этилацетатом, Ir [252] и 24 примесей после отделения золота β, β' -дихлордиэтиловым эфиром [467].

Методы химического анализа малоперспективны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдуллаев А. А., Гуреев Е. С., Грахов В. А., Жук Л. И., Захидов А. Ш.* Сб. «Активационный анализ элементного состава геологических объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 154.
2. *Абдуллаев А. А., Гуреев Е. С., Грахов В. А., Жук Л. И., Захидов А. Ш.* Изв. АН УзбССР, серия физ.-мат. наук, № 1, 59 (1968).
3. *Абдуллаев А. А., Захидов А. Ш., Грахов В. А.* Изв. АН УзбССР, серия физ.-мат. наук, № 4, 66 (1967).
4. *Аблязова Л. Г., Гороховский В. М.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 105.
5. *Аверкиев Н.* ЖРФХО, 34, 828 (1902).
6. *Авилов В. В.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 150.
7. *Авилов В. В., Косова В. В.* Там же, стр. 156.
8. *Адазовский А. П., Карболин В. М.* Там же, стр. 145.
9. *Алиев А. И., Дрынкин В. И., Лейлунская Д. И., Касаткин В. А.* Ядерно-физические константы для нейтронного активационного анализа. М., Атомиздат, 1969.
10. *Алимарин И. П., Пережогин Г. А., Ж.* аналит. химии, 20, 48 (1965).
11. *Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., Шулепников М. Н., Пережогин Г. П.* Сб. «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР», т. 1. М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 293.
12. *Анализ минерального сырья.* Под ред. *Книпович Ю. Н. и Морачевского Ю. В. Л.*, Госхимиздат, 1959.
13. *Анисимов С. М.* Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 7.
14. *Анисимов С. М., Карбовская И. Е., Алянчикова В. Н.* Там же, стр. 132.
15. *Анисимов С. М., Карбовская И. Е., Горланов В. И., Оборенко Э. Ф.* Там же, стр. 34.
16. *Анисимов С. М., Никитина Е. И., Алянчикова В. Н.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 115.
17. *Анисимов С. М., Никитина Е. И., Роднова А. П.* Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 151.
18. *Анисимов С. М., Петренко В. И.* Сб. «Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов». М., ЦНИИ информации и технико-экономич. исследований цветной металлургии, 1967, стр. 39.
19. *Анисимов С. М., Петренко В. И., Савальский С. Л.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 142.
20. *Анисимов С. М., Помытов К. Л., Карбовская И. Е.* Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 171.

21. Анисимов С. М., Семенова Н. Я., Санько А. З., Горланов В. И. Там же, стр. 70.
22. Аношин Г. Н., Потапов В. В. Геохимия, № 9, 1070 (1966).
23. Арбузов А. Е., Зороастрова В. М. Докл. АН СССР, 84, 503 (1952).
24. Арбузов Б. А., Шава Т. Г. Там же, стр. 507.
25. Аришкевич А. М., Усатенко Ю. И., Кроик А. А., Дьяченко Л. Ф., Волошина В. В., Заморская Т. В. Сб. «Анализ и технологии благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 194.
26. Артюхин П. И., Беззубенко А. А., Гильберт Э. Н., Пещевецкий В. И., Пронин В. А., Николаев А. В. Докл. АН СССР, 169, 98 (1966).
27. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Кист А. А., Лобанов Е. М., Пронин В. А. Сб. «Активационный анализ горных пород и других объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 40.
28. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 169 (1968).
29. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А. Зав. лаб., 33, 676 (1967).
30. Арутюнова М. Н. Арм. хим. ж., 20, 479 (1967).
31. Асамов К. А., Абдуллаев А. А., Захидов А. Ш., Коршунов Ю. Ф., Султанов А. Докл. АН УзбССР, № 3, 26 (1969).
32. Александров А., Василева-Александрова П. Научни тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст Пловдив, 12, св. 1, 293 (1965); РЖХим, 1966, 22Р59.
33. Бабаева З. Э. Сб. «Исследования в области неорганической и физической химии». Баку, Изд-во АН АзербССР, 1966, стр. 3.
34. Бабенко А. С., Толмачев В. Н. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 14, 160 (1963).
35. Бабенко Н. Л., Чистяченко И. Н. Труды ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, 31, 53 (1968).
36. Бабина Ф. Л., Карабах А. Г., Пейзулаев Ш. И., Семенова Е. Ф. Ж. аналит. химии, 20, 501 (1965).
37. Бабко А. К., Кузьмин Н. М., Лисецкая Г. С., Овруцкий М. И., Фрегер С. В. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 15. М., «Химия», 1968, стр. 79.
38. Бабко А. К., Кузьмин Н. М., Лисецкая Г. С., Овруцкий М. И., Фрегер С. В. Укр. хим. ж., 33, 828 (1967).
39. Вагбанлы И. Л., Докл. АН АзербССР, 15, 383 (1959).
40. Вагбанлы И. Л. Изв. АН АзербССР, № 11, 43 (1955).
41. Вагбанлы И. Л., Албенов А. А. Сб. «Исследования в области неорганической и физической химии и их роль в химической промышленности», серия «Химия и нефтепереработка». Баку, Изд-во АН АзербССР, 1969, стр. 75.
42. Вагбанлы И. Л., Гусейнов И. К., Вагбанлы С. И., Рустамов Н. Х. Там же, стр. 47.
43. Вагдавадзе Н. В., Барбакадзе Л. В., Гинтури Э. Н., Кучава Н. Е., Мосулишвили Л. М., Харабадзе Н. Е. Сообщ. АН ГрузССР, 39, 287 (1965).
44. Вагдасарян А. М. Научные труды Научно-исслед. горнометаллургического ин-та АрмССР, вып. 3, 349 (1962).
45. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, 13, 507 (1958).
46. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня Э. Э. Ж. аналит. химии, 15, 4 (1960).
47. Банковский Ю., Мисуловина З., Иевиньш А., Бука М. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 11 (160), 103 (1960).
48. Банковский Ю., Федотова Л., Иевиньш А. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 12, 69 (1960).
49. Бардин М. В., Лядиков Ю. С., Темянко В. С. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 80.
50. Бардин М. В., Темянко В. С. Ж. аналит. химии, 14, 677 (1959).

51. *Бардин М. Б., Темяко В. С., Михайлова М. М., Мануилова Т. А.* Сб. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 212.
52. *Барковский В. Ф., Усова М. С.* Изв. Сектора платины ИОНХ СССР, вып. 32, 75 (1955).
53. *Баталин А. Х.* Труды Оренбургского с.-х. ин-та, 10, 339 (1960).
54. *Бацанов С. С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
55. *Беззубенко А. А., Пещевицкий Б. И.* Изв. СО АН СССР, № 8, 62 (1961).
56. *Бергельсон Л. П.* Труды Центрального горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 109 (1967).
57. *Беренштейн Л. Е., Лившиц Д. М., Фалькова О. Б.* Там же, стр. 239.
58. *Берстнева З. Я., Корейская Т. А., Каргин В. А.,* Коллоидный ж., 14, 395 (1952).
59. *Берзина В. К., Янсон Э. Ю., Зинченко Р. В.* Уч. зап. Латв. ун-та, 88, 89 (1967).
60. *Берзина В. К., Янсон Э. Ю., Седола В. А.* Там же, стр. 75.
61. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1961.
62. *Бимшиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. М., «Мир», 1969.
63. *Блюм И. А., Васильева А. П., Скринская Р. П.* Труды Казахского ин-та минерального сырья, вып. 5, 260 (1961).
64. *Блюм И. А., Павлова Н. Н.* Ж. аналит. химии, 20, 898 (1965).
65. *Блюм И. А., Ульянова И. А.* Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 39.
66. *Блюм И. А., Ульянова И. А.* Труды Казахского ин-та минерального сырья, вып. 3, 289 (1960).
67. *Бойцов А. В., Бойцова Г. Ф., Авдонина Н. А.* Благородные металлы. М., Металлургиядат, 1946.
68. *Бондаренко Л. С., Сотникова Н. П., Пейзулаев Ш. И., Каратыгина Г. Ф., Веренцова Р. М.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 483.
69. *Брайнина Т. З., Ройзенблат Е. М., Белявская В. Б., Кива Н. К., Фомичева Т. И.* Зав. лаб., 33, 274 (1967).
70. *Бродская Н. И., Вичужанина И. П., Миллер А. Д.* Ж. прикл. химии, 40, 802 (1967).
71. *Бусев А. И., Бабенко Н. Л.* Ж. аналит. химии, 19, 926 (1964).
72. *Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Чепик М. Н.* Там же, стр. 1057.
73. *Бусев А. И., Горбунова Н. Н., Иванов В. М.,* Зав. лаб., 37, 26 (1971).
74. *Бусев А. И., Кирстуу Х. К.* Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 219. Труды по химии, 4, 215 (1968).
- 74а. *Бусев А. И., Юрженко Н. Н., Иванов В. М.* Зав. лаб., 39, 268 (1973).
75. *Бухарин А. Ф.* Сборник трудов Всес. научн.-исслед. горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 5, 209 (1959).
76. *Бэзби Э. Е.* Пробирное искусство. М., ОНТИ, 1937.
77. *Белева Ст., Данчева Р.* Химия и индустрия (Бълг.), 36, 64 (1964).
78. *Вайнштейн Ю. И., Гинзбург К. Я.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., «Химия», 1969, стр. 205.
79. *Вайнштейн Ю. И., Гинзбург К. Я.* Там же, стр. 211.
80. *Вайнштейн Ю. И., Гинзбург К. Я.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 28, 125 (1966).
81. *Ван Фу-цзюнь, Норсеев Ю. В., Халкин В. А., Чао Тао-нань.* Радиохимия, 5, 661 (1963).
82. *Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. С., Никольская Н. Н.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 12.
83. *Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Муравенков В. П., Садофьева С. А.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 74.

84. *Василевская Л. С., Садофьева С. А., Омельяновская О. Д., Кондрашина А. И.* Там же, стр. 119.
85. *Васильев И. Я., Разумова Г. Н., Шуба И. Д.* Радиохимия, 10, 596 (1968).
86. *Вернадский В. И.* История минералов земной коры, т. 1, вып. 2. Л., Научн.хим.-технич. изд-во, 1927.
87. *Вешева Л. В., Рейшахрит Л. С., Шербакова С. М.* Сб. «Применение органических реагентов в аналитической химии». Изд-во ЛГУ, 1969, стр. 218.
88. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П.* Ж. аналит. химии, 25, 294 (1970).
89. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 20.
90. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П., Езерская Н. А.* Ж. аналит. химии, 25, 759 (1970).
91. *Вольнец М. П., Чулкина Л. С., Фомина Т. В.* Зав. лаб., 35, 554 (1969).
92. *Вольгин В. В., Львович Б. И., Сальникова В. А., Науменко Л. В.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 36.
93. *Воскресенская Н. Т., Зверева Н. Ф., Ривкина Л. Л.* Ж. аналит. химии, 20, 1288 (1965).
94. *Гайбабян Д. С., Егикян Р. Т.* Арм. хим. ж., 23, 16 (1970).
95. *Гайбабян Д. С., Егикян Р. Т.* Тезисы докладов на Всесоюзном симпозиуме по аналитической химии рения, селена и теллура. Ереван, 1968, стр. 42.
96. *Галанкина Е. А., Бугрова В. И.* Сборник научных трудов Гинцветмет, № 12, 45 (1956).
97. *Галанкина Е. А., Бугрова В. И.* Зав. лаб., 29, 1042 (1963).
98. *Ганиев А., Назмитдинов М. К., Рыбнов В. В., Московцева Г. А.* Сб. «Ядерная физика и применение», ч. 1. Ташкент, «Фан», 1966, стр. 144.
99. *Ганиев А. Г., Назмитдинов М. К., Рыбнов В. В., Мухтаров Р. М.* Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 61.
100. *Ганиев А. Г., Назмитдинов М. К., Сабиров С. С.* Там же, стр. 50.
101. *Ганиев А. Г., Назмитдинов М. К., Сабиров С. С.* Изв. АН УзбССР, серия физ.-мат. наук, № 1, 40 (1968).
102. *Ганиев А. Г., Рыбнов В. В., Назмитдинов М. К.* Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 41.
103. *Ганиев А., Сильванович Ю. А., Лобанов Е. М., Рыбнов В. В.* Сб. «Ядерная физика и применение», ч. 1. Ташкент, «Фан», 1966, стр. 131.
104. *Ганиев А., Сильванович Ю. А., Рыбнов В. В.* Там же, стр. 119.
105. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Холматова Т.* Сб. «Активационный анализ элементного состава геологических объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 121.
106. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Худайбергенов У.* Сб. «Ядерная физика и применение», ч. 1. Ташкент, «Фан», 1966, стр. 126.
107. *Ганиев А. Г., Худайбергенов У.* Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 69.
108. *Ганиев А. Г., Худайбергенов У., Мухтаров Р. М.* Там же, стр. 55.
109. *Ганиев А. Г., Худайбергенов У., Рахимов Х., Московцева Г. А.* Сб. «Активационный анализ элементного состава геологических объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 127.
110. *Ганчев Н., Атанасова Бр. Ж.* аналит. химии, 22, 274 (1966).
111. *Гао Цзя-лун, Ло Цзинь-фан.* Уч. зап. Ланчжоуского ун-та, № 2, 86 (1964); РЖХим, 1965, 19Г82.
112. *Гао Цзя-лун, Сунь Минь.* Кесюэ тунбао, № 5, 434 (1964); РЖХим, 1965, 19Г83.
113. *Гао Цзя-лун, Чжан Сю-хуа.* Хуасюэ сюэбао, 29, 421 (1963); РЖХим, 1965, 7Г65.

114. Гао Цзя-лун, Юань Си-яо. Хуасюэ сюэбао, 30, 418 (1964); РЖХим, 1965, 19Г81.
115. Гарус З. Ф., Тулюпа Ф. М., Усатенко Ю. И. Сб. «Определение микропримесей», № 2. М., изд. Моск. Дома науч.-техн. пропаганды. 1968, стр. 72.
116. Геблер И. В., Страмковская К. К. Изв. Вост. филиалов АН СССР, № 12, 78 (1957).
117. Гильберт Э. Н., Артюхин П. И. Изв. СО АН СССР, № 4, серия хим. наук, вып. 2, 90 (1967).
118. Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Изв. СО АН СССР, № 4, серия хим. наук, вып. 2, 168 (1969).
119. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Артюхин П. И., Николаев А. В. Докл. АН СССР, 172, 853 (1967).
120. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Иванов Г. В. Радиохимия, 10, 747 (1968).
121. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А., Ганиев А. Г. Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 38.
122. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А., Иванов Г. В. Радиохимия, 10, 748 (1968).
123. Гинзбург В. Л., Глуховецкая Н. П., Лернер Л. А. Зав. лаб., 28, 682 (1962).
124. Гинзбург В. Л., Граменицкий И. Н., Кашлинская С. Е., Лившиц Д. М. Изв. АН СССР, серия физ., 19, 211 (1955).
125. Гинзбург В. Л., Лернер Л. А. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 459.
126. Гинзбург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 93.
127. Гинзбург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Ж. аналит. химии. 19, 1089 (1964).
128. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Ивошина О. М., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Федорова А. Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., «Наука», 1965.
129. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 238.
130. Глотов А. М. Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 17, 31 (1968).
131. Глухарева Н. А., Шейнин Р. А. Зав. лаб., 34, 57 (1968).
132. Головин А. А., Каковский И. А., Карасев К. А. Сб. «Современные методы анализа в металлургии». М., Металлургиздат, 1955, стр. 217.
133. Головин В. А., Ульянова Э. Х. Свойства благородных металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1964.
134. Горбунова Н. Н., Бусев А. И., Иванов В. М. Ж. аналит. химии, 25, 1471 (1970).
135. Горюнова И. Ф. Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 17, 58 (1968).
136. Горюнова И. Ф. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 107.
137. Горюшина В. Г., Гайлас Е. Я. Зав. лаб., 19, 785 (1953).
138. Гостюковская Б., Экерт Г. РЖХим, 1967, 20Г110.
139. Гото Хидэхиро, Судзэки Син, Сайто Макото, Кисимото Мокүёси. РЖХим, 1964, 23Б410.
140. Григорьева О. А., Квятковский Е. М. Зап. Ленингр. горного ин-та, 45, № 2, 74 (1963).
141. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1966.

142. Гринберг А. А., Кустова Н. А., Гельфман М. И. Ж. неорганической химии, 13, 2384 (1968).
143. Гросс Д., Скотт В. Осаждение золота и серебра из цианистых растворов древесным углем. М., ГОНТИ, 1938.
144. Гусев С. И., Дажина Л. Г. Ж. аналит. химии, 24, 362 (1969).
145. Гутько А. Д. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 191.
146. Гутько А. Д. Сб. «Спектроскопия». М., «Наука», 1964, стр. 23.
147. Гутько А. Д. Там же, стр. 27.
148. Гутько А. Д., Панкратова Н. И., Козяева Э. Н., Ткачева Г. В. Там же, стр. 88.
149. Гутько А. Д., Панкратова Н. И., Лабковская Д. Б., Козяева Э. Н., Щурова Е. И. Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 22.
150. Гутько А. Д., Пяткова Н. М. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 118.
151. Гутько А. Д., Ткачева Г. В., Панкратова Н. И., Козяева Э. Н., Воробьев Н. К., Там же, стр. 115.
152. Гутько А. Д., Фирсова И. Н., Козяева Э. И. Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1967, стр. 243.
153. Гутько А. Д., Щурова Е. И. Сб. «Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии». Красноярск, 1960, стр. 91.
154. Гутько А. Д., Щурова Е. И., Катанкина В. В., Воробьев Н. К. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 108.
155. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Ж. прикл. химии, 29, 1029 (1956).
156. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Зав. лаб., 22, 294 (1956).
157. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Там же, стр. 788.
158. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Сб. «Исследования в области промышленного применения сорбентов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 197.
159. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Сб. «Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии». М., ЦНИИцветмет, 1957.
160. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Цветные металлы, № 11, 1 (1956).
161. Даванков А. Б., Лауфер В. М., Ракитин С. В., Левин Л. Г., Чернобай А. И. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 6, 134 (1959).
162. Давыдов М. Г., Щербаченко В. А. Атомная энергия, 27, 205 (1969).
163. Дарбинян М. В., Капанцян Э. Е. Изв. АН АрмССР, хим. науки, 18, 18 (1965).
164. Дарбинян М. В., Капанцян Э. Е. Там же, стр. 248.
165. Деухабая Ц. М., Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Зав. лаб., 30, 822 (1964).
166. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф. Ж. аналит. химии, 20, 814 (1965).
167. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф. Зав. лаб., 26, 564 (1960).
168. Дегтярева О. Ф., Федяева Н. В., Островская М. Ф., Астахина Л. Г. Зав. лаб., 27, 844 (1961).
169. Демидов В. И. Сборник трудов Всес. научн.-исслед. горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 12, 92 (1968).
170. Демидов В. И. Там же, стр. 97.
171. Демидов В. И., Крейнес Р. З., Карташева А. С. Там же, стр. 85.
172. Демирханов Р. А., Гуткин Т. И., Дорохов В. В. ЖЭТФ, 37, № 5 (11), 1217 (1959).
173. Денисов С. В., Кошман П. Н., Югай Т. А. Геохимия, № 9, 1123 (1966).
174. Джелепов Б. С., Башилов А. А., Золотавин А. В., Антоньева Н. М. Докл. АН СССР, 64, 803 (1949).
175. Донцов Ю. П., Стриганов А. Р. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии. Физический сборник. Изд. Львовск. ун-та, 4 (9), 11 (1958).

176. *Дубинский В. И., Шульман В. М., Пещевецкий В. И.* Ж. неорганической химии, **13**, 54 (1968).
177. *Душин И. М., Воронков М. П., Шипулин Н. В., Миронов А. В., Мухина П. П.* Аффинаж платиновых металлов. М.—Л., ОНТИ, 1937.
178. *Дашев Хр., Йорданов Н.* Изв. Ин-та обща и неорганической химия, **2**, 15 (1964); РЖХим, 1965, 9Г61.
179. *Данчева Р., Белева С.* Химия и индустрия (Бълг.), **36**, № 3, 109 (1964).
180. *Езерская Н. А.,* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 32, 38 (1955).
181. *Езерская Н. А.* Сб. «Современные методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1969, стр. 55.
182. *Езерская Н. А., Маркова Н. В.* Ж. прикл. химии, **30**, 1071 (1957).
183. *Еренбург А. М., Пещевецкий В. И.* Ж. неорганической химии, **14**, 932 (1969).
184. *Еренбург А. М., Пещевецкий В. И.* Там же, стр. 2714.
185. *Ерохина К. И., Лемберг И. Х., Макашева И. Е., Маслов И. А., Обухов А. П.* Зав. лаб., **26**, 821 (1960).
186. *Ерошевич Т. А., Кукушкин Ю. Н., Макаров Д. Ф.* Ж. прикл. химии, **42**, 2169 (1969).
187. *Ерошевич Т. А., Кукушкин Ю. Н., Макаров Д. Ф.* Там же, стр. 2174.
188. *Ерошевич Т. А., Кукушкин Ю. Н., Макаров Д. Ф.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 317.
189. *Ефимова М. Г.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 156.
190. *Ефимова М. Г.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 87.
191. *Ефимова М. Г., Пономарева Л. С., Егорова В. М.* Сборник трудов Всес. научн.-исслед. горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 9, 17 (1965).
192. *Жаркова З. П., Жачева Е. И.* Труды ЦНИИ вспомогательных изделий и запасных деталей к текстильному оборудованию, сб. 4, 44 (1956).
193. *Жданов Г. С., Шугам Е. А.* Ж. физ. химии, **19**, 519 (1945).
194. *Загорцев Б., Данова Е., Балусев Б.* Годичник хим.-технол. ин-т, **9**, № 2, 199 (1962/1963); РЖХим, 1964, 16Г68.
195. *Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М.* Таблицы спектральных линий. М.—Л., Гостехиздат, 1952.
196. *Зайцев В. Н.* Изв. СО АН СССР, № 11, серия хим. наук, вып. 3, 69 (1965).
197. *Запскалова Е. М., Полушкина Н. А.* Сборник трудов Всес. научн.-исслед. горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 13, 55 (1968).
198. *Захаров М. С., Заичко Л. Ф.* Изв. Томского политехн. ин-та, **164**, 183 (1967).
199. *Захаров М. С., Степанова О. С., Апарина В. И.* Изв. Томского политехн. ин-та, **128**, 36 (1964).
200. *Захарчук Н. Ф., Тружачева В. А., Юделевич И. Г.* Изв. СО АН СССР, № 2, серия хим. наук, вып. 1, 73 (1970).
201. *Звягинцев О. Е.* Аффинаж благородных металлов. Москва — Ленинград — Свердловск, ОНТИ, 1934.
202. *Звягинцев О. Е.* Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Metallurgizdat, 1945.
203. *Звягинцев О. Е.* Геохимия золота. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941.
204. *Звягинцев О. Е.* Золотая промышленность, **3**, 36 (1939).
205. *Звягинцев О. Е., Воробьева В. А., Шабарин С. К.* Зав. лаб., **8**, 909 (1939).
206. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И.* Ж. неорганической химии, **5**, 124 (1960).
207. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И.* Ж. прикл. химии, **33**, 55 (1960).

208. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И., Очкин А. В.* Ж. неорган. химии, 5, 131 (1960).
209. *Звягинцев О. Е., Захаров-Нарциссов О. И., Очкин А. В.* Ж. неорган. химии, 6, 1978 (1961).
210. *Звягинцев О. Е., Кулак А. И.* Ж. неорган. химии, 2, 1687 (1957).
211. *Звягинцев О. Е., Паульсен И. А.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 17, 101 (1940).
212. *Звягинцев О. Е., Шабарин С. К., Воробьева В. А., Бочкарева А. П.* Труды Всес. конференции по аналитической химии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1, 375 (1939).
213. *Звягинцев О. Е., Шамаев В. И.* Радиохимия, 1, 717 (1959).
214. *Звягинцев О. Е., Яковлева Е. А.* Докл. АН СССР, 25, 401 (1939).
215. *Здорова Э. П.* Труды Центрального науч.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 70, 58 (1967).
216. *Зebreva A. И.* Ж. физ. химии, 35, 948 (1961).
217. *Зеленов В. И.* Тр. Центрального научно-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 40 (1967).
218. *Зелюкова Ю. В., Полухтов Н. С.* Ж. аналит. химии, 18, 435 (1963).
219. *Золотухин Г. Е.* Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 149.
220. *Золотухин Г. Е., Недлер В. В., Турко М. Н.* Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 208.
221. *Зыкова Н. М.* Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 166.
222. *Иванов В. М., Бусев А. И., Горбунова Н. Н.* Ж. аналит. химии, 25, 461 (1970).
223. *Иванов В. М., Бусев А. И., Горбунова Н. Н.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 160.
224. *Иванов Д. Н., Иванова Н. Н., Орлова Л. П.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 15, 306 (1965).
225. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, стр. 189.
226. *Ивашенцев Я. И., Тимонова Р. И.* Ж. неорган. химии, 12, 2013 (1967).
227. *Ивашенцев Я. И., Тимонова Р. И.* Изв. вузов. Цветная металлургия. № 4, 80 (1967).
228. *Имаи Х., Накаяма К.* РЖХим, 1967, 12Г87.
229. *Исаков П. М.* Ж. прикл. химии, 16, 234 (1943).
230. *Исаков П. М.* Научн. бюлл. ЛГУ, № 33, 27 (1955).
231. *Иосимура Д., Уэно К.* РЖХим, 1962, 20Д9.
232. *Исковий В., Шаула С.* Гласник Хем. друштва, Београд, 20, 465, (1955).
233. *Иорданов Н., Даев Х.* Докл. Бълг. АН, 16, 69 (1963).
234. *Кабанова О. Л.* Ж. аналит. химии, 17, 796 (1962).
235. *Кавагата Масао, Мотидзюки Хэйити, Мисака Такэси.* РЖХим, 1963, 8Г10.
236. *Казаков В. П.* Ж. неорган. химии, 10, 1276 (1965).
237. *Казаков В. П., Еренбург А. М., Пещевыцкий Б. И.* Кинетика и катализ, 6, 728 (1965).
238. *Казаков В. П., Коновалова М. В.* Ж. неорган. химии, 13, 66 (1968).
239. *Казаков В. П., Коновалова М. В.* Там же стр. 447.
240. *Казаков В. П., Коновалова М. В.* Там же, стр. 2377.
241. *Казаков В. П., Лапшин А. И., Пещевыцкий Б. И.* Ж. неорган. химии, 9, 1299 (1964).
242. *Казаков В. П., Матвеева А. И., Еренбург А. М., Пещевыцкий Б. И.* Ж. неорган. химии, 10, 1038 (1965).
243. *Каковский И. А.* Ж. физ. химии, 29, 2268 (1955).
244. *Каковский И. А.* Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 29 (1957).
245. *Каковский И. А., Холманских Ю. Б.* Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 5, 207 (1960).

246. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В.* Радиохимия, 4, 575 (1962).
247. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 108.
248. *Калинин А. И., Кузнецов Р. А., Моисеев В. В., Мурин А. Н.* Докл. АН СССР, 141, 98 (1961).
- 248а. *Калинин С. К., Файн Э. Е.* Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969, стр. 167.
249. *Калиниченко И. И., Соколова П. А.* Сб. «Методы анализа черных и цветных металлов». Свердловск — Москва. Металлургиздат, 1953, стр. 105.
250. *Калитеевский Н. И., Липовский А. А., Разумовский А. Н., Якимова П. П.* Ж. аналит. химии, 13, 372 (1958).
251. *Камжоро Окико, Кубота Кадзуюки.* РЖХим, 1967, 2Г111.
252. *Камжото Ю., Сибя К., Онода И.* РЖХим, 1962, 20Д78.
253. *Камжото Ю., Ямагиси С.* РЖХим, 1962, 15Д106.
254. *Карабаш А. Г. Ж.* аналит. химии, 8, 140 (1953).
255. *Карабаш А. Г., Бондаренко Л. С., Морозова Г. Г., Пейзулаев Ш. И. Ж.* аналит. химии, 15, 623 (1960).
256. *Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Морозова Г. Г., Смиреникина И. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 25 (1960).
257. *Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М. Ж.* аналит. химии, 14, 94 (1959).
258. *Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 331 (1960).
259. *Карабаш А. Г.* и др. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии. Физический сборник. Изд. Львовск. ун-та, 4 (9), 556 (1958).
260. *Карасев К. А., Какковский И. А., Головин А. А.* Сб. «Современные методы анализа в металлургии». М., Metallurgizdat, 1955, стр. 214.
261. *Като Кисеи, Какидана Хидэтакэ.* РЖХим, 1963, 6Г56.
262. *Кибоку М., Йосимура Т.* РЖХим, 1961, 14Д30.
263. *Ким Зун Хван, Зан Ен Хван, Син Ли Леп.* Пунсок хвахак, 6, № 2, 59 (1967); РЖХим, 1968, 5Г159.
264. *Кист А. А., Лобанов Е. М.* Сб. «Активационный анализ горных пород и других объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 28.
265. *Клиш П. П., Задорожна Е. М.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 66.
266. *Клиш П. П., Шестидесятная Н. А., Пичур Ф. Ф.* Ж. аналит. химии, 24, 1501 (1969).
267. *Клименко Н. Г., Глембоцкий О. В., Ивановская В. П., Миронова М. Н.* Труды Центрального научно-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 79 (1967).
268. *Колпакова Н. А., Стромберг А. Г., Каплин А. А.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 106.
269. *Кожану С., Номура Т., Огути Т.* РЖХим, 1967, 9Г77.
270. *Кореньман И. М., Шеянова Ф. Р., Алешкина Т. С.* Труды по химии и хим. технологии (Горький), № 3, 572 (1960).
271. *Корчемная Е. К., Ермаков А. Н., Наумова В. И. Ж.* аналит. химии, 25, 705 (1970).
272. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969.
273. *Крамалей Е. П. Ж.* научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 8, 342 (1963).
274. *Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 161.
275. *Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С.* Сборник трудов Всес. научн.-исслед. горнометаллургического ин-та цветных металлов, № 9, 9 (1965).

276. Красильникова Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С. Тезисы докл. на 6-м Всес. совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 20.
277. Краус Л. С., Карабаи А. Г., Пейзулаев Ш. И., Липатова В. М., Молева В. С. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 175 (1960).
278. Краус К. А., Нельсон Ф. Сб. «Химия ядерного горючего». М., Госхимиздат, 1956, стр. 353.
279. Креймер С. Е., Михайлов П. М., Ломехов А. С. Ж. аналит. химии, 22, 1105 (1967).
280. Крестьянинов А. Г., Попялковская Л. К., Шилин В. Н. Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 411.
281. Крестьянинов А. Г., Райхбаум Я. Д., Корецкая А. Д. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 264.
282. Крестьянинов А. Г., Райхбаум Я. Д., Корецкая А. Д., Маркова Н. М. Ж. прикл. спектроскопии, 10, 17 (1969).
283. Кристалев П. В., Кристалева Л. В., Оборин В. В. Сборник научных трудов Пермского политехнического ин-та, № 52, 27 (1969).
284. Крылов Ю. А., Раковский Э. Е. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 31.
285. Кудо К., Судзуки Н. РЖХим, 1965, 12Г76.
286. Кудо К., Судзуки Н. РЖХим, 1968, 14Г121.
287. Кузнецов В. И. Усп. химии, 23, 654 (1954).
288. Кузьминых В. М., Тюрин Н. Г. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 4, 65 (1968).
289. Кузьминых В. М., Тюрин Н. Г. Цветные металлы, № 12, 21 (1966).
290. Кукушкин Ю. Н., Зорина Л. И. Ж. неорган. химии, 12, 568 (1967).
291. Кулак А. И. Труды Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 24, 376 (1957).
292. Кульберг Л. М. Зав. лаб., 5, 170 (1936).
293. Кульберг Л. М. Зав. лаб., 7, 905 (1938).
294. Кульберг Л. М., Пономарев А. А., Давыдова Н. И. Ж. аналит. химии, 9, 85 (1954).
295. Куранов А. А. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 133.
296. Куранов А. А., Пономарева В. Д., Ченцова Н. И. Ж. аналит. химии, 15, 476 (1960).
297. Куранов А. А., Рукша Н. П. Сб. «Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956». Свердловск, Metallurgizdat, 1958, стр. 105.
298. Куранов А. А., Рукша Н. П. Сб. «Материалы 3-го Уральского совещания по спектроскопии, 1960». Свердловск, Metallurgizdat, 1962, стр. 91.
299. Куранов А. А., Рукша Н. П. Материалы X Всес. совещания по спектроскопии. Физический сборник. Изд. Львовского ун-та, 4 (9), 422 (1958).
300. Куранов А. А., Рукша Н. П., Свиридова М. М. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 139.
301. Куранов А. А., Свиридова М. М. Сб. «Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956». Свердловск, Metallurgizdat, 1958, стр. 85.
302. Ланцев И. П. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 117.
303. Лапин Л. Н., Гейн В. О. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7 (10), 217 (1956).
304. Ларина Л. К., Беленкова Н. С., Сачкова Н. Ф. Ж. аналит. химии, 22, 808 (1967).

305. Ласкорин В. Н., Шиврин Г. Н., Басов А. С., Шиврина Е. М. Докл. АН СССР, 177, 1400 (1967).
306. Ласкорин В. Н., Шиврин Г. Н., Плаксин И. Н. Докл. АН СССР, 139, 1170 (1961).
307. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
308. Лбов А. А., Наумова И. И. Зав. лаб., 28, 1475 (1962).
309. Лебедев А. Н., Каковский И. А. Электрохимия, 2, 1079 (1966).
310. Левин В. И., Серебряков Н. Г. Сб. «Методы получения и измерения радиоактивных препаратов». М., Атомиздат, 1960, стр. 53.
311. Левин П. А. Ж. прикл. химии, 35, 680 (1962).
312. Левин П. А. Ж. прикл. химии, 39, 758 (1966).
313. Левин П. А. Стекло и керамика, № 1, 34 (1963).
314. Леонов С. В., Хабров М. Ф. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 4, 91 (1961).
315. Лившиц Д. М. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 320.
316. Лившиц Д. М. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 70, 176 (1967).
317. Лившиц Д. М., Кашилинская С. Э. Ж. аналит. химии, 12, 714 (1957).
318. Лисецкая Г. С., Фрегер С. В., Зайончковская Е. К. Зав. лаб., 33, 282 (1967).
319. Лобанов Е. М., Ганшев А. Г., Сильванович Ю. А., Худайбергенов У. Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 33.
320. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Сб. «Активационный анализ горных пород и других объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 56.
321. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Там же, стр. 66.
322. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Там же, стр. 95.
323. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Там же, стр. 102.
324. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Сб. «Радиационные явления в конденсированных средах». Ташкент, «Наука», 1964, стр. 95.
325. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Позычанюк В. Ф., Сайфутдинова Д. Г., Хайдаров А. А. Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу, 1962. Ташкент, «Наука», 1964.
326. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Романов М. М., Хайдаров А. А. Сб. «Радиационные эффекты в конденсированных средах». Ташкент, «Наука», 1964, стр. 101.
327. Лобанов Е. М., Миранский И. А., Сайфутдинова Д. Г., Позычанюк В. Ф., Хайдаров А. А. Сб. «Активационный анализ горных пород и других объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 47.
328. Лобанов Е. М., Хатамов Ш., Кист А. А. Там же, стр. 158.
329. Лобанов Е. М., Хатамов Ш., Хамидова Р. Там же, стр. 147.
330. Лодейщиков В. В., Панченко А. Ф. Цветные металлы, № 4, 25 (1968).
331. Лодейщиков В. В., Плешакова Н. Е. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 85.
332. Лопатин Г. С., Плаксин И. Н. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 4, 87 (1961).
333. Лопатин Г. С., Плаксин И. Н. Там же, 1961, стр. 89.
334. Луговой С. В., Рязанов И. П., Темялко В. С. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 10, 23 (1967).
335. Мадан Л. Г., Ляликов Ю. С., Бодю В. И., Зав. лаб., 31, 1182 (1965).
336. Малахов В. В., Протопопова Н. П., Трухачева В. А., Юделевич И. Г. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 89 (1968).

337. *Малахов В. В., Юделевич И. Г., Протопопова Н. П., Трухачева В. А.* Ж. аналит. химии, **24**, 575 (1969).
338. *Малых В. Д., Еркович Г. Е.* Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 14, 152 (1966).
339. *Малых В. Д., Еркович Г. Е., Пляскина Д. П.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 123.
340. *Маренков Е. А.* Справочник пробирера. М., Госфиниздат, 1953.
341. *Маркова Н. В.* Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 11. М., «Недра», 1968, стр. 9.
342. *Маркова Н. В.* Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 199 (1967).
343. *Маркова Н. В.* Там же, стр. 221.
344. *Маркова Н. В., Езерская Н. А.* Труды научн.-исслед. горноразведочного ин-та (Нигризолото), вып. 23, 139 (1957).
345. *Марковский Л. А., Колосов Ю. И., Смирнова В. А.* Ж. неорганической химии, **12**, 1466 (1967).
346. *Масленицкий И. Н., Барышников И. Ф., Фролов А. Т., Андронова Л. В., Китавцева А. Д., Можаров В. И.* Основы металлургии, т. 5. М., «Металлургия», 1968, стр. 206.
347. *Масленицкий И. Н., Полевский Л. Н.* Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 39.
348. *Медведева Г. А.* Ж. аналит. химии, **3**, 103 (1948).
349. *Мидзуги Ацуси, Мицуя Нобукико.* РЖХим, 1969, 8Г65.
350. *Мидзуги Ацуси, Фукуда Кацуаки, Судзуги Дзюндо.* РЖХим, 1970, 2Г34.
351. *Мизецкая И. Б., Калашиник Л. М., Кулик О. И., Черныш И. Г.* Изв. АН МолдССР, серия биол. и хим. наук, № 11, 45 (1964).
352. *Минасян К. В.* Научн. труды Научн.-исслед. горнометаллург. ин-та (Ереван), вып. 6, 301 (1967).
353. *Минасян К. В.* «Промышленность Армении», № 7, 41 (1966).
354. *Минералы СССР* (под ред. Ферсмана А. Е.), т. 1, 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
355. *Минору Окада.* РЖХим, 1967, 1Г43.
356. *Мизайлова Г. П., Баранов С. В., Александров В. В., Резепина В. А.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 121.
357. *Миямото М.* РЖХим, 1961, 10Д52.
358. *Миямото М.* Там же.
359. *Миямото М.* РЖХим, 1961, 12Д72.
360. *Миямото М.* РЖХим, 1961, 14Д94.
361. *Миямото М.* РЖХим, 1961, 22Д115.
362. *Миямото М.* РЖХим, 1961, 23Д37.
363. *Моисеев В. В., Кузнецов Р. А., Калинин А. И.* Reinstoffe-Wissenschaft und Technik. Berlin, 1963, S. 449.
364. *Молева В. С., Пейгулаев Ш. И.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 331.
365. *Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, хим. науки, № 19, 90 (1960).
366. *Моррисон Д., Фрейзер Г.* Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
367. *Мостович В. Я.* Пробирное искусство, изд. 2. М.—Л., «Цветметиздат», 1932.
368. *Мотодзима Кэндзи, Банто Седзи, Накаяма Редзи.* Бунсэки кики, **6**, 567, 614 (1968); РЖХим, 1969, 17Г161.
369. *Мурата Акира, Удзигара Такаси.* РЖХим, 1961, 24Д49.
370. *Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Аграновская Л. А.* Ж. аналит. химии, **18**, 1054 (1963).
371. *Маржановий Б.* Гласник хем. друштва, **19**, 243 (1954); РЖХим, 1956, 22694.

372. Мокра́нца М. Ст., Бирманчевий М. Там же, стр. 515; РЖХим, 1955, 37498.
373. Нанобашвили Е. М., Симоидзе М. Ш., Бахтадзе И. Г. Труды ин-та прикл. химии и электрохимии АН ГрузССР, 3, 129 (1962).
374. Негина В. Р., Замяткина В. Н. Ж. аналит. химии, 16, 209 (1961).
375. Негина В. Р., Замяткина В. Н., Преснякова М. А., Чикишева Л. А. Радиохимия, 3, 473 (1961).
376. Недлер В. В. Ж. техн. физики, 6, 1138 (1936).
377. Недлер В. В., Золотухин Г. Е., Помытов К. Л. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 218.
378. Недлер В. В., Золотухин Г. Е., Синьков В. А. Там же, стр. 233.
379. Низамудинова Р. А., Чевашева Г. Л. Труды Центрального науч.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 24 (1967).
380. Николаев А. В., Торгов В. Г., Андреевский В. Н., Бакоев К. А., Гальцова Э. А., Гильберт Э. Н., Котляревский И. Л., Мазалов Л. Н., Михайлов В. А., Мардежова Г. А., Шацкая С. В., Черемисина И. М. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу к технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 22.
381. Николаев А. В., Торгов В. Г., Гильберт Э. Н., Михайлов В. А., Пронин В. А., Стадникова Л. Г., Котляревский И. Л. Изв. СО АН СССР, № 14, серия хим. наук, вып. 6, 120 (1967).
382. Новиков А. И., Пирогова, Т. А. Радиохимия, 10, 82 (1968).
383. Нойес А., Брай В. Качественный анализ редких элементов. М.—Л., ОНТИ, 1936.
384. Ноткина М. А., Петрова Е. И., Черкашина Т. В., Черников Ю. А. Труды Комиссии по аналит. химии, АН СССР, 15, 80 (1965).
385. Недлер В. В. Изв. АН СССР, серия физ., 5, 250 (1941).
386. Недлер В. В. Труды Всес. конференции по аналит. химии АН СССР, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 385.
387. Недлер В. В. Эфендиев Ф. М. Зав. лаб., 10, 164 (1941).
388. Овселян Е. Н., Тараян В. М., Шапошникова Г. Н. Арм. хим. ж., 19, 412 (1966).
389. Озерова Н. Л., Волкова З. Г. Сб. «Новые методы анализа химического состава подземных вод». М., изд. МДНТП, 1967, стр. 38.
390. Ока Йосинага, Като Тосаки, Сасаки Митио. РЖХим, 1965, 17Г190.
391. Окамура Т., Курихара К. РЖХим., 1970, 5Г188.
392. Орлова М. Н., Яцимирский К. В. Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 47.
393. Оробинская В. А. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 182.
394. Оробинская В. А., Агапова З. В., Бутакова Т. В. Тезисы докладов на 6-м совещании по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26.
395. Осава Хисао. РЖХим, 1970, 8Г51.
396. Осава Хисао. РЖХим, 1969, 4Г37.
397. Отмахова З. И., Чащина О. В., Катаев Г. А. Сб. «Арсенид галлия». Изд-во Томского ун-та, 1968, стр. 476.
398. Отмахова З. И., Чащина О. Г., Слезко Н. И. Зав. лаб., 35, 685 (1969).
399. Панкратова Н. И., Гутько А. Д. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 133.
400. Пастухова М. М., Лачко О. А., Долгорукова Г. С. Труды ВНИИ ин-та стандартных образцов и спектральных эталонов, 3, 62 (1967).
401. Паульсен И. А., Певзнер С. М. Ж. прикл. химии, 11, 697 (1938).
402. Пазомова К. С., Высоцкая Т. А. Труды Якутского филиала СО АН СССР, серия геол., вып. 16, 75 (1963).
403. Пащенко А. И., Сонгина О. А. Ж. аналит. химии, 19, 303 (1964).
404. Пащенко А. И., Сонгина О. А. Зав. лаб., 30, 1064 (1964).

405. *Пащенко А. И., Сонгина О. А., Каргина Н. И.* Зав. лаб., 31, 1312 (1965).
406. *Пащенко А. И., Таскарин В. Т.* Химия и хим. технология. Сборник статей аспирантов и соискателей. Мин-во высш. и средн. спец. образования КазССР. Алма-Ата, 5, 121 (1966).
407. *Певцов Г. А., Манова Т. Г.* Химические реактивы и препараты, вып. 29. М., изд. ИРЕА, 1966, стр. 7.
408. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. З.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., «Химия», 1969, стр. 74.
409. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Красильщик В. С.* Труды ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, вып. 30, 186 (1967).
410. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16. М., «Химия», 1969, стр. 34.
411. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Гожая Л. Д., Хасянова С. Ф.* Там же, стр. 101.
412. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Павлова Л. А., Герасимова Т. С.* Там же, стр. 57.
413. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Хасянова С. Ф.* Там же, стр. 106.
414. *Певцов Г. А., Манова Т. Г., Хасянова С. Ф.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 15. М., «Химия», 1968, стр. 64.
415. *Певцов Г. А., Широкова М. Д., Степанова О. В., Скузоватова Т. П.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 16, 1969, стр. 96.
416. *Пережогин Г. А., Алимарин И. П.* Ж. аналит. химии, 20, 793 (1965).
417. *Пережогин Г. А., Алимарин И. П.* Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу, 1962. Ташкент «Наука», 1964, стр. 74.
418. *Петрухин О. М., Дежина Л. А., Золотов Ю. А.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 30.
419. *Пешков И. А.* Научные труды Тульского горного ин-та, сб. 1, 229 (1958).
420. *Пещевецкий Б. И.* Автореферат докторской диссертации. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1969.
421. *Пещевецкий Б. И., Аношин Г. Н., Еренбург А. М.* Докл. АН СССР, 162, 915 (1965).
422. *Пещевецкий Б. И., Белеванцев В. И.* Ж. неорган. химии, 12, 312 (1967).
423. *Пещевецкий Б. И., Белеванцев В. И.* Ж. неорган. химии, 14, 2393 (1969).
424. *Пещевецкий Б. И., Белеванцев В. И.* Изв. СО АН СССР, № 2, серия хим. наук, вып. 2, 82 (1969).
425. *Пещевецкий Б. И., Еренбург А. М., Белеванцев В. И., Казаков В. П.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 4.
426. *Пещевецкий Б. И., Казаков В. П.,* Изв. СО АН СССР, № 9, 65 (1962).
427. *Пещевецкий Б. И., Казаков В. П., Еренбург А. М.* Ж. неорган. химии, 8, 853 (1963).
428. *Пилипенко А. Т.* Ж. аналит. химии, 4, 227 (1949).
429. *Пилипенко А. Т., Нгуен Дык Ту.* Укр. хим. ж., 34, 703 (1968).
430. *Пилипенко А. Т., Нгуен Дык Ту.* Вісник Київськ. ун-ту, сер. хімії, № 10, 3 (1969).
431. *Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь.* Укр. хим. ж., 34, 400 (1968).
432. *Пилипенко А. Т., Середа И. П.* Ж. аналит. химии, 13, 3 (1958).
433. *Плаксин И. Н.* Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. М.—Л., ОНТИ, 1937.

434. *Плаксин И. Н.* *Металлургия благородных металлов.* М., Metallurgizdat, 1958.
435. *Плаксин И. Н.* *Опробование и пробирный анализ.* М., Metallurgizdat, 1947.
436. *Плаксин И. Н.* *Труды Всес. конференции по аналит. химии АН СССР, т. 1.* М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 357.
437. *Плаксин И. Н., Зайцева С. П.* *Сборник научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота и ВНИТО цветной металлургии, № 26, 21* (1957).
438. *Плаксин И. Н., Кожухова М. А.* *Докл. АН СССР, 31, 671* (1941).
439. *Плаксин И. Н., Ласкорин Б. Н., Шиврин Г. Н.* *Цветные металлы, № 9, 20* (1961).
440. *Плаксин И. Н., Маренков Е. А.* *Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 209* (1948).
441. *Плаксин И. Н., Суворовская Н. А.* *Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 10, 187* (1938).
442. *Плаксин И. Н., Шабарин С. К.* *Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 12, 65* (1940).
443. *Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н.* *Докл. АН СССР, 150, 870* (1963).
444. *Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н.* *Изв. вузов. Цветная металлургия, № 2, 50* (1965).
445. *Подберезская Н. К.* *Сб. «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье».* Алма-Ата, 1967, стр. 110.
446. *Подберезская Н. К., Сушкова В. А.* *Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов».* Алма-Ата, 1969, стр. 118.
447. *Подберезская Н. К., Сушкова В. А., Шиленко Е. А.* *Зав. лаб., 33, 152* (1967).
448. *Подберезская Н. К., Сушкова В. А., Шиленко Е. А.* *Применение органических реактивов в аналитической химии. Тезисы докладов на 2-м Всес. совещании.* Саратов, 1966, стр. 155.
449. *Подберезская Н. К., Шиленко Е. А.* *Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов».* Алма-Ата, 1969, стр. 112.
450. *Подберезская Н. К., Шиленко Е. А., Сушкова В. А.* Там же, стр. 96.
451. *Подберезская Н. К., Щербов Д. П., Шиленко Е. А., Сушкова В. А.* Там же, стр. 108.
452. *Подберезская Н. К., Щербов Д. П., Сушкова В. А., Шиленко Е. А.* *Инструментальные методы анализа благородных металлов. М., ЦНИИ информации и технико-экономич. исследований цветной металлургии, 1967, стр. 21.*
453. *Подчайнова В. Н., Хохолкова М. В.* *Сб. «Методы анализа черных и цветных металлов».* Свердловск — Москва, Metallurgizdat, 1953, стр. 96.
454. *Поливанова Н. Г., Фраткин Э. Г.* *Зав. лаб., 33, 970* (1967).
455. *Полкарпочкин В. В., Коротаева И. Я., Саранулова В. Н.* Там же, стр. 441.
456. *Полуэктос Н. С.* *Труды Всес. конференции по аналит. химии АН СССР, т. 2.* М.—Л., Изд-во АН СССР, 1943, стр. 393.
457. *Полякова В. В., Федорова В. В.* *Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты».* М., «Наука», 1965, стр. 460.
458. *Полякова В. В., Федорова В. В.* *Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии».* М., Metallurgizdat, 1960, стр. 172.
459. *Попов М. А.* *Зав. лаб., 14, 105* (1948).
460. *Поталова Т. А.* *Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты».* М., «Наука», 1965, стр. 307.
461. *Поталова Т. А., Полющук Т. В.* *Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу, 1962.* Ташкент, «Наука», 1964, стр. 40.

462. *Потапова Т. А., Семенова Т. В.* Сб. «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1966, стр. 113.
463. *Потылицына Л. Г., Столяров К. П.* Вест. ЛГУ, № 22, 136 (1964).
464. *Преловский С. А., Машьянов Н. П.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965. стр. 227.
465. *Преображенский Б. К., Калямин А. В., Михалча И.* Радиохимия, 6, 111 (1964).
466. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Под ред. *Барышникова И. Ф.* М., «Металлургия», 1968.
467. *Пронин В. А., Артюхин П. И.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 132.
468. *Пронин В. А., Старцева Е. А., Артюхин П. И.* Там же, стр. 134.
469. *Пшеницын Н. К.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 32, 5 (1955).
470. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 30, 171 (1955).
471. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Гладышевская К. А.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 5.
472. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Прокофьева И. В.* Ж. аналит. химии, 17, 343 (1962).
473. *Пшеницын Н. К., Евзерская Н. А., Бардин М. Б.* Ж. аналит. химии, 14, 466 (1959).
474. *Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Калинина А. Е.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 15.
475. *Пшеницын Н. К., Симаковский П. В.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 17, 129 (1940).
476. *Пшеницын Н. К., Симаковский П. В.* Там же, стр. 135.
477. *Пшеницын Н. К., Симаковский П. В.* Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 18, 94 (1945).
478. *Пшеницын Н. К., Юзько М. И., Сальская Л. Г.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 29.
479. *Пьянков Н. И.* Сб. «Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956». Свердловск, Metallurgizdat, 1958, стр. 97.
480. *Панчев Б. Н.* Изв. геол. ин-та Бълг. АН, кн. 14, 231 (1965); РЖХим, 1966, 11Г76.
481. *Поповић А.* Гласник хем. друштва, 19, 309 (1954).
482. *Рауэмова Г. Н., Шуба И. Д., Васильев И. Я.* Радиохимия, 42, 133 (1970).
483. *Райхбаум Я. Д.* Зав. лаб., 10, 168 (1941).
484. *Райхбаум Я. Д.* Изв. АН СССР, серия физ., 5, 246 (1941).
485. *Райхбаум Я. Д., Малыш В. Д., Еркович Г. Е.* Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 456.
486. *Раковский Э. Е., Беренштейн Л. Е., Шилин Н. Л., Серебряный Б. Л.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 305.
487. *Раковский Э. Е., Пережогин Г. А., Серебряный Б. Л.* Сб. «Инструментальные методы анализа благородных металлов». М., ЦНИИ информации и технико-экономич. исследований цветной металлургии, 1967, стр. 59.
488. *Раковский Э. Е., Серебряный Б. Л.* Радиохимия, 10, 75 (1968).
489. *Раковский Э. Е., Серебряный Б. Л., Северин В. И.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 291.
490. *Раковский Э. Е., Серебряный Б. Л., Трипутина Л. П., Фролова А. Ю.* Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 86, ч. 2, 50 (1969).
491. *Реманаускас Э. И., Буникене Л. В., Сапрагонене М. С., Шулюненс А. К., Жиленайте М. В.* Ж. аналит. химии, 24, 244 (1969).

492. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений. Под ред. *Комаровского А. С.* М.—Л., Госхимиздат, 1950.
493. *Рейшахрит Л. С., Сухобокова Н. С.* Ж. аналит. химии, **12**, 146 (1957).
494. *Рейшахрит Л. С., Сухобокова Н. С.* Сб. «Теория и практика полярнографического анализа». Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 332.
495. *Рейшахрит Л. С., Сухобокова Н. С.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, хим. науки, № 19, 150 (1960).
496. *Реми Г.* Курс неорганической химии, т. 2. М., «Мир», 1966.
497. *Римский-Корсаков А. А., Смирнов А. А., Смирнов В. В., Чубаров М. Н.* Радиохимия, **9**, 388 (1967).
498. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 212.
499. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я., Шпидлер А. З.* Там же, стр. 52.
500. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я., Шпидлер А. З.* Уч. зап. в.-и. ин-та геологии Арктики. Региональная геология, вып. 14, 168 (1969).
501. *Рубинович Р. С., Эпштейн Р. Я., Сошальская О. Н.* Ж. аналит. химии, **18**, 216 (1963).
502. *Руденко Н. П., Кордюкевич В. О.* Ж. аналит. химии, **21**, 18 (1966).
503. *Руденко Н. П., Кордюкевич В. О.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 32.
504. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **16**, 99 (1968).
505. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И., Симонова Л. В.* Ж. аналит. химии, **24**, 1223 (1969).
506. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И., Симонова Л. В.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 159.
507. *Руднев Н. А., Павленко Л. И., Малофеева Г. И., Симонова Л. В.* Там же, стр. 302.
508. *Ружичка Я., Стары И.* Усп. химии, **38**, 501 (1969).
509. *Ружников М. С., Шеина К. С.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 184.
510. *Русанов А. К.* Спектральный анализ руд и минералов. М.—Л., Госгеолиздат, 1948, стр. 145.
511. *Рычков Р. С., Глухарева Н. А.* Зав. лаб., **27**, 1246 (1961)
512. *Рябчиков Д. И.* Ж. аналит. химии, **1**, 47 (1946).
513. *Рябчиков Д. И., Княжева Г. В.* Докл. АН СССР, **25**, 595 (1939).
514. *Рябчиков Д. И., Княжева Г. В.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 22, 121 (1948).
515. *Рязанов И. П., Калкова Е. И.* Сборник научных трудов Магнитогорского горнометаллургического ин-та, вып. 16, 161 (1958).
516. *Рязанов И. П., Хазова И. П.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, **2**, 490 (1959).
517. *Савада Т., Като С.* РЖХим, 1967, 9Г159.
518. *Савичев Е. И., Шугуров Э. В.* Ж. аналит. химии, **22**, 1320 (1967).
519. *Савичев Е. И., Шугуров Э. В.* Зав. лаб., **31**, 959 (1965).
520. *Сальманова В. А.* Труды ВНИИ золота и редких металлов, **25**, 515 (1966).
521. *Сальников Г. П., Архипов Н. А.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 330.
522. *Сасман С., Наход Ф.* Ионный обмен. Сборник статей под ред. *Чмутова К. В. М.*, ИЛ, 1951, стр. 245.
523. *Сачкова Н. Ф.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 232.
524. Сборник научно-исследовательских работ по металлургии золота, вып. 2. Под ред. *Плаксина И. Н. М.*, Главзолото, 1937.
525. *Селлверстов П. С.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 22, 80 (1948).
526. *Семенова Н. Я., Санько А. З.* Сб. «Анализ благородных металлов».

- Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 169.
527. *Серeda И. П., Лисецкая Г. С., Олефиренко Т. Л., Кирнаева Р. А.* Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов», вып. 15. М., «Химия», 1968, стр. 145.
 528. *Сибора Г., Перлман И., Холлендер Дж.* Таблица изотопов. М., ИЛ, 1956.
 529. *Сильванович Ю. А., Ганиев А. Г., Холматова Т.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 135.
 530. *Сильниченко В. Г.* Уч. зап. Моск. пед. ин-та, 84, 119 (1959).
 531. *Синьков Н. А.* Сб. «Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии». Красноярск, 1960, стр. 134.
 532. *Синьков Н. А.* Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 326.
 533. *Синякова С. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 119 (1968).
 534. *Синякова С. И., Цветкова Л. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 12, 191 (1960).
 535. *Синякова С. И., Чулкина Л. С.* Ж. аналит. химии, 23, 841 (1968).
 536. *Скрипка А. И.* Труды Львовского мед. ин-та, 12, 49 (1957).
 537. *Соболь С. И., Спиридонова В. И., Курумчин Х. А.* Цветные металлы, № 4, 44 (1956).
 538. *Солодовник С. М., Василевская Л. С., Кондрашина А. И.* Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960, стр. 147.
 539. *Сонгина О. А., Оспанов Х. К., Рождественская Э. Б.* Зав. лаб., 30, 664 (1964).
 540. *Сонгина О. А., Оспанов Х. К., Федосов С. Н.* Изв. АН КазССР, серия хим., № 4, 20 (1969).
 541. *Сонгина О. А., Пащенко А. И.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 12, 558 (1969).
 542. *Сонгина О. А., Пащенко А. И.* Инструментальные методы анализа благородных металлов. М., ЦНИИ информации и технико-экономич. исследований цветной металлургии, 1967, стр. 26.
 543. *Сотников В. С., Володина С. И., Кононова А. М., Морозова М. Н.* Ж. аналит. химии, 20, 512 (1965).
 544. *Сотников В. С., Королев Н. В., Шумова В. В., Морозова М. Н.* Ж. аналит. химии, 21, 754 (1966).
 545. *Старцева Е. А., Пронин В. А., Артюхин П. И., Абакумов Д. Н.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 133.
 546. *Степанова О. С., Захаров М. С., Трушина Л. Ф., Апарина В. И.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 7, 184 (1964).
 547. *Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Новиков Р. Н.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 21.
 548. *Стромберг А. Г., Пышкина А. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 7 (10), 136 (1956).
 549. *Суворовская Н. А.* Сборник научных трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота и ВНИТОцветной металлургии, № 26, 35 (1957).
 550. *Суворовская Н. А., Минасян К. В.* Научные сообщения Ин-та горного дела им. А. А. Скочинского, 47, 100 (1969).
 551. *Судилевская Е. М.* Зав. лаб., 16, 1312 (1950).
 552. *Супрунович В. И., Усатенко Ю. И.* Ж. аналит. химии, 20, 800 (1965).
 553. *Супрунович И. Б., Шамшин Д. Л.* Ж. аналит. химии, 1, 198 (1946).
 554. *Таката И., Муро Г.* РЖХим, 1967, 9Г160.
 555. *Такигути Т., Абэ М., Курасаки К., Асада Э., Накагоме М.* РЖХим, 1968, 7В39.

556. *Танака М.* РЖХим, 1958, 14119.
557. *Танака М.* РЖХим, 1958, 53370.
558. *Танака М.* РЖХим, 1958, 53370.
559. *Танака М.* РЖХим, 1958, 53370.
560. *Танака М.* РЖХим, 1958, 53370.
561. *Танака М.* РЖХим, 1964, 5Г47.
562. *Танака М.* РЖХим, 1964, 7Г40.
563. *Танака М.* РЖХим, 1964, 7Г42.
564. *Тананаев И. В., Левина М. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 22, 114, (1948).
565. *Тананаев Н. А.* Ж. аналит. химии, 1, 250 (1946).
566. *Тананаев Н. А., Долгов К. А.* ЖРФХО, 61, 1377 (1929).
567. *Тананаев Н. А., Чечнева А. Н.* Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, ноябрь 1951 г. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 32.
568. *Тараян В. М., Арстамян Ж. М.* Изв. АН АрмССР, хим. науки, 17, 623 (1964).
569. *Тараян В. М., Арстамян Ж. М., Микаелян Д. А.* Зав. лаб., 34, 1281 (1968).
570. *Тараян В. М., Арстамян Ж. М., Микаелян Д. А.* Тезисы докладов Всес. симпозиума по аналитической химии рения, селена и теллура. Ереван, 1968, стр. 25.
571. *Тараян В. М., Микаелян Д. А.* Арм. хим. ж., 21, 829 (1968).
572. *Тараян В. М., Микаелян Д. А.* Арм. хим. ж., 22, 308 (1969).
573. *Тараян В. М., Микаелян Д. А.* Там же, стр. 369.
574. *Тараян В. М., Овсепян Е. Н.* Зав. лаб., 18, 1066 (1952).
575. *Тараян В. М., Погосян А. Н.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 12, 728 (1969).
576. *Тараян В. М., Саркисян С. А.* Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
577. *Тараян В. М., Шапошникова Г. Н.* Тезисы докладов Всес. симпозиума по аналитической химии рения, селена и теллура. Ереван, 1968, стр. 14.
578. *Тараян В. М., Шапошникова Г. Н.* Там же, стр. 20
579. *Тараян В. М., Шапошникова Г. Н.* Уч. зап. Ереванск. ун-та. Естеств. науки, № 3 (109), 123 (1968).
580. *Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Ачарян Г. С.* Зав. лаб., 34, 522 (1968).
581. *Тараян В. М., Шапошникова Г. Н., Овсепян Е. Н.* Арм. хим. ж., 19, 22 (1966).
582. *Таскарян Б. Т., Пащенко А. И.* Химия и химическая технология. Сборник статей аспирантов и соискателей. Мин-во высш. и средн. спец. образования КазССР. Алма-Ата, 3—4, 203 (1965).
583. *Таскарян Б. Т., Щербов Д. П.* Там же, стр. 208.
584. *Тилепова З.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 237.
585. *Типцова В. Г., Красулина Б. С., Михайлов В. А., Семенова И. Б.* Ж. аналит. химии, 23, 622 (1968).
586. *Титов Г. П., Попова К. Н., Миллус А. В., Черепанов В. Г.* Сб. «Спектральный анализ в геологии и геохимии». М., «Наука», 1937., стр. 227.
587. *Тоегути Т., Симидзу Х.* РЖХим, 1968, 19Г132.
588. *Тредвелл Ф. П., Голл В. Т.* Курс аналитической химии, т. 1. М.—Л., Гостхимиздат, 1946.
589. *Троицкий К. В.* Радиохимия, 10, 598 (1968).
590. *Тронеv В. Г., Бондин С. М.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 194 (1948).
591. Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 9, 91 (1932).
592. Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 4, 339 (1926).
593. *Тулюла Ф. М., Гарус З. Ф., Усатенко Ю. И.* Зав. лаб., 34, 787 (1968).

594. *Тулупа Ф. М., Усатенко Ю. И.* Труды Днепропетровского хим.-технол. ин-та, вып. 12, ч. 1, 189 (1959).
595. *Тулупа Ф. М., Усатенко Ю. И., Баркалов В. С.* Ж. аналит. химии, 23, 1844 (1968).
596. *Тулупа Ф. М., Усатенко Ю. И., Гарус З. Ф., Ткачева Л. М.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 44.
597. *Туркевич Б. М.* Фармацевтический ж., № 2, 7 (1960); РЖХим, 1961, 4Д8.
598. *Туркевич Н. М., Гевлич В. Ф.* Ж. аналит. химии, 11, 180 (1956).
599. *Удвизара Ю.* РЖХим, 1964, 9Г64.
600. *Удвизара Ю.* РЖХим, 1966, 11Г2.
601. *Удвизара Ю., Ники Э.* РЖХим, 1967, 11Г7.
602. *У Мэн-янь, У Лян-фан.* РЖХим, 1965, 15Г61.
603. *Уно Т., Акихама С.* РЖХим, 1961, 15Д8.
604. *Уно Т., Акихама С.* РЖХим, 1962, 10Д7.
605. *Уно Т., Акихама С., Асакава К.* РЖХим, 1962, 10Д7.
606. *Усатенко Ю. И., Гарус З. Ф., Тулупа Ф. М.* Химическая технология. Республ. межвед. научно-технич. сборник, вып. 14, 23 (1968).
607. *Усатенко Ю. И., Супрунович В. И.* Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 2, 181 (1963).
608. *Усатенко Ю. И., Сухоручкина А. С.* Ж. аналит. химии, 18, 1447 (1963).
609. *Усатенко Ю. И., Тулупа Ф. М., Гарус З. Ф.* Ж. неорганической химии, 13, 1023 (1968).
610. *Усатенко Ю. И., Тулупа Ф. М., Гарус З. Ф.* Химическая технология. Респ. межвед. научно-технич. сборник, вып. 14, 26 (1968).
611. *Усатенко Ю. И., Тулупа Ф. М., Ткачева Л. М., Гарус З. Ф.* Сб. «Современные методы химической технологии и контроля производства». Ростов-на-Дону, 1968, стр. 67.
612. *Усова М. С., Пушкарева З. В., Левченко О. И.* Труды Уральского политехн. ин-та, сб. 57, 192 (1956).
613. *Устихов А. М., Чалков Н. Я.* Зав. лаб., 35, 177 (1969).
614. *Узда Х., Дэгүти М.* РЖХим, 1965, 20Г71.
615. *Федосов С. Н., Оспанов Х. К., Сонгина О. А.* Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 39.
616. *Ферьянчик Ф. А.* Инструментальные методы анализа благородных металлов. М., ЦНИИ информации и технико-экономич. исследований цветной металлургии, 1967, стр. 33.
617. *Ферьянчик Ф. А.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 16, 106 (1968).
618. *Ферьянчик Ф. А.* Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 28, 147 (1959).
619. *Ферьянчик Ф. А.* Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 189 (1967).
620. *Фиделис И., Гезүбдэв Р., Секерски С.* РЖХим, 1964, 15Б334.
621. *Фирсова И. Н., Рысева Г. В., Савчукова М. Г., Потялицына Н. Г.* Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 199.
622. *Фишкова Н. Л.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 248.
623. *Фраткин З. Г., Волохова М. И., Поливанова Н. Г.* Зав. лаб., 27, 846 (1961).
624. *Фраткин З. Г., Волохова М. И., Поливанова Н. Г.* Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 479.
625. *Фриджан И. Д.* Вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 95.
626. *Фриджан И. Д.* Сб. «Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии». М., Гинцветмет, 1957, стр. 88.

627. Фридман И. Д. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 34 (1967).
628. Фридман И. Г., Куянцева Л. Н., Полова Н. Н. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 23, 112 (1957).
629. Фридман И. Д., Полова Н. Н. Там же, стр. 105.
630. Фридман И. Д., Почкина Л. Е. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 70, 51 (1967).
631. Фридман И. Д., Шагова А. А., Почкина Л. Е., Здорова Э. П. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 77, 13 (1967).
632. Фридман Я. Д. Ж. неорган. химии, 3, 1865 (1958).
633. Фрумина Н. С., Мустафин И. С., Аграновская Л. А., Карахтанова Э. Г. Сб. «Передовые методы химической технологии и контроля производства». Ростов-на-Дону, 1964, стр. 193.
634. Фрумина Н. С., Мустафин И. С., Куклева Л. М. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 9, 554 (1966).
635. Фрумина Н. С., Мустафин И. С., Куклева Л. М. Сб. «Методы контроля химического состава неорганических и органических соединений». Куйбышев, 1966, стр. 172.
636. Фукуда К., Мидзуки А. РЖХим, 1969, 6Г61.
637. Хансен М., Андерк К. Структуры двойных сплавов, т. 1. М., Металлургияздат, 1962.
638. Харламов В. Т., Шубнякова Л. П. РЖХим, 1967, 9Г144.
639. Хейфиц А. Л., Черезова Л. Н. Изв. АН СССР, серия физ., 12, 462 (1948).
640. Хирано С., Мидзуки А., Такаги С. РЖХим, 1962, 11Д150.
641. Хирано С., Удзигира Ю. РЖХим, 1964, 6Г75.
642. Храмченко С. И. Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 14, 90 (1966).
643. Храмченко С. И., Ли А. Ф., Анисимова А. А. Научные труды Иркутского НИИ редких и цветных металлов, вып. 17, 39 (1968).
644. Храмченко С. И., Скобеев И. К., Кудрявцева А. Г. Там же, стр. 41.
645. Храпай В. П. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 128.
646. Храпай В. П. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 122.
647. Храпай В. П. Доклады межвузовской конференции по спектроскопии и спектральному анализу. Изд-во Томского ун-та, 1960, стр. 70.
648. Храпай В. П. Сб. «Материалы 1-го Уральского совещания по спектроскопии, 1956». Свердловск. Металлургияздат, 1958, стр. 90.
649. Храпай В. П., Утенко В. С. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 101.
650. Ху Чжи-да. РЖХим, 1966, 17Г59.
651. Ху Чжи-да, Лю Чэн-ли. РЖХим, 1966, 13Г50.
652. Ху Чжи-да, Се Сю-цзюнь. РЖХим, 1965, 2Г62.
653. Ху Чжи-да, Се Сю-цзюнь. РЖХим, 1965, 14Г49.
654. Худайбергенов У., Ганиев А. Г., Каримкулов Д. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 302.
655. Цимбалист В. Г. Там же, стр. 310.
656. Цобарь Л. И. Зав. лаб., 12, 506 (1946).
657. Чалков Н. Я., Устимов А. М. Зав. лаб., 33, 448 (1967).
658. Чевашева Г. Л., Низамутдинова Р. А. Труды Центрального научн.-исслед. горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 28, 122 (1959).
659. Черников Ю. А., Бирюкова Е. Я. Сборник научных трудов. Гиредмет (1931—1956), т. 2. Металлургияздат, 1959, стр. 231.
660. Черняк А. С., Боброва А. С., Скобеев И. К. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1959, стр. 26.

661. Черняк А. С., Скобеев И. К., Настанович М. Л., Иванов О. П., Оречкин Д. Б., Шепотыко О. Ф. Цветные металлы, № 4, 23 (1967).
662. Чечнева А. Н. Труды Уральского политехн. ин-та, сб. 57, 162 (1956).
663. Чечнева А. Н. Там же, стр. 178.
664. Чечнева А. Н. Труды Уральского политехн. ин-та, сб. 96, 134 (1960).
665. Чжан Гуан, Чжан Му-цзянь. РЖХим, 1966, 6Г52.
666. Чирков С. К., Романова В. С. Ж. аналит. химии, 14, 198 (1959).
667. Чулкина Л. С., Синякова С. И. Сб. «Определение микропримесей», № 2. М., изд. МДНТП, 1968, стр. 25.
668. Чэн Тянь-чи, Е Шуай-гуань. РЖХим, 1958, 77214.
669. Шавтвалов Л. Я. ЖЭТФ, 19, 833 (1949).
670. Шамаев В. И. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 464.
671. Шамаев В. И., Саункин О. Ф. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 3, 66 (1960).
672. Шапиро М. Я. Ж. аналит. химии, 19, 393 (1964).
673. Шапиро М. Я., Рудь М. И. Ж. прикл. химии, 11, 140 (1938).
674. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л., «Химия», 1965.
675. Шашкин М. А. Зав. лаб., 18, 288 (1952).
676. Шашкин М. А. Зав. лаб., 27, 145 (1961).
677. Шеварц Д. М., Портнова В. В. Зав. лаб., 24, 731 (1958).
678. Шеварц Д. М., Портнова В. В. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 367.
679. Шеварц Д. М., Портнова В. В. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиядат, 1960, стр. 125.
680. Шеварц Д. М., Портнова В. В. Материалы 10-го Всес. совещания по спектроскопии. Физический сборник Львовск. ун-та, 4 (9), 493 (1958).
681. Шиврин Г. Н., Басов А. С., Ласкорин Б. Н., Шиврина Е. М. Цветные металлы, № 12, 15 (1966).
682. Шиврин Г. Н., Шиврина Е. М. Тезисы докладов на 8-м совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, 3-стр. 33.
683. Шиленко Е. А., Подберезская Н. К., Щербов, Д. П. Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, 1969, стр. 101.
- [684. Шкробот Э. П., Тараян М. Г., Бляжман А. А. Зав. лаб., 32, 18 (1966). *
685. Шнайдерман С. Я. Изв. Киевского политехн. ин-та, 17, 204 (1956).
686. Шнайдерман С. Я. Укр. хим. ж., 21, 261 (1955).
687. Шнайдерман С. Я., Калинин И. Е. Укр. хим. ж., 27, 402 (1961).
688. Шуба И. Д., Разумова Г. Н., Васильев И. Я. Радиохимия, 10, 501 (1968).
689. Шумская А. И., Усатенко Ю. И. Научные труды Днепропетровского химико-технол. ин-та, вып. 12, ч. 2, 173 (1961).
690. Штёпановић В. Ч. Гласник Хем. друштва књ. 25—26, 323 (1960—1961).
691. Щербаков О. К., Каковский И. А. Цветные металлы, № 2, 10 (1967).
692. Щербаков Ю. Г., Пережогин Г. А. Геохимия, № 6, 518 (1964).
693. Щукарев С. А., Оранская М. А., Толмачева Т. А., Ваничева Л. Л. Ж. неорган. химии, 3, 1478 (1958).
- [694. Щукарев С. А., Оранская М. А., Цинциус В. М. Ж. неорган. химии 1, 881 (1956).
695. Эфраим Ф. Неорганическая химия, ч. 1. Л., Госхимтехиздат, 1932.
696. Юделевич И. Г., Захарчук Н. Ф., Валл Г. А., Торгов В. Г., Корда-Т. М., Викматова Г. С., Неермолов А. Ф. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 272.
697. Юделевич И. Г., Шеллакова И. Р., Суконкина Г. А., Прохорова С. А. Зав. лаб., 34, 1074 (1968).

698. Юркин П., Сильвестров Н. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 457.
699. Юфа Т. П., Яблонская Н. Г., Башмакова К. М. Сб. «Анализ благородных металлов». Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 188.
700. Ядвига С., Камжото Ю., Сиба К. РЖХим, 1961, 17Д108.
701. Ядвига С., Камжото Ю., Сиба К., Онода И. РЖХим, 1961, 21Д106.
702. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 162.
703. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н. Там же, стр. 233.
704. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н., Там же, стр. 258.
705. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н. Там же, стр. 320.
706. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н. РЖХим, 1965, 24Г214.
707. Яковлев Ю. В., Догадкин Н. Н., Шулепников М. Н. Сб. «Методы анализа веществ высокой чистоты». М., «Наука», 1965, стр. 198.
708. Ямамото Ю., Цубоути М., Окимура И. РЖХим, 1969, 6Г69.
709. Ярославская Р. М. Изв. СО АН СССР, № 8, серия техн. наук, вып. 2, 68 (1969).
710. Ярославская Р. М. Сб. «Прикладная спектроскопия», т. 1. М., «Наука», 1969, стр. 158.
711. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959.
712. Яцимирский К. Б., Орлова М. Н. Ж. неорган. химии, 4, 741 (1959).
713. Яцимирский К. Б., Орлова М. Н. Ж. неорган. химии, 5, 2184 (1960).
714. Abrahamczik E. Mikrochemie, 25, 228 (1938).
715. Abrão A. Selecta chim., No. 19, 75 (1960); РЖХим, 1964, 12Г73.
716. Ackermann G., Köthe J. Z. anal. Chem., 231, 252 (1967).
717. Activation Analysis: A Bibliography. Part 1. Washington. Natl. Bur. Stds. Technical Note, 1968, p. 467.
718. Adam J., Doležal J. Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 2527 (1962).
719. Agringer H. C. r. Acad. Sci., 255, 2801 (1962); РЖХим, 1963, 21Г118.
720. Ahrons L. H., Edge R. A., Brooks R. R. S. Afric. Industr. Chemist, 15, № 6, 102 (1961); РЖХим, 1962, 5Д128.
721. Alburger D. E. Phys. Rev., 108, 812 (1957).
722. Alexandrov A., Vassileva-Alexandrova P. Mikrochim. acta, 1964, 774.
723. Allan A. Mikrochim. acta, 1968, 988.
724. Alimarin I. P., Perezhogin G. A. Talanta, 14, 109 (1967).
725. Anders O. U. Analyt. Chem., 33, 1706 (1961).
726. Anderson J. R. A., Martin E. C. Analyt. chim. acta, 13, 253 (1955).
727. Andrejew J. J. Z. Elektrochem., 19, 667 (1913).
728. Anson F. C., Pool K. H., Wright J. M. J. Electroanal. Chem., 2, 237 (1961); РЖХим, 1962, 4Д35.
729. Antelman M., Eby S. D., Kauffman G. B. Analyt. Chem., 31, 829 (1959).
730. Armani G., Barboni J. Kolloid Z., 6, 290 (1910).
731. Armeanu V. Y., Baloiu L. M. Analyt. chim. acta, 44, 230 (1969).
732. Armeanu V. Y., Baloiu L. M., Damian M. Rev. Roumaine chim., 13, 1617 (1968).
733. Armeanu V. Y., Baloiu L. M., Damian M. Z. anal. Chem., 238, 90 (1968).
734. Assarsson G. O., Petersen K., Asklund A. M. Z. anal. Chem., 174, 194 (1960).
735. Aswathanarayana R., Vishnoi D. N. Chem. Age India, 17, 532 (1966); РЖХим, 1967, 6Г51.
736. Åsperger S., Pavlović D. J. Chem. Soc., 1955, 1449.
737. Atkins J. Deutscher. Pat. 86098 (1895); Z. angew. Chem., 1896, 241.
738. Atkinson R. H., Rhoda R. N., Lomell R. G. Analyst, 80, 838 (1955).
739. Aubouin G., Dugain F., Laverlochère J. Bull. Soc. chim. France, 1965, 547.
740. Averkheff N. Z. anorg. allgem. Chem., 35, 329 (1903).
741. Aveston J., Everest D. A., Wells R. A. J. Chem. Soc., 1958, 231.
742. Avinur P. Israel J. Chem., 5, No. 2, 37 (1967).
743. Avinur P. Israel J. Chem., 5, No. 6, 281 (1967).

744. *Baedecker P. A., Ehmann W. D.* Geochim. Cosmochim. acta, 29, 329 (1965).
745. *Bailey N. H., Schuler V. C.* S. Afric. Industr. Chemist, 14, № 4, 67 (1960); РЖХИМ, 1961, 3Д49.
746. *Baldwin P. C.*, Plating, 53, 1450 (1966); РЖХИМ, 1967, 13Г175.
747. *Banerji S. K., Dey A. K.* Chim. analyt., 40, 202 (1958).
748. *Bard A. J., Lingane J. J.* Analyt. chim. acta, 20, 581 (1959).
749. *Bardet L., Bontoux J.* Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 21, 111 (1961); РЖХИМ, 1963, 10Б622.
750. *Barefoot R. R., Beamish F. E.* Analyt. chim. acta, 9, 49 (1953).
751. *Bark L. S., Brandon D.* Talanta, 16, 497 (1969).
752. *Bártfai F., Harsányi I.* Kohászati lapok, 8, № 3, 52 (1953); РЖХИМ, 1954, 16809.
753. *Basset H., Corbet A. S.* J. Chem. Soc., 125, 1660 (1924).
754. *Bate L. C., Dyer F. F.* Nucleonics, 23, № 10, 74 (1965).
755. *Baumgartner A., Haerdi W., Monnier D.* Chimia, 22, 487 (1968).
756. *Baur E.* Helv. chim. acta, 25, 1202 (1942).
757. *Beamish F. E.* Analyt. Chem., 33, 1059 (1961).
758. *Beamish F. E.* Analyt. chim., acta, 44, 253 (1969).
759. *Beamish F. E.* Mikrochim. acta, 1964, 349.
760. *Beamish F. E.* Talanta, 8, 85 (1961).
761. *Beamish F. E.* Talanta, 12, 789 (1965).
762. *Beamish F. E.* Talanta, 13, 773 (1966).
763. *Beamish F. E.* Ibid., p, 1053.
764. *Beamish F. E.* Talanta, 14, 991 (1967).
765. *Beamish F. E.* Ibid., p, 1133.
766. *Beamish F. E.* The Analytical Chemistry of the Noble Metals. Oxford — London — Edinburgh — New York — Toronto — Paris — Frankfurt, Pergamon Press, 1966.
767. *Beamish F. E., Chung K. S., Chow A.* Talanta, 14, 1 (1967).
768. *Beamish F. E., Lewis C. L., Van Loon J. C.* Talanta, 16, 1 (1969).
769. *Beamish F. E., Russel J. J., Seath J.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 174 (1937).
770. *Beamish F. E., Scott M.* Ibid., p, 460.
771. *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička J., Williams M.* Proc. Soc. Anal. Chem., 2, 137 (1965).
772. *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička J., Williams M.* Talanta, 12, 829 (1965).
773. *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička J., Williams M.* Talanta, 13, 328 (1966).
774. *Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ružička J., Williams M.* Talanta, 14, 879 (1967).
775. *Beck W., Schuierer E., Feldl K.* Angew. Chem., 78, 267 (1966).
776. *Bečka M., Hornová J., Haring J.* Ž. anal. Chem., 214, 408 (1965).
777. *Beeck J. op. de, Hoste J.* Analyt. chim. acta, 35, 427 (1966).
778. *Been U., Hoyer A. J.* Chromatogr., 17, 631 (1965).
779. *Belcher R., Nutton A. J.* J. Chem. Soc., 1951, 550.
780. *Beran P., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 47, 1309 (1953); РЖХИМ, 1954, 2 32905.
781. *Beran P., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 47, 1315 (1953); РЖХИМ, 1954, 32906.
782. *Berg R., Roebling W.* Angew. Chem., 47, 404 (1934).
783. *Berg R., Roebling W.* Ber., 68, 403 (1935).
784. *Berge H., Jeroschewski P.* Z. anal. Chem., 210, 167 (1965).
785. *Berge H., Jeroschewski P.* Z. anal. Chem., 230, 259 (1967).
786. *Berisso B.* Mikrochim. acta, 1956, 812.
787. *Bertin E. P., Longobucco R. J.* Metal. Finish., 60, № 3, 54 (1962); РЖХИМ, 1963, 2Г131.
788. *Bertoglio R. C., Garrini E.* Ann. chimica, 45, 767 (1955); РЖХИМ, 1956, 22693.

789. *Beyer W., Ott R. D.* Mikrochim. acta, 1965, 1130.
790. *Beyermann K. Z.* anal. Chem., 200, 161 (1964).
791. *Bhatnagar R. P., Poonia N. S.* Analyt. chim. acta, 30, 211 (1964).
792. *Bianchini A., Lanfranco G.* Chemie ind. (Ital.), 48, 816 (1966); РЖХим, 1967, 2Г135.
793. *Bianchini A., Zanaroli L.* Metallurgia (Ital.), 50, 349 (1958); РЖХим, 1959, 31069.
794. *Biltz W., Fischer W., Juza R. Z.* anorg. Chem., 176, 121 (1928).
795. *Biswas S. D., Dey A. K.* J. prakt. Chem., 28, 137 (1965).
796. *Biswas S. D., Dey A. K.* Mikrochim. acta, 1963, 10.
797. *Biswas S. D., Munshi K. N., Dey A. K.* Chim. analyt., 48, 208 (1966).
798. *Bjerrum N.* Bull. Soc. chim. Belges, 57, 432 (1948).
799. *Bjerrum N., Kirschner A.* Kgl. Danske Videnskab. Math. phys. 5, №1 (1918); цит. по [711].
800. *Blastus E., Fischer M. Z.* anal. Chem., 177, 412 (1960).
801. *Blastus E., Fischer M. Z.* anal. Chem., 178, 28 (1960).
802. *Block B. P., Bailar J. C., jr.* J. Am. Chem. Soc., 73, 4722 (1951).
803. *Block W. D., Buchanan O. H.* J. Biol. Chem., 136, 379 (1940); C. A., 35, 148^b (1941).
804. *Bobtelsky M., Cohen M. M.* Analyt. chim. acta, 22, 485 (1960).
805. *Bobtelsky M., Cohen M. M.* Ibid., p. 532.
806. *Bobtelsky M., Cohen M. M.* Analyt. chim. acta, 23, 42 (1960).
807. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, 16, 479 (1957).
808. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, 17, 579 (1957).
809. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, 20, 216 (1959).
810. *Bock R., Kusche H., Bock E. Z.* anal. Chem., 138, 167 (1953).
811. *Bode H., Tusche K.-J., Wahrhausen H.-F. Z.* anal. Chem., 190, 48 (1962).
812. *Bodländer G.* Ber. 36, 3933 (1903).
813. *Bodländer G. Z.* angew. Chem., 1896, 583.
814. *Bógancs J., Quittner P., Szabó E.* Mag. kem. Folyóirat, 73, 346 (1967).
815. *Boswell C. R., Brooks R. R.* Mikrochim. acta, 1965, 814.
816. *Brauner B. J.* Chem. Soc., 55, 382 (1889).
817. *Bravo O., Iwamoto R. T.* Analyt. chim. acta, 47, 209 (1969).
818. *Britton H. B. S., Dodd E. N. J.* Chem. Soc., 1932, 2464.
819. *Brodersen K., Kahlert Th. Z.* anorg. allgem. Chem., 355, 323 (1967).
820. *Brook H. D.* Mikrochim. acta, 1964, 660.
821. *Brooks R. R.* Analyst, 85, 745 (1960).
822. *Brooks R. R.* Talanta, 12, 505 (1965).
823. *Brooks R. R.* Ibid., p. 511.
824. *Brooks R. R., Ahrens L. H.* Spectrochim. acta, 16, 783 (1960).
825. *Brouckère L. de., Casimir J.* Bull. Soc. chim. Belges, 57, 517 (1948).
826. *Brouckère L. de., Casimir J.* Ibid., p. 525.
827. *Brouckère L. de., Casimir J.* Ibid., p. 538.
828. *Brown H. J.* Am. Chem. Soc., 49, 958 (1927).
829. *Brown J. B. J.* Chem. Ed., 37, 415 (1960).
830. *Brune D.* Analyt. chim. acta, 34, 447 (1966).
831. *Brüll L., Griffi F.* Ann. chim. appl., 28, 536 (1938); Zbl., II, 1939, 2450.
832. *Brüll L., Griffi F.* Ricerca sci, 9, II, 622 (1938); Zbl., II, 1939, 2450.
833. *Buchanan J. D., Fleshman D. M., Guinn V. P., Ruch R. R.* WESCON Techn. Papers, No. 3, 13/1 (1962); РЖХим, 1964, 9Г149.
834. *Buhrer T. F., Roseveare W. E. J.* Am. Chem. Soc., 49, 1989 (1927).
835. *Burawoy A., Gibson C. S. J.* Chem. Soc., 1935, 217.
836. *Burstall F. H., Davies G. R., Linstead R. P., Wells R. A. J.* Chem. Soc., 1950, 516.
837. *Burstall F. H., Forest P. J., Kember N. F., Wells R. A.* Ind. Eng. Chem., 45, 1648 (1953).
838. *Buscaróns F., Artigas J.* An Real soc. espanola fis. y quim., B49, 375 (1953); РЖХим, 1954, 18568.
839. *Caldwell W. E., McLeod K. N.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 530 (1937).
840. *Caley E. R.* Ohio J. Sci., 49, 73 (1949); C. A., 43, 6112^b (1949).

841. *Caley E. R., Shank L. W.* Ohio J. Sci., 68, 100 (1968); РЖХИМ., 1968, 22Г133.
842. *Cappadona C.* Atti. Accad. sci. lettere e arti Palermo, 1963 — 1964, 24, 171 (1965); РЖХИМ., 1967, 14Г147.
843. *Carleson G.* Acta chem. scand., 8, 1673 (1954).
844. *Carlsson L., Lundgren G.* Acta chem. scand., 21, 819 (1967); РЖХИМ., 1968, 2В94.
845. *Carney R. J.* J. Am. Chem. Soc., 34, 32 (1912).
846. *Caro R. A., Nicolini J. O., Radicella R.* Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 18, 327 (1967); РЖХИМ., 1968, 2Г49.
847. *Castoro N.* Kolloid. Z., 6, 283 (1910).
848. *Castoro N.* Z. anorg. allgem. Chem., 41, 126 (1904).
849. *Cathro K. J.* Analyst, 86, 657 (1961).
850. *Cattalini L., Doni A., Orio A.* Inorg. Chem., 6, 280 (1967).
851. *Cattalini L., Tobe M. L.* Inorg. Chem., 5, 1145 (1966).
852. *Caul H. J., Schoonover I. C.* J. Res. Natl. Bur. Stds., 26, 481 (1941); C. A., 35, 6210³ (1941).
853. *Cerrai E., Testa C.* Energia nucl., 8, 510 (1961); РЖХИМ., 1962, 8Д50.
854. *Cerrai E., Testa C. J.* Chromatogr., 7, 112 (1962).
855. *Chackett K. F., Chackett G. A. J.* Inorg. Nucl. Chem., 4, 225 (1957).
856. *Chapman A. H., Price J. W.* Metallurgia, 78, 217 (1968).
857. *Charlton R. J., Harris C. M., Patil H., Stephenson N. C.* Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 2, 409 (1966); РЖХИМ., 1967, 22В71.
858. *Chateau H., Gadet M. C., Pouradier J. J.* Chim. phys. et phys. chim. biol., 63, 269 (1966).
859. *Chaudron G.* Recueil des travaux Chim., 79, 502 (1960).
860. *Chen Tien-chih, Yeh Shuai-kuan.* Scientia sinica, 7, 964 (1958); РЖХИМ., 1959, 23024.
861. *Chiddi A.* Eng. Min. J., 114, 629 (1921); цит. по [1967].
862. *Chiswell B., Lions F., Morris B. S.* Inorg. Chem., 3, 110 (1964).
863. *Chow A., Beamish F. E.* Talanta, 10, 885 (1963).
864. *Chow A., Beamish F. E.* Talanta, 13, 539 (1966).
865. *Chow A., Beamish F. E.* Talanta, 14, 219 (1967).
866. *Chow A., Lewis C. L., Moddle D. A., Beamish F. E.* Talanta, 12, 277 (1965).
867. *Choy T. K.* Analyt. chim. acta, 34, 372 (1966).
868. *Christensen A.* Z. anal. Chem., 54, 158 (1915).
869. *Christopher A. J.* Analyst, 94, 397 (1969).
870. *Chwasstowski J., Skorko-Trybulowa Z.* Chem. analit. (Polska), 9, 123 (1964).
871. *Clabaugh W. S. J.* Res. Nat. Bur. Stds., 36, 119 (1946); C. A., 40, 4617⁹ (1946).
872. *Clark R. E. D., Tamale-Ssali C. E.* Analyst, 84, 16 (1959).
873. *Clem Ray G., Huffman E. H.* Analyt. Chem., 37, 1155 (1965).
874. *Colombo U. P., Stroni G., Fasolo G. B., Malvano R.* Analyt. Chem., 36, 802 (1964).
875. *Conrad F. J., Kenna B. T.* Plating, 52, 1286 (1965); РЖХИМ., 1966, 14Г177.
876. *Corbett J. D., Druding L. F. J.* Inorg. Nucl. Chem., 11, 20 (1959).
877. *Cosma S., Lupşa I.* Studii şi cercetări chim. Acad. RPR. Fil. Cluj, 7, 95 (1956); РЖХИМ., 1958, 24745.
878. *Costeanu R. N.* Z. anal. Chem., 104, 351 (1936).
879. *Cotton T. M., Woolf A. A.* Analyt. chim. acta, 22, 192 (1960).
880. *Cox E. G., Webster K. C. J.* Chem. Soc., 1936, 1635.
881. *Cozzi D., Desideri P. G., Lepri L., Ciantelli G. J.* Chromatogr., 35, 405 (1968).
882. *Craft A. H., Schumpelt K.* Plating, 48, 277 (1961); РЖХИМ., 1961, 22Д120.
883. *Crackett J. H., Keays R. R., Hsieh S.* Geochim. Cosmochim. acta, 31, 1615 (1967).
884. *Crackett J. H., Keays R. R., Hsieh S. J.* Radioanal. Chem., 1, 487 (1968).
885. *Currah J. E., McBryde W. A. E., Cruikshank A. J., Beamish F. E.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 120 (1946).

886. *Czada I., Erdelyne-Schneer A., Rausch H.* Közp. fiz. kutató int. közl., **16**, 219 (1968); РЖХИМ, 1969, 1Г144.
887. *Czakow J.* Techn. Repts. Ser. Internat. Atomic Energy Agency, No. 62, 6 (1966); РЖХИМ, 1967, 9Г148.
888. *Czaplinski A., Trokowiec J.* Chem. analit. (Polska), **4**, 463 (1959).
889. *Czaszar J., Balog J., Lehotai L.* Acta phys. et chem. Szeged, **2**, 56 (1956); РЖХИМ., 1958, 35114.
890. *Celeda J., Jednakova V.* Sb. Vysoke Školy chem. technol. Praze, **B11**, 41 (1967); РЖХИМ., 1968, 17В148.
891. *Cerny P.* Chem. Zvesti, **9**, 94 (1955).
892. *Čihálik J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, **48**, 28 (1954).
893. *Datév Ch., Jordanov N.* Talanta, **11**, 501 (1964).
894. *Dalsen L. van, Manolitsis E., Matic M., Schuler V. C. O. J. S.* Inst. Mining and Metallurgy, **62**, 2, 755 (1962); РЖХИМ., 1963, 15Г155.
895. *Das H. A., Zonderhuis J.* Recueil trav. chim., **85**, 837 (1966); РЖХИМ, 1967, 6Г127.
896. *Das M. K., Chakrabartty M. M.* Mikrochem. J., **11**, 13 (1966); РЖХИМ., 1966, 23Г59.
897. *Das M. K., Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.* Mikrochim. acta, **1965**, 1124.
898. *Das Sarma D., Sen B. N., Chowdhury A. N.* Econ. Geol., **60**, 373 (1965); C. A., 15945d (1965).
899. *Deal S. V.* Analyt. Chem., **26**, 1459 (1954).
900. *Debrun J. - L., Albert Ph.* Bull. Soc. chim. France, 1969, 1020.
901. *Degrazia A. R., Haskin L.* Geochim. Cosmochim. acta, **28**, 559 (1964).
902. *Dehn W. M., Dewey A. H. J.* Am. Chem. Soc., **33**, 1588 (1911).
903. *Denko C. W., Anderson A. K. J.* Am. Chem. Soc., **67**, 2241 (1945).
904. *Deschamps P., Bonnaire J.* Mikrochim. acta, 1962, 463; РЖХИМ, 1962, 22Д33.
905. *Deshmukh G. S., Tatwawadi S. V.* J. Sci. Ind. Res., **B20**, 506 (1961); РЖХИМ, 1962, 12Д56.
906. *Deshmukh G. S., Taiwawadi S. V., Surendranath M.* Current Sci., **32**, № 2, 69 (1963); РЖХИМ, 1964, 13Г65.
907. *Dijk C. P. van, Slothouwer F. M.* Chem. weekbl., **53**, 704 (1957); РЖХИМ, 1958, 39404.
908. *Dobeš I., Salamon M.* Chem. Listy, **60**, 68 (1966).
909. *Doležal J., Beran P.* Chem. Listy, **48**, 618 (1954).
910. *Doležal J., Hofer M., Zýka J.* Českoslov. farm., **8**, 577 (1959); C. A., 54, 21649h (1960).
911. *Doležal J., Hofer M., Zýka J.* Českoslov. farm., **8**, 578 (1959); C. A., 54, 21649h (1960).
912. *Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, **51**, 880 (1957).
913. *Doležal J., Simon V., Zýka J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1805 (1957).
914. *Donau J.* Mikrochemie, **8**, 257 (1930).
915. *Donau J.* Mikrochemie, **13**, 165 (1933); C. A., 27, 3895 (1933).
916. *Donau J.* Mikrochemie, **17**, 174 (1935).
917. *Donau J.* Monatsh. Chem., **26**, 525 (1905).
918. *Donau J.* Z. anal. Chem., **104**, 257 (1936).
919. *Döring Th.* Berg-Hüttenm Ztg., **59**, 73 (1900); Zbl., **71**, 1, 735 (1900).
920. *Döring Th.* Berg-Hüttenm Ztg., **59**, 97 (1900); Zbl., **71**, 1, 735 (1900).
921. *Driedzianowicz W.* Chem. analit. (Polska), **5**, 827 (1960).
922. *Dubey K. P.* Z. anorg. allg. Chem., **337**, 309 (1965).
923. *Du Bois R. J., Knight S. B.* Analyt. Chem., **36**, 1316 (1964).
924. *Ducret L., Maurel H.* Analyt. chim. acta, **21**, 74 (1959).
925. *Dunbar R. E., Ferrin F. J.* Mikrochem. J., **5**, 145 (1961).
926. *Dupre F. W.*, Deutsch Pat. 85570 (1895); Z. angew. Chem., **1896**, 166.
927. *Durand J.* Méth. phys. anal., **5**, 22 (1969); РЖХИМ, 1970, 4Г184.
928. *Duval C., Fauconnier P.* Mikrochim. acta, **3**, 30 (1938).
929. *Dybczyński R., Małeszewska H.* Inst. badań Jadrow PAN, No. 992, **27** (1968); РЖХИМ, 1969, 23Г75.

930. *Elliott D. E., Banks C. V.* *Analyt. chim. acta*, **33**, 237 (1965).
931. *Elliott N., Pauling L.* *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1846 (1938).
932. *Erämetsä O.* *Suomen Kemistilehti*, **15**, B11 (1942); *Zbl.*, **II**, 1118 (1943).
933. *Erdey L., Bányai E.* *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **4**, 315 (1954).
934. *Erdey L., Bodor E.* *Z. anal. Chem.*, **137**, 410 (1952).
935. *Erdey L., Buzás I.* *Mikrochim. acta*, 1962, 340.
936. *Erdey L., Gegus E., Kocsis E., Rády Gy.* *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **39**, 313 (1963).
937. *Erdey L., Rády G.* *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **15**, 81 (1958).
938. *Erdey L., Rády G.* *Talanta*, **1**, 159 (1958).
939. *Erdey L., Rády G.* *Z. anal. Chem.*, **135**, 1 (1952).
940. *Esterhuizen A. L.* *J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgie*, **62**, 2, 739 (1962); *РЖХИМ*, 1963, 13Г171.
941. *Evans D. H., Lingane J. J.* *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 1 (1963).
942. *Eváns D. H., Lingane J. J.* *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 173 (1964).
943. *Fabrikanos A., Athanassiou S., Lieser K. H.* *Z. Naturforsch.*, **18b**, 612 (1963).
944. *Fabrikanos A., Lieser K. H.* *Z. anal. Chem.*, **198**, 410 (1963).
945. *Farha F. Jr., Iwamoto R. T.* *Inorgan. Chem.*, **4**, 844 (1965).
946. *Faris J. P., Buchanan R. F.* *Analyt. Chem.*, **36**, 1157 (1964).
947. *Farguham M. C., Hill J. A., English M. M.* *Analyt. Chem.*, **38**, 208 (1966).
948. *Fasolo G. B., Malvano R., Massaglia A.* *Analyt. chim. acta*, **29**, 569 (1963).
949. *Fauconntier P.* *Chem. analyt.*, **42**, 426 (1960).
950. *Fay I. W., Seeker A. F.* *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 641 (1903).
951. *Faye G. H., Inman W. R.* *Analyt. Chem.*, **33**, 1914 (1961).
952. *Feigl F., Krumholz P., Rajmann E.* *Mikrochemie*, **9**, 165 (1931).
953. *Feuerstein H.* *Z. anal. Chem.*, **232**, 196 (1967).
954. *Figuirer F.* *Ann. Chim. Phys.*, **11**, 336 (1844).
955. *Fink C. G., Putnam G. L.* *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 468 (1942).
956. *Finsen P. O., Murray K. A.* *J. S. Afric. Chem. Inst.*, **13**, 48 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 11B26.
957. *Fischer E., Schweigger's J.*, **56**, 363 (1829); *цит. по [1314]*.
958. *Fischer H.* *Angew. Chem.*, **47**, 685 (1934).
959. *Fischer H.* *Angew. Chem.*, **50**, 919 (1937).
960. *Fischer H.* *Microchemie*, **30**, 38 (1942).
961. *Fischer H.* *Wiss. veröff Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft*, 1940, 217; *Zbl.*, **I**, 2975 (1941).
962. *Fischer W.* *Z. anorg. allem. Chem.*, **184**, 333 (1929).
963. *Fischer W., Biltz W.* *Z. anorg. allem. Chem.*, **176**, 81 (1928).
964. *Franceschi G. B. L'Orosi*, **15**, 112 (1901); *Z. anal. Chem.*, **41**, 306 (1902).
965. *Frankel E. J.* *J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy*, **60**, 367 (1960); *РЖХИМ*, 1960, 88278.
966. *Freedman M. S.* *J. Chem. Phys.*, **20**, 1040 (1952).
967. *Fresenius W., Jander G.* *Handbuch der analytischen Chemie*, **Bd. 1bβ**. Berlin — Heidelberg — New York, Springer Verlag, 1967.
968. *Fresno del C., Mairlot E.* *Anales Soc. españ. fis. quim.*, **31**, 531 (1933); *C. A.*, **27**, 5024 (1933).
969. *Fresno del C., Mairlot E.* *Z. anorg. allem. Chem.*, **214**, 73 (1933).
970. *Fritz J. S., Gillette R. K., Mishmash H. E.* *Analyt. Chem.*, **38**, 1869 (1966).
971. *Fritz J. S., Sherma J. J.* *Chromatogr.*, **25**, 153 (1966).
972. *Fukai R., Meinke W. W.* *Nature*, **184**, 815 (1959).
973. *Fulton J. D.* *J. Chem. Soc.*, 1926, 197.
974. *Funk H., Köhler H.* *Z. anorg. allem. Chem.*, **294**, 233 (1958).
975. *Furnică M.* *An. stiint. Univ. Iasi, Sec. 1c*, **14**, 37 (1968); *РЖХИМ*, 1969, 12Г80.
976. *Gagliardi E., Presinger P.* *Mikrochim. acta*, 1965, 791.
977. *Gangopadhyay A. K., Chakravorty A. J.* *J. Chem. Phys.*, **35**, 2206 (1961).
978. *Gebauhr W.* *Radiochim. acta*, **4**, № 4, 191 (1965).
979. *Gebauhr W.* *Radiochim. acta*, **5**, № 1, 8 (1966).

980. *Gebauhr W., Martin J., Haas E.* Z. anal. Chem., 200, 266 (1964).
981. *Geilmann W., Bode H.* Z. anal. Chem., 133, 177 (1951).
982. *Gerbatsch R., Arius G.* Z. anal. Chem., 223, 81 (1966).
983. *Gerke R. H., Rourke M. D.* J. Am. Chem. Soc., 49, 1855 (1927).
984. *Ghose A. K., Dey A. K.* Separat. Sci., 2, 673 (1967); PЖХИМ. 1968, 20Г14.
985. *Gibbons D.* Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 4, 45 (1958); PЖХИМ, 1959, 53112.
986. *Gibson C. S., Colles W. M.* J. Chem. Soc., 1931, 2407.
987. *Gijbels R., Hoste J.* Analyt. chim. acta, 39, 132 (1967).
988. *Gijbels R., Hoste J.* Analyt. chim. acta, 41, 419 (1968).
989. *Gilchrist R.* J. Res. Natl. Bur. Stds., 20, 745 (1938); Zbl., II, 3431 (1938).
990. *Gleit C. E., Benson P. A., Holland W. D., Russell I. J.* Analyt. Chem., 36, 2067 (1964).
991. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie.* 8 Aufl. Teil 62, Gold 1. Berlin, Verlag Chemie, 1950.
992. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie.* Teil 62, Gold 2,3. Berlin, Verlag Chemie, 1950.
993. *Goerlich H., Wichmann G.* Deutsch. Pat. 88201 (1895). Angew. Chem., 1896, 630.
994. *Goheen M. W., Daugherty K. E., Robinson R. J.* Analyt. chim. acta, 32, 81 (1965).
995. *Goldberg E. D., Harrison B.* Analyt. Chem., 22, 308 (1950).
996. *Goldberg E., Uchiyama A., Brown H.* Geochim. Cosmochim. acta, 2, 1 (1951); C. A., 46, 5493f (1952).
997. *Goldschmidt C.* Z. anal. Chem., 45, 87 (1906).
998. *Gooch F. A., Morley F. H.* Am. J. Sci., 8, 261 (1899); Zbl., II, 847 (1899).
999. *Gotō H.* J. Chem. Japan, 59, 547 (1938); C. A., 32, 5721⁴ (1938).
1000. *Goulden J. D. S., Maccoll A., Millen D. J.* J. Chem. Soc., 1950, 1635.
1001. *Greaves M. C.* Nature, 199, 552 (1963).
1002. *Grecu I., Handelsmann V., Curea E.* Studii si cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 10, 299 (1959); PЖХИМ, 1964, 6B92.
1003. *Groenewald T.* Analyt. Chem., 40, 863 (1968).
1004. *Groenewald T.* Analyt. Chem., 41, 1012 (1969).
1005. *Grube G.* Z. Elektrochem., 35, 703 (1929).
1006. *Grube G., Morita T.* Z. Elektrochem., 38, 117 (1932).
1007. *Guinn V. P., Wagner C. D.* Analyt. Chem., 32, 317 (1960).
1008. *Gupta S. D.* J. Am. Chem. Soc., 36, 747 (1914).
1009. *Haber F.* Angew. Chem., 40, 303 (1927).
1010. *Haber F.* Naturwissenschaften, 16, 588 (1928).
1011. *Haber F., Jaenicke J.* Z. anorg. allgem. Chem., 147, 156 (1925).
1012. *Hahn F. L.* Mikrochim. acta, 1955, 170.
1013. *Handley T. H.* Analyt. Chem., 35, 991 (1963).
1014. *Handley T. H.* Analyt. Chem., 36, 2467 (1964).
1015. *Handley T. H.* Nucl. Sci. and Engng., 16, 440 (1963); PЖХИМ, 1964, 24B544.
1016. *Handley T. H., Dean J. A.* Analyt. Chem., 34, 1312 (1962).
1017. *Hangos I., Solymoss M., Vecsernyés L.* Tungstram techn. Mitt., No. 15, 624 (1965); PЖХИМ, 1967, 24Г161.
1018. *Hara Sh.* Japan Analyst, 7, 147 (1958); PЖХИМ, 1958, 81291.
1019. *Harasawa Sh., Hayana S.* Nippon Kagaku zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.), 78, 1707 (1957); PЖХИМ, 1958, 81292.
1020. *Harbottle G.* Nucl. Phys., 41, 604 (1963); PЖХИМ, 1964, 3B290.
1021. *Harrar J. E., Stephens F. B.* J. Electroanal. Chem., 3, 112 (1962).
1022. *Harris C. M.* J. Chem. Soc., 1959, 682.
1023. *Harris C. M., Lockyer T. N.* J. Chem. Soc., 1959, 3083.
1024. *Harris C. M., Reece I. M.* Nature, 182, 1665 (1958).
1025. *Harvey A. E., Jr., Yoe J. H.* Analyt. chim. acta, 8, 246 (1953).
1026. *Hashmi M. H., Adil A. S.* Mikrochim. acta, 1968, 947.
1027. *Hashmi M. H., Adil A. S.* Z. anal. Chem., 227, 170 (1967).

1028. Hashmi M. H., Rashid A. *Anal. Chem.*, **38**, 1423 (1966).
1029. Hashmi M. H., Shahid M. A., Ayaz A. A., Chughtal F. R., Nasim H., Adil A. S. *Ibid.*, p. 1554.
1030. Hawley J. E., Rimsaite Y., Lord T. V. *Canad. Mining and Metallurg. Bull.*, **46**, 67 (1953); *РЖХИМ*, 1956, 51186.
1031. Häsenberg J. *Chem. courant*, **58**, 776 (1959); *РЖХИМ*, 1960, 80699.
1032. Hecht F., Lamac-Brunner G. *Mikrochemie*, **35**, 390 (1950).
1033. Hegemann Fr., Leybold Chr. Z. *Erzbergbau and Metallhüttenweisen*, **6**, № 5, 175 (1953); *РЖХИМ*, 1954, 25775.
1034. Hegemann Fr., Sybel C. von. *Metall*, **9**, № 3/4, 91 (1955); *РЖХИМ*, 1957, 12012.
1035. Heinen K. G., Larrabee G. *Anal. Chem.*, **38**, 1853 (1966).
1036. Herak M. J., Morris D. P. C. *Croat. chem. acta*, **36**, № 2, 67 (1964); *РЖХИМ*, 1965, 15Г134.
1037. Heredia P. A., Cuzzo J. C. *Arch. pharm. bioquim. Tucuman*, **5**, 57 (1950); *C. A.* **45**, 8397^e (1951).
1038. Herman J. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 37 (1934).
1039. Herschlag V. E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 561 (1941).
1040. Himly C. *Ann. Chem. Pharm.*, **42**, 157 (1842).
1041. Himly C. *Ibid.*, p. 337.
1042. Hirano S. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**, Suppl. bindung, 178b (1934).
1043. Hirano S. *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**, Suppl. bindung, 561b (1934).
1044. Hirano S., Mizuike A., Iida Y. *Japan Analyst*, **9**, 423 (1960).
1045. Hirano S., Mizuike A., Yamada K. *Kogyo kagaku zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.)*, **62**, 1494, A92 (1959); *РЖХИМ*, 1960, 34489.
1046. Hittorf W., Salkowski H. Z. *phys. Chem.*, **28**, 546 (1899).
1047. Hnilčková M., Sommer L. Z. *anal. Chem.*, **177**, 425 (1960).
1048. Hoffmann L., Krüss G. *Annalen*, **238**, 66 (1887).
1049. Hogdahl O. T. *Radiochemical Methods of Analysis*, vol. 1. Vienna, Intern. Atomic Energy Agency, 1965, p. 23; *РЖХИМ*, 1965, 24Г77.
1050. Hohnstedt L. F., Miniatas B. O., Waller S. M. C. *Anal. Chem.*, **37**, 1163 (1965).
1051. Holbrook W. B., Rein J. E. *Anal. Chem.*, **36**, 2451 (1964).
1052. Holland W. J., Bozic J. *Anal. Chem.*, **39**, 109 (1967).
1053. Holland W. J., Gerard J. *Anal. chim. acta*, **41**, 327 (1968).
1054. Holland W. J., Gerard J. *Anal. chim. acta*, **43**, 71 (1968).
1055. Holmann S. W., Lawrence R., Barr L. *Techn. Quart.*, **9**, 24 (1896); *Angew. Chem.*, 1896, 539.
1056. Holness H., Lawrence K. R. *Analyst*, **78**, 356 (1953).
1057. Holzbecher Z., Novak J. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 2956 (1967).
1058. Holzer H. *Mikrochem.*, **8**, 271 (1930).
1059. Holzer H., Reif W. Z. *anal. Chem.*, **92**, 12 (1933).
1060. Holzer H., Zaussinger E. Z. *anal. Chem.*, **111**, 321 (1938).
1061. Homawala T. K., Shetty P. S., Subbaraman P. R. *Indian J. Chem.*, **3**, 348 (1965); *РЖХИМ*, 1966, 7Г77.
1062. Hoste J., De Soete D. Z. *anal. Chem.*, **245**, 221 (1969).
1063. Howie F. H., Veale C. R. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1149 (1966).
1064. Hönigschmid O., Zintl E. Z. *anorg. Chem.*, **147**, 262 (1925).
1065. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Miljković-Stojanović J. *Mikrochim. acta*, 1965, 141.
1066. Hulanicki A. *Chem. analit. (Polska)*, **11**, 1081 (1966).
1067. Hummel R. W. *Analyst*, **82**, 483 (1957).
1068. Hyman H. M. *Appl. Spectroscopy*, **16**, № 4, 129 (1962); *РЖХИМ*, 1963, 7Г124.
1069. Hynes W. A., Janowski L. K., Ransford J. E. *Mikrochem.*, **35**, 160 (1950).
1070. Ishimori T., Kimura K., Nakamura E., Akatsu J., Kobune T. J. *At. Energy Soc. Japan*, **5**, 633 (1963); *РЖХИМ*, 1964, 13Б367.
1071. Ishimori T., Kimura K., Nakamura E., Tsukuechi K., Osakabe T. J. *At. Energy Soc. Japan*, **5**, 89 (1963); *РЖХИМ*, 1964, 10Б349.
1072. Isvoranu-Panait C., Negoiu D., Bărăscu S. *An. Univ. Bucuresti. Ser. stiint. natur. Chim.*, **13**, 141 (1964); *РЖХИМ*, 1966, 19Г73.
1073. Itsuki K., Nishino K. *Japan Analyst*, **9**, 557 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 9Д147

1074. *Jacobs E. S.* *Analyt. Chem.*, **35**, 2112 (1963).
1075. *Jacobson C. A.* *Encyclopedia of chemical reactions*, vol. 3. New York, Reinhold publishing corporation, 1949, p. 548.
1076. *James J. A., Richards D. H. J.* *Electron. and Control*, **3**, 500 (1957); *РЖХИМ*, 1958, 77343.
1077. *Jameson P. E. J.* *Am. Chem. Soc.*, **27**, 1444 (1905).
1078. *Jameson A. R., Watson R. S.* *Analyst*, **63**, 702 (1938).
1079. *Jander G., Krien G. Z.* *anorg. allgem. Chem.*, **304**, 154 (1960).
1080. *Jander G., Krien G.* *Ibid.*, p. 164.
1081. *Janik B., Gawron H., Weyers J.* *Mikrochim. acta*, 1965, 1142.
1082. *Janjić T. J., Juristić-Milovanović G., Celap M. B.*, *Analyt. chim. acta*, **34**, 488 (1966).
1083. *Jankovský J.*, *Hutn. listy*, **15**, 725 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 6Д76.
1084. *Jarman Lyn, Manolitis E., Matic M.*, *J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy*, **62**, 2, 773 (1962); *РЖХИМ*, 1963, 15Г154.
1085. *Jaskólska H., Wódkiewicz L., Minczewski J.* *Chem. analit. (Polska)*, **9**, 453 (1964).
1086. *Jaskólska H., Wódkiewicz L., Minczewski J.* *Ibid.*, p. 459.
1087. *Jiménes-Seco J. L., Burriel F., Sistiaga J. M.* *An. Real soc. esp. fis. y quim.*, **B58**, 669 (1962); *РЖХИМ*, 1963, 17Г88.
1088. *Jirsa F., Buryánek O. Z.* *Elektrochem.*, **29**, 126 (1923).
1089. *Jirsa F., Jelínek H. J. Z.* *Elektrochem.*, **30**, 286 (1924).
1090. *Jirsa F., Jelínek H. J.* *Ibid.*, p. 535.
1091. *Johar G. S., Labdev J.* *Sci. and Technol.*, **A7**, 85 (1969); *РЖХИМ*, 1970, 4Г74.
1092. *Johnson J. L., Nagel B. E.* *Mikrochim. acta*, 1963, 525.
1093. *Johnston H. L., Leland H. Z. J.* *Am. Chem. Soc.*, **60**, 1439 (1938).
1094. *Johri K. N.* *Indian J. Appl. Chem.*, **26**, № 4, 114 (1963); *РЖХИМ*, 1964, 23Г8.
1095. *Jones D., Evans D. F.* *Nature*, **199**, 277 (1963).
1096. *Jones L. H. J.* *Chem. Phys.*, **22**, 1135 (1954).
1097. *Jones L. H., Penneman R. A.* *Ibid.*, p. 965.
1098. *Jordanov N., Datev Ch.* *Talanta*, **10**, 163 (1963).
1099. *Jordanov N., Havesov I. Z.* *anal. Chem.*, **244**, 176 (1969).
1100. *Jordanov N., Mareva St., Krasnobaeva N., Nedýalkova N.* *Talanta*, **15**, 963 (1968).
1101. *Kalvoda R.* *Chem. Zvesti*, **16**, 245 (1962).
1102. *Kapetan J. P.* *Atomic Absorpt. Spectrosc. Philadelphia, Pa*, 1969, p. 78; *РЖХИМ*, 1970, 7Г185.
1103. *Karas-Gaspavec V., Pinter T.* *Croat. chem. acta*, **33**, 69 (1961); *РЖХИМ*, 1962, 14Д63.
1104. *Karnabrocki E. L., Case L. F., Fields T., Graham L., Miller E. B., Oester Y. T., Kaplan E. J.* *Nucl. Med.*, **6**, 489 (1965); *C. A.*, **64**, 1107g (1966).
1105. *Kastura K.* *Chem. analit. (Polska)*, **13**, 849 (1968).
1106. *Kathyar S.* *Naturwissenschaften*, **49**, 325 (1962).
1107. *Katsurai T., Sone K.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 519 (1968).
1108. *Kember N. F., Wells R. A.* *Analyst*, **76**, 579 (1951).
1109. *Khalifa H., Svehla G., Erdey L.* *Talanta*, **12**, 703 (1965).
1110. *Kharasch M. S., Isbell H. S. J.* *Am. Chem. Soc.*, **52**, 2919 (1930).
1111. *Kiehl Chr.* *Z. phys. Chem.*, **232**, 384 (1966).
1112. *Kielczewski W., Schneider M., Tomkowiak J., Uchman W.* *Chem. analit. (Polska)*, **14**, 947 (1969).
1113. *Kiesl W., Seitner H., Kluger F., Hecht F.* *Monatsh. Chem.*, **98**, 972 (1967).
1114. *Kimura K., Shima M.* *Japan Analyst*, **1**, 27 (1952); *C. A.*, **47**, 1000e (1953).
1115. *King H. G., Neff C. M.* *Appl. Spectrosc.*, **17**, № 2, 51 (1963); *РЖХИМ*, 1963, 24Г184.
1116. *Kinnunen J., Mericanto B.* *Chemist-Analyst*, **44**, 11 (1955).
1117. *Knotowicz A. E., Tatoian G.* *Planting*, **47**, 645 (1960); *РЖХИМ*, 1961, 2Д121.
1118. *Koch H.* *Kolloid Z.*, **22**, 1 (1918).

1119. Koch O. G., Dedic G. A. *Chemist-Analyst*, **46**, 88 (1957); *ПЖХИМ*, 1958, 70612.
1120. Kohlrausch F. *Z. phys. Chem.*, **33**, 257 (1900).
1121. Koster G., Schmuckler G. *Analyt. chim. acta*, **38**, 179 (1967).
1122. Kothny E. L. *Analyst*, **94**, 198 (1969).
1123. Kotoušek M., Doležal J., Zýka J. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 521 (1963).
1124. Kraljić I. *Analyt. chim. acta*, **23**, 514 (1960).
1125. Kraus K. A., Michelson D. C., Nelson F. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3204 (1959).
1126. Kraus K. A., Nelson F. *Structure Electrolyt. Solutions*. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1959, p. 340; *ПЖХИМ*, 1960, 4352.
1127. Krause A., Borzeszkowski E. *Bull. Soc. amis. sci. e lettres Poznań*, 1954—1955, **B13**, 131 (1956); *ПЖХИМ*, 1957, 27145.
1128. Krepelka J., Nier A. O., Perey M., Whytlaw-Gray R., Wichers E., Wahl W. *Bull. Soc. chim. France*, **21**, 539 (1954).
1129. Krumholz P., Watzek H. *Mikrochim. acta*, **2**, 80 (1937).
1130. Krüss G. *Ann.*, **238**, 30 (1887).
1131. Krüss G. *Ibid.*, p. 241.
1132. Krüss G. *Ibid.*, p. 274.
1133. Kukula F. *Chem. Zvesti*, **23**, 521 (1969).
1134. Kukula F., Křivánek M., Kyrš M. *J. Radioanal. Chem.*, **3**, 43 (1969).
1135. Kukula F., Štmková M. *J. Radioanal. Chem.*, **4**, 271 (1970).
1136. Kundu N. *J. Indian Chem. Soc.*, **29**, 523 (1952).
1137. Kuraš M. *Chem. Obzor*, **13**, 95 (1933); *C. A.*, **33**, 9417 (1939).
1138. Kuraš M., Bartoň J. *Chem. Listy*, **52** (82) 975 (1958).
1139. Kuroda R., Ishida K., Kiriyaama T. *Analyt. Chem.*, **40**, 1502 (1968).
1140. Kutil J., Čižta F. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **32**, 1390 (1967).
1141. Kvaček J. *Ceskosl. sklař a keramik*, **3**, № 10, 183 (1953); *ПЖХИМ*, 1954, 22148.
1142. Lai Ming G., Weiss H. V. *Analyt. Chem.*, **34**, 1012 (1962).
1143. Latner A. *Monatsh*, **9**, 533 (1888); *цит. по* [967].
1144. Latner A. *Monatsh*, **12**, 639 (1891); *цит. по* [967].
1145. Laitinen H. A., Chao M. S. *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 726 (1961).
1146. Lamb J. F., Prussin S. G., Harris J. A., Hollander J. M. *Analyt. Chem.*, **38**, 813 (1966).
1147. Lanfranco G., Bianchini A. *Chem. e Ind.*, **50**, 332 (1968); *ПЖХИМ*, 1968, 18Г156.
1148. Lange P. W. de, Venter J. H., Wet W. J. de. *J. Radioanal. Chem.*, **2**, 219 (1969).
1149. Lange P. W. de, Wet W. J. de, Turkstra J., Venter J. H. *Analyt. Chem.*, **40**, 451 (1968).
1150. Lange P. W. de, Wet W. J. de, Venter J. H. *Talanta*, **15**, 1488 (1968).
1151. Latimer G. W., Jr. *Analyt. Chem.*, **35**, 1983 (1963).
1152. Law S. L., Green T. E. *Analyt. Chem.*, **41**, 1008 (1969).
1153. Lederer M. *Analyt. chim. acta*, **7**, 458 (1952).
1154. Lederer M. *Nature*, **162**, 776 (1948).
1155. Lederer M., Moscatelli V. *J. Chromatogr.*, **13**, 194 (1964).
1156. Lee Kum-Tatt. *Analyt. chim. acta*, **26**, 285 (1962).
1157. Lee Kum-Tatt. *Ibid.*, p. 478.
1158. Lenher V. *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 354 (1902).
1159. Lenher V. *Ibid.*, p. 355.
1160. Lenher V. *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 1136 (1903).
1161. Lenher V. *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 546 (1913).
1162. Lenher V. *Ibid.*, p. 733.
1163. Lenher V. *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1423 (1914).
1164. Lenher V., Kao C. H. *J. Phys. Chem.*, **30**, 126 (1926).
1165. Lenher V., Smith G. B., Knowles D. C. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 43 (1934).
1166. Lenk G. E. *Erzmetall*, **32**, 95 (1935); *цит. по* [967].
1167. Leutwein E. *Zentr. Mineral. Geol. A.*, 1940, 129; *C. A.*, **34**, 5776⁹ (1940).

1168. *Lever R. R.* Mining and Chem. Engng. Rev., 57, 31 (1965); РЖХИМ, 1965, 23Г122.
1169. *Lever R. R.* Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, No. 210, 139 (1964); РЖХИМ, 1965, 10Г134.
1170. *Lewandowski A., Szczepaniak W.* Z. anal. Chem., 202, 321 (1964).
1171. *Lewis C. L.* Canad. Spectroscopy, 9, № 5, 81₂ (1964); РЖХИМ, 1964, 21Г75.
1172. *Lewis C. L., Ott W. L.* Canad. Mining and Metallurgy. Bull., 46, 17 (1953); РЖХИМ, 1953, 2005.
1173. *Lewis C. L., Ott W. L., Hawley J. E.* Canad. Mining and Metallurgy. Bull., 48, 208 (1955); РЖХИМ, 1955, 49217.
1174. *Lewis J. A., Sertn P. A.* Analyst, 78, 385 (1953).
1175. *Lihl F., Patek P., Sorantin H.* Z. anal. Chem. 221, 176 (1966).
1176. *Likussar W., Beyer W., Wawschinek O.* Mikrochim. acta, 1969, 974.
1177. *Likussar W., Brodar B.* Ibid., p. 967.
1178. *Lindemann O.* Berg und Hüttenw. Z., 35, 333 (1876); цит. по [967].
1179. *Lingane J. J.* Analyt. chim. acta, 19, 394 (1958).
1180. *Lingane J. J.* Analyt. chim. acta, 21, 227 (1959).
1181. *Lingane J. J.* J. Electroanal. Chem., 4, 332 (1962).
1182. *Linhart F.* Chem. Listy, 44, 159 (1950).
1183. *Linhart F.* Chem. Listy, 55, 552 (1961).
1184. *Litomisky J.* Sb. geol. věd., 3, 173 (1964); РЖХИМ, 1965, 1Г115.
1185. *Lockett E. E., Thomas R. H.* Nucleonics, 11, № 3, 14 (1953).
1186. *Lockyer R., Hames G. E.* Analyst, 84, 385 (1959).
1187. *Loepfe E., Monnier D., Haerdi W.* Z. anal. Chem., 221, 109 (1966).
1188. *Lombardi O. W.* Analyt. Chem., 36, 415 (1964).
1189. *Loon J. C. van.* Z. anal. Chem., 246, 122 (1969).
1190. *Luck J. R., Lindeman E. H. J.* Electroanal. Chem., 8, 480 (1964).
1191. *Lyle S. J., Nair V. C.* Talanta, 16, 813 (1969).
1192. *Macher F.* Chem. analit. (Polska), 7, 419 (1962).
1193. *Macher F.* Mag. kém. folyóirat, 66, 507 (1960); РЖХИМ, 1961, 14Д49.
1194. *MacNevin W. M., Lee I. L.* Analyt. chim. acta, 12, 544 (1955).
1195. *MacNulty B. J., Woollard L. D.* Analyt. chim. acta, 13, 154 (1955).
1196. *Macovski M. E.* Talanta, 16, 443 (1969).
1197. *Madigan D. C.* AMDEL Bull., No. 6, 1 (1968); РЖХИМ, 1969, 18В57.
1198. *Magdalena V. A.* Anales asoc. quim. y farm. Uruguay 50, 27 (1948); C. A., 43, 4597¹ (1949).
1199. *Magee R. J., Beattie I. A.* Analyt. chim. acta, 28, 253 (1963).
1200. *Mahr C., Denck W.* Z. anal. Chem., 149, 67 (1956).
1201. *Majkowska H., Wawrzyczek W.* Chem. analit. (Polska), 6, 473 (1961).
1202. *Majkowska H., Wawrzyczek W.* Z. anal. Chem., 180, 418 (1961).
1203. *Major G., Ormos G.* Kohász. lapok, 98, 196 (1965); РЖХИМ, 1966, 1Г174.
1204. *Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.* Analyt. chim. acta, 18, 193 (1958).
1205. *Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.* Analyt. chim. acta, 19, 129 (1958).
1206. *Makowka O.* Z. anal. Chem., 46, 145 (1907).
1207. *Malatesta G., Di Nola E.* Bull. chim. pharm., 52, 461 (1913); Zbl., II, 716 (1913).
1208. *Malissa H.* Mikrochemie, 35, 266 (1950).
1209. *Malowan L. S.* Ibid., p. 104.
1210. *Malowan L. S.* Z. anal. Chem., 118, 100 (1939).
1211. *Marcer R. C.* Bol. inform. Direcc. nac. geol. y mineria, 2, № 9, 7 (1958); РЖХИМ, 1959, 34593.
1212. *Marczenko Z., Kastura K.* Chem. analit. (Polska), 9, 87 (1964).
1213. *Marczenko Z., Minczewski J.* Chem. analit. (Polska), 5, 747 (1960).
1214. *Marinenko J., May I.* Analyt. Chem., 40, 1137 (1968).
1215. *Martinet R., Cuper J.* Bull. Bureau rech. géol. et minieres, No. 2, 47 (1961); РЖХИМ, 1962, 20Д38.
1216. *Mathur K. C., Dey A. K.* Z. anal. Chem., 154, 347 (1957).
1217. *Maynard J. L.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 368 (1936).

1218. *McBryde W. A. E.* *Analyst*, **80**, 503 (1955).
1219. *McBryde W. A. E., Yoe J. H.* *Analyt. Chem.*, **20**, 1094 (1948).
1220. *McCluskey K. L., Eichelberger L. J.* *Am. Chem. Soc.*, **48**, 136 (1926).
1221. *McCorkell R. H., Sein M. M., Irvine J. W., Jr.* *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1155 (1968).
1222. *McIntyre R. T., Berg E. W., Campbell D. N.* *Analyt. Chem.*, **28**, 1316 (1956).
1223. *McLain E. F., Wade W. H.* *Plating*, **52**, 765 (1965).
1224. *Meier H., Ruckdeschel A., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösche D., Hecker W., Menge P., Unger E., Zeitler G.* *Mikrochim. acta*, **1969**, 852.
1225. *Meinke W. W.* *Science*, **121**, 177 (1955); *Zbl.*, **1956**, A1-2648.
1226. *Mellichamp J. W.* *Appl. Spectroscopy*, **8**, 114 (1954).
1227. *Mellor J. W.* *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, vol. 3. London — New York — Toronto, Longmans, Green and Co, 1946, p. 491.
1228. *Mignansin E. P., Albert Ph.* *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 553.
1229. *Mihálka S., Bárbus A.* *Rev. chim. (RSR)*, **20**, 37 (1969).
1230. *Miketukova V. J.* *Chromatogr.*, **24**, 302 (1966).
1231. *Milazzo G.* *Analyt. chim. acta*, **3**, 126 (1949).
1232. *Milazzo G.* *Rend. ist. super. sanita*, **11**, 801 (1948); *C. A.*, **43**, 3743i (1949).
1233. *Miller B., Hume D. N.* *Analyt. Chem.*, **32**, 764 (1960).
1234. *Miller C. C., Lowe A. J.* *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1263.
1235. *Minczewski J.* *Chim. analyt.*, **47**, 401 (1965).
1236. *Minczewski J., Jaskólska H., Wodkiewicz L.* *Przegl. elektron.*, **4**, 520 (1963); *РЖХИМ*, **1964**, 14Г162.
1237. *Misra G. J., Tandon J. P.* *Indian J. Appl. Chem.*, **31**, 58 (1968); *РЖХИМ*, **1969**, 7Г78.
1238. *Mittal R. K., Mehrotra R. C.* *Z. anal. Chem.*, **196**, 169 (1963).
1239. *Mizuike A.* *Talanta*, **9**, 948 (1962).
1240. *Mizuike A., Iida Y., Yamada K., Hirano S.* *Analyt. chim. acta*, **32**, 428 (1965).
1241. *Mollgaard H.* *Chemotherapy of Tuberculosis*. *Nyt. Nordisk Forlag*, p. 1244; цит. по [1220].
1242. *Monten H.* *Z. anal. Chem.*, **237**, 409 (1968).
1243. *Monien H.* *Z. anal. Chem.*, **244**, 360 (1969).
1244. *Monnier D., Loepfe E.* *Analyt. chim. acta*, **41**, 475 (1968).
1245. *Morris D. F. C., Killick R. A.* *Talanta*, **8**, 793 (1961).
1246. *Morris H. H.* *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 917 (1918).
1247. *Moser L., Niessner M.* *Z. anal. Chem.*, **63**, 240 (1923).
1248. *Mukerjee H. G.* *Z. anal. Chem.*, **157**, 411 (1957).
1249. *Mukherji A. K.* *Analyt. chim. acta*, **23**, 325 (1960).
1250. *Murphy J. W., Affsprung H. E.* *Analyt. Chem.*, **33**, 1658 (1961).
1251. *Murray K. A., Krige G. J. R.* *S. Afric. Industr. Chemist*, **9**, 110 (1955); *РЖХИМ*, **1956**, 68663.
1252. *Musil A., Weyland E.* *Mikrochim. acta*, **1965**, 888.
1253. *Muzzarelli R. A. A.* *Talanta*, **14**, 85 (1967).
1254. *Müller E., Behnewitz R.* *Z. anorg. allgem. Chem.*, **179**, 113 (1929).
1255. *Müller E., Görne J.* *Z. anal. Chem.*, **73**, 385 (1928).
1256. *Müller E., Stein W. Z.* *Elektrochem.*, **36**, 376 (1930).
1257. *Müller E., Tänzler K. H.* *Z. anal. Chem.*, **89**, 339 (1932).
1258. *Müller E., Weisbrod F.* *Z. anorg. allgem. Chem.*, **156**, 17 (1926).
1259. *Müller E., Weisbrod F.* *Z. anorg. Chem.*, **169**, 394 (1928).
1260. *Müller G. A.* *Plating*, **53** (1), 100 (1966).
1261. *Myers A. T., Havens R. G., Dunton P. J.* *Geol. Surv. Bull.*, No. 1084-1, 207 (1961); *РЖХИМ*, **1962**, 5Д129.
1262. *Mylius F.* *Z. anorg. allgem. Chem.*, **70**, 203 (1911).
1263. *Mylius F., Hüttner C.* *Ber.*, **44**, 1315 (1911).
1264. *Nagata K., Mtzukami S.* *Chem. and Pharmac. Bull.*, **15**, 61 (1967); *РЖХИМ*, **1968**, 10В100.
1265. *Nagy L. G.* *Acta chim. Acad. Sci. Hung.*, **52**, 365 (1967).

1266. *Nagy L. G., Giber J.* Period. polytechn. Chem. Engng., 12, 37 (1968); PЖХИМ, 1969, 4Г156.
1267. *Nagy L. G., Schiff E.* Mag. kém. folyóirat, 73, 188 (1967); PЖХИМ, 1967, 22Г129.
1268. *Nagy L. G., Török G., Szokolai L., Giber J.* Mag. kém. folyóirat, 75, 496 (1969).
1269. *Nasouri F. G., Shahine S. A. F., Magee R. J.* Analyt. chim. acta, 36, 346 (1966).
1270. *Natelson S., Zuckerman J. L.* Analyt. Chem., 23, 653 (1951).
1271. *Naumann R., Smidt W.* Z. anal. Chem., 240, 170 (1968).
1272. *Navrátíl O.* Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 2490 (1964).
1273. *Neeb K. H., Stöckert H., Braun R., Bleich H. P.* Z. anal. Chem., 245, 233 (1969).
1274. *Neeb K. H., Stöckert H., Gebauhr W.* Z. anal. Chem., 219, 69 (1966).
1275. *Neirínckx R., Adams F., Hoste J.* Analyt. chim. acta, 43, 369 (1968).
1276. *Neirínckx R., Adams F., Hoste J.* Analyt. chim. acta, 46, 165 (1969).
- 1276a. *Nickless G., Pollard F. H., Camuelson F. H.* Analyt. chim. acta, 39, 37 (1967).
1277. *Noetting E., Forel G.* Bull. Soc. ind. Mulhouse, 1899, 28; Zbl., I, 823 (1899).
1278. *North H. B., Hageman A. M.* J. Am. Chem. Soc., 34, 890 (1912).
1279. *North M. H. B.* Bull. Soc. chim. France, [4], 9, 646 (1911).
1280. *Nunes da Costa M. J., Jerónimo M. A. S.* J. Chromatogr., 5, 456 (1961).
1281. *Nunes da Costa M. J., Jerónimo M. A. S.* Ibid., p. 546.
1282. *Okada M., Kamemoto Y.* Nature, 197, 278 (1963).
1283. *Olivares J., Píno F.* Inform. quím. analit., 17, № 6, 150 (1963); PЖХИМ, 1964, 17Г15.
1284. *Onishi H.* Mikrochim. acta, 1959, 9.
1285. *Orlandini K. A., Wahlgren M. A., Barclay J.* Analyt. Chem., 37, 1148 (1965).
1286. *Ottendorfer L. J., Gawargious Y. A., Hassan S. S. M.* Talanta, 13, 525 (1966).
1287. *Órdogh M., Úpor-Juvancz V.* Acta chim. Acad. Sci. Hung., 26, 253 (1961).
1288. *Órdogh M., Úpor-Juvancz V.* J. Chromatogr., 25, 464 (1966).
1289. *Órdogh M., Úpor-Juvancz V.* Tavközlési kutató int. közl. 7, 113 (1962); PЖХИМ, 1963, 22Г85.
1290. *Pantani F.* Gazz. chim. ital., 90, 999 (1960).
1291. *Pantani F., Piccardi G.* Analyt. chim. acta, 22, 231 (1960).
1292. *Parker E. A.* Metal. Finishing, 51, 56 (1953); PЖХИМ, 1954, 50202.
1293. *Parker E. A.* Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc., 34, 33 (1947); C. A., 41, 1171g (1947).
1294. *Pascu N.* Rev. roumaine chim., 12, 1123 (1967).
1295. *Patrovský V.* Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1705 (1962).
1296. *Penneman R. A., Staritzky E., Jones L. H.* J. Am. Chem. Soc., 78, 62 (1956).
1297. *Pennyuck S. W., Woolcock C. E.* Australien J. Exptl. Biol. Med. Sci., 15, 423 (1937); Zbl., I, 3366 (1938).
1298. *Perzyna J. O.* Bol. Soc. quim. Peru, 21, № 2, 47 (1955); PЖХИМ, 1956, 25949.
1299. *Petersen E.* J. prakt. Chem., 46, 328 (1892).
1300. *Petersen J.* Z. anal. Chem., 45, 342 (1906).
1301. *Petersen H.* Z. anorg. allgem. Chem., 19, 59 (1899).
1302. *Pfeiffer H. G., Zemany P. D.* Nature, 174, 397 (1954).
1303. *Pierson G. G.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 437 (1934).
1304. *Pitts A. E., Beamish F. E.* Analyt. Chem., 41, 1107 (1969).
1305. *Poddar S. N., Sarkar A. K., Adhya J. N.* Z. anal. Chem., 203, 333 (1964).
1306. *Pohl F. A., Bonsels W.* Mikrochim. acta, 1961, 314.
1307. *Pokras L., Kilpatrick M.* Analyt. Chem., 25, 1270 (1953).
1308. *Poli G.* Gazz. chim. ital., 86, 526 (1956).
1309. *Pollard W. B.* Analyst, 44, 94 (1919).
1310. *Pollard W. B.* Analyst, 62, 597 (1937).

1311. *Pollard W. B.* Bull. Inst. Mining Met., 330, 1 (1932); 331, 23 (1932); C. A., 26, 3748 (1932).
1312. *Pollard W. B.* Chem. News, 118, 162 (1919).
1313. *Pollard W. B. J.* Chem. Soc., 117, 99 (1920).
1314. *Pollard W. B. J.* Chem. Soc., 1926, 529.
1315. *Pollard W. B. J.* Chem. Soc., 1926, 1347.
1316. *Pollock E. N., Andersen S. I.* Analyt. chim. acta, 41, 441 (1968).
1317. *Pompowski T., Trokowitz J.* Chem. analit. (Polska), 10, 1211 (1965).
1318. *Poonta N. S., Bakre V. P.* Mikrochim. acta, 1968, 1204.
1319. *Popa G.* An. Univ. București. Ser. stiint. natur. chim., 13, № 2, 31 (1964); РЖХим, 1966, 24Г20.
1320. *Popa G., Cruceru D., Batulescu G., Moldoveanu S.* An. Univ. București. Ser. stiint. natur. chim., 16, № 1, 89 (1967); РЖХим, 1969, 10Г83.
1321. *Popa G., Negoitu D., Batulescu G.* An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. stiint. natur., 9, № 26, 99 (1960); РЖХим, 1962, 17Д39.
1322. *Popa G., Paralescu I., Mircea D. Z.* anal. Chem., 184, 353 (1961).
1323. *Popper E., Chiorean L., Pitea J.* Rev. roumaine chim., 9, 663 (1964).
1324. *Popper E., Chiorean L., Pitea J.* Studii și certetări chim. Acad. RPR, 13, 693 (1964); РЖХим, 1966, 6Г67.
1325. *Potts R. A., Allred A. L. J.* Inorg. Nucl. Chem., 28, 1479 (1966).
1326. *Pouradter J.* J. chim. phys. et phys. chim. biol., 63, 694 (1966).
1327. *Pouradter J., Coquard M.* Ibid., p. 1072.
1328. *Pouradter J., Gadet M. C. J.* chim. phys. et phys. chim. biol., 62, 118f (1965).
1329. *Pouradter J., Gadet M. C., Chateau H.* Ibid., p. 203.
1330. *Price V., Ragland P. C.* Southeast Geol., 7, № 3, 93 (1966); РЖХим, 1967, 9Г111.
1331. *Proust N., Nicholson J.*, 13, 244 (1806); цит. по [1314].
1332. *Prouza Z., Rakovič M.* Chem. Zvesti, 22, 87 (1968).
1333. *Przeszlakowski S., Soczewinski E.* Chem. analit. (Polska), 11, 895 (1966).
1334. *Přibil R., Veselý V.* Chemist-Analyst, 55, 38 (1966).
1335. *Pugh C. R., Tucker H. T. J. S.* Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 60, 371 (1960); РЖХим, 1960, 88279.
1336. *Qureshi M., Akhtar I., Matur K. N.* Analyt. Chem., 39, 1766 (1967).
1337. *Qureshi M., Israili A. H.* Analyt. chim. acta, 41, 523 (1968).
1338. *Qureshi M., Khan F. J.* Chromatogr., 34, 222 (1968).
1339. *Qureshi M., Khan F. Z.* anal. Chem., 232, 194 (1967).
1340. *Qureshi M., Qureshi S. Z. J.* Chromatogr., 22, 198 (1966).
1341. *Rády G., Erdey L.* Talanta, 14, 425 (1967).
1342. *Rangnekar A. V., Khopkar S. M. Z.* anal. Chem., 230, 425 (1967).
1343. *Raschig F.* Ann. Chem. Pharm., 235, 341 (1886).
1344. *Rathke B.* Ber., 17, 297 (1884).
1345. *Rausch H., Csada G. I., Szabo E.* Chem. zvesti, 21, 592 (1967).
1346. *Reenen T. J. van, Wet W. J. de, J. S.* Afric. Chem. Inst., 21, 120 (1968); РЖХим, 1967, 11Г167.
1347. *Remziye S. H.* Bull. Soc. chim. France, 1962, 932.
1348. *Reynolds J. E.* Ann. Chem. Pharm., 150, 224 (1869).
1349. *Rich R. L., Taube H. J.* Phys. Chem., 58, 1 (1954).
1350. *Rich R. L., Taube H.* Ibid., p. 6.
1351. *Rtenäcker G., Blumenthal G. Z.* anorg. allgem. Chem., 328, 8 (1964).
1352. *Riolo C. B., Garrini E.* Ann. chim. (Rome), 45, 767 (1955); C. A., 50, 6250^c (1956).
1353. *Ripan R., Marcu G.* Bull. stiint. Acad RPR. Sec. techn. si chim, 6, 243 (1954); РЖХим, 1956, 25993.
1354. *Ripan R., Marcu G.* Rev. chim. (RPR), 15, 684 (1964).
1355. *Ripan R., Pop Gh.* Rev. chim. (RPR), 14, 413 (1963).
1356. *Ripan R., Stantsav C., Marcu G., Vancea M.* Rev. chim. (RPR), 3, 13 (1958).
1357. *Rivarola E., Stocco G. C., Pepe B. L., Berbieri R. J.* Organometal. Chem., 14, 467 (1968).

1358. *Robb W. S.* Afric. Chem. Process., 2, № 4, 125 (1967); РЖХим, 1968, 9В132.
1359. *Rochat R. J.* Plating, 36, 817 (1949).
1360. *Ross W. J.* Analyt. Chem., 36, 1114 (1964).
1361. *Rössler L. Z.* anal. Chem., 49, 739 (1910).
1362. *Rupp E.* Ber., 35, 2011 (1902).
1363. *Russo C. F.* Appl. Spectroscopy, 22, 790 (1968); РЖХим, 1969, 15Г132.
1364. *Ružička E., Adámek J. Z.* anal. Chem., 195, 411 (1963).
1365. *Ružička E., Dostal V.* Mikrochim. acta, 1968, 938.
1366. *Ružička E., Lyžka K.* Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1790 (1962).
1367. *Salaria G. B. S.* Analyt. chim. acta, 17, 392 (1957).
1368. *Salaria G. B. S. Z.* anal. Chem., 180, 358 (1961).
1369. *Sandell E. B.* Analyt. Chem., 20, 253 (1948).
1370. *Sastri M. V., Rao A. P., Sarma A. R. K. J.* Chromatogr., 19, 630 (1965).
1371. *Saxena O. C.* Indian J. Appl. Chem., 30, 33 (1967); РЖХим, 1968, 8Г79.
1372. *Schaeffer H. F.* Analyt. Chem., 31, 1111 (1959).
1373. *Schaeffer H. F.* Analyt. Chem., 36, 169 (1964).
1374. *Schaeffer H. F.* Analyt. Chem., 40, 2202 (1968).
1375. *Schaeffer H. F.* Mikrochem. J., 9, 492 (1965).
1376. *Schaeffer H. F.* Mikrochem. J., 14, 90 (1969).
1377. *Schaeffer H. F.* Ibid., p. 415.
1378. *Schmidtke H. H., Garthoff D.* Helv. chim. acta, 50, 1631 (1967).
1379. *Schreiner H., Brantner H., Hecht F.* Mikrochemie, 36/37, 1056 (1951).
1380. *Schüler V. C. O. J. S.* Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 67, 362 (1967); РЖХим, 1967, 18Г163.
1381. *Schüler V. C. O., Jansen A. V., James G. S. J. S.* Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 62, 807 (1962); РЖХим, 1963, 13Г172.
1382. *Schweitzer G. K., Bishop W. N. J.* Am. Chem. Soc., 75, 6330 (1953).
1383. *Seath J., Beamish F. E.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 373 (1937).
1384. *Seeley F. G., Crouse D. J. J.* Chem. Engng. Data, 11, 424 (1966); РЖХим, 1967, 8В9.
1385. *Sen B.* Analyt. chim. acta, 21, 35 (1959).
1386. *Sen B.* Chem. and Ind., No. 19, 562 (1958).
1387. *Sen B.* Mikrochim. acta, 1959, 513.
1388. *Senise P., Pitombo L. R. M.* Analyt. chim. acta, 26, 89 (1962).
1389. *Setty T. H. V.* Current Sci., 29, 221 (1960); РЖХим, 1961, 8Д55.
1390. *Sherma J.* Analyt. chim. acta, 36, 138 (1966).
1391. *Sherma J., Evans G. H., Frame H. D., Jr., Strain H. H.* Analyt. Chem., 35, 224 (1963).
1392. *Shima M.*, Japan Analyst, 1, 115 (1952); C. A., 47, 4787^b (1953).
1393. *Shima M.* Japan Analyst, 2, 96 (1953); C. A., 47, 7938^a (1953).
1394. *Shinde V. M., Khopkar S. M.* Analyt. chim. acta, 43, 146 (1968).
1395. *Shinde V. M., Khopkar S. M.* Sci. and Cult., 33, 446 (1967); РЖХим, 1968, 20В6.
1396. *Silverman L.* Metal Finishing, 50, 71 (1952).
1397. *Simon F. O., Millard H. T., jr.* Analyt. Chem., 40, 1150 (1968).
1398. *Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 49, 1646 (1955).
1399. *Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 50 (80), 360 (1956).
1400. *Simon V., Zýka J.* Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 327 (1956).
1401. *Simon V., Zýka J.* Ibid., p. 573.
1402. *Singh D., Bhatnagar U.* Indian J. Chem., 5, 164 (1967).
1403. *Singh D., Dey A. K.* Indian J. Chem., 1, 455 (1963).
1404. *Singh D., Dey A. K. J.* Indian Chem. Soc., 40, 222 (1963).
1405. *Singh R. P.* Current Sci., 24, 208 (1955); РЖХим, 1956, 25391.
1406. *Skewes H. R.* Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgy, No. 211, 217 (1964); РЖХим, 1965, 19Г142.
1407. *Snyman G. C.* Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 18, 243 (1967); РЖХим, 1967, 20Г99.
1408. *Soczewinski E., Rojowska M., Przeszlakowski S.* Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska, AA21, 21 (1966); РЖХим, 1968, 10Г41.

1409. *Someya K.* Z. anal. Chem., 187, 337 (1930).
 1410. *Sommer L.* Chem., Listy, 48, 1151 (1954).
 1411. *Sommer L.* Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 46 (1955).
 1412. *Sonstadt E.* Chem. News, 77, 74 (1898).
 1413. *Sonstadt E.* Proc. Chem. Soc., No. 198, 179 (1898—1899); Zbl., I, 102 (1899).
 1414. *Sorantin H., Patek P.* Z. anal. Chem., 211, 99 (1965).
 1415. *Sortano J. C., Jungreis E.* Talanta, 5, 127 (1960).
 1416. *Spacu G., Kuraš M.* Z. anal. Chem., 104, 88 (1936).
 1417. *Specker H., Pappert W.* Z. anorg. allgem. Chem., 341, 287 (1965).
 1418. *Spitzer H., Tesik G.* Z. anal. Chem., 232, 40 (1967).
 1419. *Stammreich H.* Z. anorg. allgem. Chem., 148, 93 (1925).
 1420. *Stanton R. E., McDonald A. J.* Analyst, 89, 767 (1964).
 1421. *Stary J., Ružička J.* Talanta, 11, 697 (1964).
 1422. *Statnis E. C., Gatos H. C.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 801 (1946).
 1423. *Stähler A., Bachran F.* Ber., 44, 2906 (1911).
 1424. *Steele T. W., Hyde A. J.* S. Inst. Mining and Metallurgy, 62, 764 (1962); РЖХИМ, 1963, 11Г67.
 1425. *Stefanov G., Živkov Z., Georgiev N., Popov C., Michajlov M., Nenov N., Tomov T., Tölgyessy J.* Chem. Zvesti, 18, 661 (1964).
 1426. *Stephen W. I., Townshend A.* Analyt. chim. acta, 33, 257 (1965).
 1427. *Stevančević D. B., Antonijević V. G.* Bull. Inst. Nucl. Sci., 12, 115 (1961); РЖХИМ, 1963, 3Г50.
 1428. *Stevančević D. B., Blagojević V.* Bull. Inst. Nucl. Sci., 12, 109 (1961); РЖХИМ, 1963, 3Г50.
 1429. *Stevens H. M.* Analyt. chim. acta, 18, 359 (1958).
 1430. *Strasheim A., Butler L. R. P., Maskev E. J.* S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 62, 796 (1962); РЖХИМ, 1963, 15Г156.
 1431. *Strasheim A., Villiers D. B. de, Brink D. J.* S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 62, 728 (1962); РЖХИМ, 1963, 13Г170.
 1432. *Strasheim A., Wamelen J. van.* J. S. Afric. chem. Inst., 15, № 2, 60 (1962).
 1433. *Strasheim A., Wessels G. J.* Appl. Spectroscopy, 17, № 3, 65 (1963).
 1434. *Strebinger R., Holzer H.* Mikrochemie, 8, 264 (1930).
 1435. *Strelow F. W. E., Feast E. C., Mathews P. M., Bothma C. J. C., Zyl C. R. van.* Analyt. Chem., 38, 115 (1966).
 1436. *Strelow F. W. E., Toerien F. von S.* Ibid., p. 545.
 1437. *Strelow F. W. E., Zyl C. R. van, Bothma C. J. C.* Analyt. chim. acta, 45, 81 (1969).
 1438. *Suchomelová L., Doležal J., Zýka J. J.* Electroanal. Chem., 1, 403 (1959).
 1439. *Svedberg T.* Z. Chem. Ind. Kolloide, 6, 238 (1910); Zbl., I, 2070 (1910).
 1440. *Szabó E., Rausch H.* Acta chim. Acad. Sci. Hung., 54, 231 (1967).
 1441. *Szczepanowski W. J., Ważny H.* Chem. analit. (Polska), 7, 445 (1962).
 1442. *Szebellédy L., Madis W.* Mikrochim. acta, 3, 1 (1938).
 1443. *Szebellédy L., Viczián B.* Öster. Chem. Ztg., 41, 431 (1938).
 1444. *Szponar Z.* Chem. analit. (Polska), 5, 973 (1960).
 1445. *Szilhanová V., Kvaček J.* Chem. Listy, 49 (79), 266 (1955).
 1446. *Steffek M.* Chem. Listy, 56, 951 (1962).
 1447. *Tabern D. L., Shelberg E. F.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 401 (1932).
 1448. *Taimni I. K., Agarwal R. P.* Analyt. chim. acta, 9, 216 (1953).
 1449. *Taimni I. K., Agarwal R. P.* Analyt. chim. acta, 10, 312 (1954).
 1450. *Taimni I. K., Raksphal R.* Analyt. chim. acta, 25, 438 (1961).
 1451. *Taimni I. K., Raksphal R. J.* prakt. Chem., 27, 171 (1965).
 1452. *Taimni I. K., Tandon S. N.* Analyt. chim. acta, 21, 110 (1959).
 1453. *Taimni I. K., Tandon S. N.* Analyt. chim. acta, 22, 553 (1960).
 1454. *Tanaka H., Yamauchi O.* Chem. and Pharmac. Bull., 10, 435 (1962); РЖХИМ, 1963, 14В92.
 1455. *Tanaka H., Yamauchi O.* Chem. and Pharmac. Bull., 12, 1268 (1964); РЖХИМ, 1965, 12Г15.
 1456. *Tanaka H., Yokoyama A.* Chem. and Pharmac. Bull., 10, 19 (1962); РЖХИМ, 1963, 18В89.

1457. *Tanaka H., Yokoyama A.* Chem. and Pharmac. Bull., 10, 25 (1962).
 1458. *Tanaka H., Yokoyama A.* Chem. and Pharmac. Bull., 10, 556 (1962).
 1459. *Tandon J. P., Mehrotra R. C.* Z. anal. Chem., 162, 33 (1958).
 1460. *Tătaru S.* Rev. roumaine chim., 13, 1043 (1968).
 1461. *Tavernier B. H.* Z. anorg. allgem. Chem., 343, 322 (1966).
 1462. *Tennant W. C.* Appl. Spectroscopy, 21, 282 (1967).
 1463. *Thilliez G.* Acta chim., Acad. Sci. Hung., 32, 317 (1962).
 1464. *Thompson B. A., Strause B. M., Leboeuf M. B.* Analyt. Chem., 30, 1023 (1958).
 1465. *Thompson C. E., Lakin H. W.* Geol. Surv. Profess., Paper No. 475, 164 (1963); РЖХИМ, 1964, 7Г68.
 1466. *Thompson S. O., Beamish F. E., Scott M.* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 420 (1937).
 1467. *Tibbals C. A.* J. Am. Chem. Soc., 31, 902 (1909).
 1468. *Tilbury R. C., Yaffe L.* Canad. J. Chem., 41, 2634 (1963).
 1469. *Titley A. W.* Analyst, 87, 349 (1962).
 1470. *Tobias C. A., Dunn R. W.* Science, 109, 109 (1949).
 1471. *Tocher M. I., Whitney D. C., Diamond R. M. J.* Phys. Chem., 68, 368 (1964).
 1472. *Tomíček O., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 46, 714 (1952).
 1473. *Tomicek O., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 47, 363 (1953).
 1474. *Traite de Chimie minérale, Publ. Sous. la dir de Pascal.* Paris, Masson et C^{ie}, 8, 667 (1933).
 1475. *Truthe W.* Z. anorg. allgem. Chem., 154, 413 (1926).
 1476. *Tschappat C., Robert E.* Helv. chim. acta, 37, 333 (1954).
 1477. *Tuck D. G. J.* Inorg. Nucl. Chem., 11, 164 (1959).
 1478. *Uken E. A., Watterson J. I. W., Knight A., Sellschop J. P. F.* Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 19, 615 (1968); РЖХИМ, 1969, 19Г130.
 1479. *Umemura T.* J. Chem. Soc. Japan, 61, 25 (1940).
 1480. *Vanino L.* Ber., 31, 1763 (1898).
 1481. *Vanino L., Guyot O.* Arch. Pharm., 264, 98 (1926); Zbl., I, 2393 (1926).
 1482. *Vanino L., Hartwagner F.* Z. anal. Chem., 55, 377 (1916).
 1483. *Vanino L., Rössler L.* Kolloid Z., 6, 289 (1910).
 1484. *Vanino L., Seemann L.* Ber., 32, 1968 (1899).
 1485. *Varma A. J.* Sci. Res. Banaras Hindu Univ., 12, 31 (1961 — 1962).
 1486. *Vassiliades C., Manoussakis G.* Chim. analyt., 43, 225 (1961).
 1487. *Vassiliades C., Manoussakis G.* Практика тис. академиис Афинон, 35, 126 (1960); РЖХИМ, 1961, 23Д30.
 1488. *Vecsernyés L.* Mag., kém. folyóirat, 66, 513 (1960).
 1489. *Vecsernyes L.* Z. anal. Chem., 182, 429 (1961).
 1490. *Verma M. R., Rai J. J.* Less-Common Metals, 15, 237 (1968).
 1491. *Vincent E. A., Smales A. A.* Geochim. Cosmochim. acta, 9, 154 (1956).
 1492. *Vlček A. A., Beran P.* Chem. Listy, 50, 1306 (1956).
 1493. *Vlček A. A., Beran P.* Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1640 (1956).
 1494. *Vobecký M., Knotek O.* Chem. Listy, 58, 15 (1964).
 1495. *Vries G. de, Dalen E. van.* Analyt. chim. acta, 13, 554 (1955).
 1496. *Vrtílková V., Kalvoda R.* Chem. Zvesti, 18, 410 (1964).
 1497. *Vukanović V. M.* Rev. univers. mines, 15, 390 (1959).
 1498. *Vulterin J.* Chem. Listy, 57, 5 (1963).
 1499. *Vulterin J., Zýka J.* Talanta, 10, 891 (1963).
 1500. *Vydra F., Čelikovský J.* Chem. Listy, 51, 768 (1957).
 1501. *Vydra F., Čelikovský J.* Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 539 (1958).
 1502. *Wada I., Ishii R.* Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 34, 787 (1938); Zbl., I, 1415 (1939).
 1503. *Wapstra A. H.* Physica, 21, 385 (1955).
 1504. *Waring C. L., Ansell C. S.* Analyt. Chem., 25, 1174 (1953).
 1505. *Washington R. A., Holman R. H. C.* Paper Geol., Surv. Canada, 18 (1965—1966); РЖХИМ, 1967, 15Г130.
 1506. *Waters J. H., Gray H. B.* J. Am. Chem. Soc., 87, 3534 (1925).

1507. *Weick C. F., Basolo F.* Inorg. Chem., 5, 576 (1966).
1508. *Weidmann G., Grabner J.* Osterr. chem. Ztg., 60, 138 (1959).
1509. *Weisenberger E., Kofsmehl E.* Mikrochim. acta, 1964, 390.
1510. *Weiss L. S., Steers A. W., Bollinger A. M.* Analyt. Chem., 26, 586 (1954).
1511. *Weiss H. W., Lai Ming-Gon.* Analyt. chim. acta, 28, 242 (1963).
1512. *Wells H. L., Wheeler H. L.* Z. anorg. allgem. Chem., 2, 304 (1892).
1513. *West T. S.* Metallurgia, 53, 91 (1956).
1514. *West P. W., Duff McGee A.* Analyt. chim. acta, 15, 271 (1956).
1515. *West P. W., McCoy T. C.* Analyt. Chem., 27, 1820 (1955).
1516. *White W. W., Zuber J. R.* Analyt. Chem., 36, 2363 (1964).
1517. *Whitehead H.* Berg und Hüttenm. Z., 60, 473 (1901); нрт. no [1967].
1518. *Whitmore W. F., Schneider H.* Mikrochemie, 17, 279 (1935).
1519. *Wichers E.* Ind. Eng. Chem., 19, 96 (1927).
1520. *Wiesenberger E., Kossmehl E.* Mikrochim. acta, 1964, 378.
1521. *Wilkins D. H., Hibbs L. E.* Analyt. chim. acta, 20, 273 (1959).
1522. *Wilson R. F., Lester G. W.* Z. anal. Chem., 193, 260 (1963).
1523. *Winkel P. van den, Corte F. de, Speecke A., Hoste J.* Analyt. chim. acta, 42, 340 (1968).
1524. *Wódkiewicz L.* Nukleonika, 10, 83 (1965).
1525. *Wódkiewicz L., Jaskólska H.* Chem. analit. (Polska), 6, 1071 (1961).
1526. *Wogrinz A. Z.* anal. Chem., 108, 266 (1937).
1527. *Wohlwill E.* Z. Elektrochem., 4, 379 (1898).
1528. *Wohlwill E.* Ibid., p. 402.
1529. *Wohlwill E.* Ibid., p. 421.
1530. *Wohlwill E.* Z. Elektrochem., 9, 311 (1903).
1531. *Wunder M., Thüringer V.* Z. anal. Chem., 52, 660 (1913).
1532. *Wytenbach A.* Helv. chim. acta, 49, 2555 (1966).
1533. *Xavler J., Ray P. J.* Indian Chem. Soc., 35, 725 (1958).
1534. *Yajima S., Kamemoto Y., Shiba K., Onoda Y.* Nippon kagaku Zasshi, 82, 38 (1961); C. A., 55, 8160e (1961).
1535. *Yajima S., Kamemoto Y., Shiba K., Onoda Y.* Nippon kagaku Zasshi, 82, 194 (1961); C. A., 55, 16268i (1961).
1536. *Yoshimori T., Arakawa M., Takeuchi T.* Talanta, 12, 147 (1965).
1537. *Young C. B. F.* Products Finishing, 7, 22 (1943); C. A., 37, 6584⁷ (1943).
1538. *Young R. S.* Analyst, 76, 49 (1951).
1539. *Zachariassen H., Beamish F. E.* Talanta, 4, 44 (1960).
1540. *Zelle A., Fijałkowski J.* Chem. analit. (Polska), 7, 317 (1962).
1541. *Ziegler M.* Naturwissenschaften, 45, 622 (1958).
1542. *Ziegler M.* Z. anal. Chem., 168, 29 (1959).
1543. *Ziegler M.* Z. anal. Chem., 182, 166 (1961).
1544. *Ziegler M.* Z. anal. Chem., 188, 335 (1962).
1545. *Ziegler M., Matschke H. D.* Z. anal. Chem., 184, 166 (1961).
1546. *Ziegler M., Matschke H. D.* Z. anal. Chem., 191, 188 (1962).
1547. *Ziegler M., Neygenfind H.* Mikrochim. acta, 1965, 729.
1548. *Ziegler M., Pohl K. D.* Z. anal. Chem., 204, 413 (1964).
1549. *Ziegler M., Possehl K.* Z. anal. Chem., 197, 197 (1963).
1550. *Ziegler M., Winkler H., Bitterling D.* Z. anal. Chem., 228, 332 (1967).
1551. *Zintl E.* Z. Elektrochem., 31, 428 (1925).
1552. *Zintl E.* Z. Elektrochem., 36, 551 (1930).
1553. *Zintl E., Rauch A.* Z. anorg. allgem. Chem., 147, 256 (1925).
1554. *Zintl E., Rienäcker G.* Z. anorg. allgem. Chem., 161, 374 (1927).
1555. *Zintl E., Rienäcker G.* Ibid., p. 385.
1556. *Zintl E., Rienäcker G., Schloffer F.* Z. anorg. allgem. Chem., 168, 97 (1928).
1557. *Zlatkis A., Bruening W., Bayer E.* Analyt. Chem. 41, 1692 (1969).
1558. *Zsigmondy R.* Ann. Chem. Pharm., 301, 29 (1898).
1559. *Zsigmondy R.* Ibid., p. 361.
1560. *Zsigmondy R.* Z. Elektrochem., 4, 546 (1898).
1561. *Zumanová R., Teisinger J., Zuman P.* Chem. Zvesti, 11, 517 (1957).
1562. *Zýka J.* Chem. Listy, 48, 1768 (1954).
1563. *Zýka J., Vutterin J.* Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 804 (1955).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азиды 33
 Азометины 45
 Азотсодержащие гетероциклы 42, 51
 Алифатические амины 52
 Аммиакаты 33
n-Анизидин 62, 69
 Антипирин 50, 132
 Антипириновые красители 48, 154
 Антраниловая кислота 61, 142
 Ароматические амины 52
 Аскорбиновая кислота 58, 71, 111, 129, 142
 Астрафиолетовый 3R 54, 159
 Ацетилацетон 45, 91

 Бензидин 61, 68, 132, 145
 Бриллиантовый зеленый 48, 154
 Бромиды 18
 3-Бром-8-меркаптохинолин 38
 Бутилдитиокарбаминат
 Бутилродамин С 47, 165

 Вариаминовый синий 61, 72, 130, 145
 Виктория голубой 4 R 54, 159
 Восстановление реагентами 55
 неорганическими 55
 органическими 57

 Галловая кислота 62, 143
 Гексаметилтриамидфосфат 161
 Гидроксамовые кислоты 46
 Гидроокиси 26
 Гидрохинон 57, 109, 127
 Гуанидин 54

 Диалкилдитиокарбаминаты 37
o-Дианизидин 63, 146
 Диаптицирилметан 51
 Диаптицирилпропилметан 51
 Диаптицирилфенилметан 51
 Диарилдитиокарбаминаты 37
 Диарилтиокарбазоны 36

 Ди-(карбоксиметил)дитиокарбаминат 39
 β-Дикетоны 45
 5-*n*-Диметиламинобензилденрода-нин 39, 72, 80, 146, 164
 1,3-Диметил-4,5-диаминоурацил 42
 Диметилдисуленокарбаминат 39
 3,5-Диметилпиразол 42
 Диметилтионин 49, 156
o,o'-Диметоксибензилтиомочевина 35
 Ди-β-нафтилтиокарбазон 36, 37
 2,2'-Дипиридил 51
 2,2'-Дипиридилкетоксим 149
 Дипиридилтиомочевина 35
n,n'-Дисульфамидодифенилтиомочевина 35
 Ди-2-тиенилкетоксим 46, 115, 149
 Дитизон 36, 73, 80, 91, 131, 147
o-Дитолилтиокарбазон 36
 2,2'-Дихинолил 52
 Диэтилдитиокарбаминат 38, 91, 132, 147
 Диэтилдитиофосфат 44

 Золото, анализ на примеси 212
 Золото
 неорганические соединения 13
 азиды 33
 аммиакаты 33
 бромиды 18
 гидроокиси 26
 йодиды 21
 нитраты 33
 окислы 26
 рейнекаты 33, 67, 113
 роданидные 33
 селенсодержащие 31
 смешанные 25
 сульфаты 30
 сульфиды 28
 сульфиты 29
 теллурсодержащие 31

тиосульфаты 30
фториды 13
хлориды 13
цианиды 22
органические соединения 34
с азотетинами 45
азотсодержащими гетероциклами 42, 51
алифатическими аминами 52
антипириновыми красителями 48
антипирином 50
ароматическими аминами 52
астрафиолетовым 3R 54
виктория голубым 4 R 54
гидроксамовыми кислотами 45
гуанидином 54
диалкилдитиокарбаминатами 37
диарилдтиокарбаминами 36
диарилдтиокарбаминами 37
β-дикетонами 45
o,o'-диметоксидифенилтиомочевинной 35
ди-β-нафтилтиокарбазином 36
дитизином 36
o-дитиолдтиокарбазином 36
диэтилдитиофосфатом 44
кислородсодержащими реагентами 54
ксантогенатом 37
меркаптобензимидазолом 42
меркаптобензотиазолом 42
8-меркаптохинолаком 40
моноарилдтиокарбаминатами 37
оксазиновыми красителями 48
оксазосоединениями 45
оксимами 46
8-оксихинолином 40
папаверином 54
полиэтиленгликолями 50
родаминовыми красителями 47
роданином 39
рубрановодородной кислотой 44
сафранином T 54
селеномочевинной 36
тиазиновыми красителями 48
тиогидантоином 39
тиогликолевой кислотой 42, 113
тиомочевинной 34
тиосалициловой кислотой 44

толуол-3,4-дитиолатом цинка 44
трифенилметановыми красителями 47
унитиолом 44
фенилтиомочевинной 35
фосфорорганическими соединениями 54
фуксином 159
физико-химическая характеристика 7
физико-химические свойства 9
химико-аналитическая характеристика 7, 10

Изотопы 7, 8
Иодиды 21

Кислородсодержащие соединения 54
Комплексон III 58, 71, 142
Концентрирование 77, 179
Кристаллический фиолетовый 48, 153
Ксантогенаты 37

Малахитовый зеленый 47, 152
Меркаптобензимидазол 42, 80
Меркаптобензотиазол 42, 114, 134
8-Меркаптометилхинолин 40
8-Меркаптохинолин 40, 114, 133
Метиленовый голубой 49, 157
Метиленовый зеленый 49, 158
4-Метил-8-меркаптохинолин 40
Метилловый фиолетовый 48, 152
Минералы 7
Моноарилдтиокарбаминаты 37
Муравьиная кислота 59, 72

1-Нафтиламин 63, 69, 145
Нильский голубой 49, 156
Нитраты 33

Обнаружение золота 64
микрористаллоскопическое 74, 5
неорганическими реагентами 6
органическими реагентами 68

Окислы 26
Оксазиновые красители 48, 156
Оксазосоединения 45
Оксимы 46
8-Оксихинолин 40
Ониевые соединения 48
Определение золота
атомно-абсорбционное 182
в биологических объектах 200
горных породах 197
концентратах 204
металлах 209
металлоидах 209
метеоритах 197
минералах 196

- полупроводниковых материалах 209
 рудах 198
 сплавах 106, 202
 цианидных растворах 203
 шлаках 202
 гравиметрическое 106
 кинетическое 166
 кулонометрическое 168
 полярографическое 169
 потенциометрическое 118
 пробирное 194
 радиоактивационное 185
 рентгеноспектральное 184
 рентгенофлуоресцентное 194
 спектральное 176
 титриметрическое 118
 флуориметрическое 164
 фотометрическое 137
 химико-спектральное 179
 экстракционно-фотометрическое 147, 150
 электрогравиметрическое 175
 Отделение золота 77
 химическими методами 77
 хроматографическое 93
 экстракцией 84
 Папаверин 54
 Пикраминная кислота 61, 143
 Пиридин 51
 Пиридин-2-альдоксим 46, 73, 148
 2-Пирролметиленимин
 Полиэтиленгликоли 50, 89, 162
 Рейнекаты 33
 Родамин С 47, 74, 150, 165
 Родамин 6 Ж 47
 Родаминовые красители 47, 150
 Роданиды 33
 Роданин 39
 Рубеановодородная кислота 44
 5-Салицилалроданин 39
 Сафранин Т 54
 Селеномочевина 36
 Селенсодержащие соединения 31
 Синий основной К 54, 159
 Сульфаты 30
 Сульфиды 28
 Сульфиты 29
 Теллурсодержащие соединения 31
 Теноилтрифторацетон 45, 150
 Тетрабутилтиурамдисульфид 39
 N,N,N',N'-Тетраметил-о-толидин 61
 Тетрафениларсоний хлорид 50, 89, 160
 Тиазиновые красители 48, 156
 1-(2-Тиазолилazo)-2-нафтол 45
 4-(2-Тиазолилazo)резорцин 45
 Тиазолилтиомочевина 35
 Тиогидантоин 39
 Тиогликолевая кислота 42
 Тиомочевина 34, 80, 90, 132
 Тиопиперидон 60, 134
 Тиосалициловая кислота 44, 134
 Тиосульфаты 30
 Тирон 62
 о-Толидин 61, 69, 143
 Толуидиновый голубой 49, 157
 Толуол-3,4-дитиолат цинка 44, 73
 Триметилтионин 49, 156
 Триметилфениламмоний 116
 Триоктилфосфиноксид 160
 Трифенилметановые красители 47
 Унитиол 44, 134
 1,10-Фенантролин 52, 163
 Фенил- α -пиридилкетоксим 148
 1-(Фенилтетразолин)-5-тион 42
 Фенилтиомочевина 35, 73, 132
 Формальдегид 58, 72, 110
 Фосфорорганические соединения 54
 Фториды 13
 Фуксин 159
 2-Фурилтрифторацетон 45
 Хлориды 13
 Хлорпромазин солянокислый 63, 70, 145
 Хромпиразол I 48, 154
 Цианиды 22
 Щавелевая кислота 59, 110
 Экстракция золота 84
 кетонами 84
 кислотными реагентами 91
 основными реагентами 89
 простыми эфирами 85
 сложными эфирами 87
 спиртами 84
 1,2-Этилендиамин 52
 Этилроданин С 47

О Г Л А В Л Е Н И Е

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава 1	
Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика золота	7
Физико-химические свойства золота	9
Химические свойства золота	10
Неорганические соединения золота	13
Соединения золота с органическими лигандами	34
Ионные ассоциаты	47
Кислородсодержащие соединения	54
Фосфорорганические соединения	54
Другие реагенты	54
Неорганические восстановители	55
Органические восстановители	57
Образование окрашенных продуктов окисления реагентов	61
Глава 2	
Качественное обнаружение золота	64
Обнаружение неорганическими реагентами	65
Обнаружение органическими реагентами	68
Микрорентгенофлуоресцентные реакции	74
Другие методы обнаружения золота	75
Глава 3	
Методы отделения и концентрирования золота	77
Химические методы	77
Экстракционные методы	84
Хроматографические методы	93
Глава 4	
Гравиметрические методы	106
Элементное золото как весовая форма	106
Определение золота в виде соединений, пригодных в качестве весовой формы	113

Глава 5	
Титриметрические методы	118
Определение при помощи неорганических титрантов	119
Определение при помощи органических титрантов	127
Другие титриметрические методы	131
Гетерометрическое титрование	134
Косвенные титриметрические методы	135
Глава 6	
Фотометрические методы	137
Определение при помощи неорганических реагентов	138
Определение при помощи органических реагентов	142
Флуориметрические методы	164
Кинетические методы	166
Глава 7	
Электрохимические методы	168
Кулонометрические методы	168
Полярографические методы	169
Электрогравиметрические методы	175
Глава 8	
Спектральные методы	176
Эмиссионный спектральный анализ	178
Атомно-абсорбционные методы	182
Другие спектральные методы	183
Глава 9	
Радиоактивационные методы	185
Селективность радиоактивационного определения золота	185
Методы выделения золота перед активационным определением	187
Применение активационного анализа	190
Перспективы применения радиоактивационного анализа	192
Глава 10	
Пробирный анализ	194
Глава 11	
Определение золота в природных и промышленных объектах	196
Минералы	196
Метеориты	197
Горные породы	197
Руды	198
Воды	198
Биологические объекты	200
Сплавы	202
Шламы	202
Растворы	203

Концентраты и прочие продукты	204
Черновая медь и объекты, содержащие медь	205
Металлы и металлоиды	209
Полупроводниковые материалы	209
Химические реагенты	211

Глава 12

Определение примесей в золоте и его соединениях	212
Устранение мешающего влияния золота при определении примесей	214
Методы определения примесей	214
Литература	218
Предметный указатель	258

Аналитическая химия золота. Бусев А. И., Иванов В. М.
М., «Наука», 1973, стр. 264.

В книге рассматриваются химические свойства золота и его важнейших соединений. Приведены методы обнаружения золота, способы его отделения от мешающих ионов и концентрирования, а также химические, физико-химические и физические методы определения золота (включая разнообразные природные и промышленные объекты), рассмотрены способы определения примесей в золоте и его соединениях.

Книга рассчитана на химиков-аналитиков научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 42. Библ. назв. 1563.

*Алексей Иванович Бусев,
Вадим Михайлович Иванов*

Аналитическая химия золота
(серия: «Аналитическая химия элементов»)

*Утверждено к печати Ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР*

Редактор *М. П. Волянец*
Редакторы издательства: *Н. Г. Явжина и М. Л. Франк*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технические редакторы *Т. С. Жарикова, А. М. Сатарова*

Сдано в набор 16/IV 1973 г. Подписано к печати 17/VIII 1973 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. Усл. печ. л. 16,5. Уч.-изд. л. 18,9. Тираж 2500 экз.
Тип. зак. 2021. Т-11395 Цена 1 р. 51 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099 Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
25	8 св.	$AuCl_4^-$	$AuCl_4^-$
25	22 св.	робензолом	розобензолом
120	21 св.	0,00439	0,0439
258	21 св.	Бутилдитиокарбаминат	Бутилдигвокарбаминат 38

Аналитическая химия золота