

硫 脲 提 金

第 二 册

张 箭 杨丙雨 编

西安贵金属试验中心

1988

硫脲提金 (第二册)

编辑
出版

西安贵金属试验中心

印刷

西安市莲湖区新朝印刷厂

1988年8月

五十七册 8.00元

8.00

编者说明

为了推动硫脲提金工艺的研究和应用，我们把多年来在科研和教学工作中收集积累的有关硫脲提金方面的资料，选编成《硫脲提金》一书，奉献给从事贵金属工作的同行们。本书汇集了国内外已发表的有关硫脲提金的部分论文，其中包括理论探讨和应用研究。按论文发表时间将陆续分册出版，第一册为1941—1979年；第二册为1980—1987年，……。

本书基本代表了硫脲提金的发展概貌，对了解和深入研究这一领域将有裨益。编者衷心感谢本书中有关论文的作者和译校者，没有他们的辛勤工作，也就没有本书的产生。在编辑过程中，编者发现有些论文在原印刷或翻译中均有错误，除个别明显错误编者予以更正外，其它均按原文照录。请读者阅读时注意鉴别。因编者的水平和经验所限，在收集和选编方面，缺点错误在所难免，敬请读者指正是幸。

1988年暑期于西安

目 录

溶解度法研究金(I)与硫脲的络合物〔化学学报, 1980, 38(6)〕	(1)
电势法研究金(I)与硫脲的络合作用〔科学通报, 1980, 25(6)〕	(7)
金(I)硫脲络盐的红外吸收光谱〔贵金属, 1982, 3(4)〕	(9)
硫脲溶金机理探讨——吸附络合物观点〔黄金, 1980, (2)〕	(13)
双硫脲金(I)配合物(CI ⁻)的红外光谱及热分解机理的研究〔高等学校化学学报, 1987, 8(7)〕	(17)
双硫脲银配合物(CI ⁻)红外光谱及热分解机理的研究〔化学学报, 1987, 45(3)〕	(22)
AgCl—CS(NH ₂) ₂ —H ₂ O体系的研究〔化学学报, 1987, 45(10)〕	(25)
硫脲溶金的热力学分析及结构探讨〔昆明工学院学报, 1986, (2)〕	(27)
硫脲溶金机理的初步探讨〔黄金, 1980, (3)〕	(35)
硫脲溶金的热力学分析〔黄金, 1982, (2)〕	(39)
贵金属硫脲体系电位——pH曲线的测定与研究〔沈阳黄金专科学校学报, 1983, (2)〕	(45)
硫脲浸出金和银的微观机理〔黄金, 1987, (2)〕	(48)
酸性硫脲溶液中金银分离的研究(I)——还原法〔西安冶金建筑学院学报, 1988, (3)〕	(54)
酸性硫脲溶液中金银分离的研究(II)——沉淀法〔西安冶金建筑学院学报, 1987, (1)〕	(61)
酸性硫脲溶液中金银分离的研究(III)——结晶法〔西安冶金建筑学院学报, 1987, (2)〕	(64)
金银硫脲络合物结晶的溶解度曲线〔西安冶金建筑学院学报, 1987, (3)〕	(70)
硫脲提金及其进展〔有色金属(选矿), 1980, (6)〕	(74)
硫脲——金银的浸出剂〔国外黄金参考, 1983, (10)〕	(79)
硫脲作为金和银的浸出剂〔国外黄金参考, 1983, (12)〕	(86)
金银与硫脲作用的化学性质〔黄金, 1982, (1)〕	(91)
用硫脲回收金〔国外黄金参考, 1985, (8)〕	(96)
硫脲浸出贵金属〔黄金, 1987, (4)〕	(99)
硫脲(FeIL)法提金过程物理化学研究〔中国金属学会首届黄金选冶学术会议论文集, 1988〕	(103)
用硫脲浸出法回收贵金属〔国外黄金参考, 1984, (7)〕	(109)
硫脲法浸取金和银的研究〔黄金, 1981, (2)〕	(116)
硫脲法提金研究〔化工冶金, 1987, (4)〕	(119)
硫脲浸出金银——技术现代化及其它应用〔国外黄金参考, 1986, (9)〕	(125)

氰化物、硫脲和氯水作为金浸出剂的比较〔国外黄金参考, 1985, (10)〕	(129)
硫脲浸出贵金属的新方法〔黄金, 1985, (3)〕	(136)
硫脲浸出活性炭吸附提金的试验研究〔沈阳黄金专科学校学报, 1983, (1)〕	(142)
酸性硫脲矿浆中金的溶解及沉淀〔黄金, 1986, (4)〕	(152)
关于用过硫酸铵和溴酸钾作氧化剂的硫脲溶金的研究〔金属再生, 1986, (6)〕	(159)
碱性硫脲溶金的研究〔黄金, 1984, (3)〕	(163)
利用硫酸—硫脲溶液从矿石中浸出金银的研究〔国外金属矿选矿, 1986, (6)〕	(166)
用硫脲从卡林型矿中提金〔国外黄金参考, 1983, (10)〕	(171)
利用酸性硫脲溶液从黄铁矿和黄铜矿精矿中浸出金〔国外黄金参考, 1985, (4)〕	(185)
采用三氯化铁、硫脲和盐水浸出法从复杂硫化矿回收金、银、铅〔有色冶炼, 1987, (9)〕	(197)
能获得成功的硫脲浸出法〔国外黄金参考, 1986, (11)〕	(203)
撒丁矿硫脲浸出试验〔国外黄金参考, 1983, (10)〕	(206)
用酸性硫脲溶液浸出金银矿石〔国外黄金参考, 1986, (6)〕	(214)
采用硫脲从含碳泥质氧化金矿中提取黄金的研究与展望〔黄金, 1980, (3)〕	(219)
酸性硫脲溶液中含砷硫化金精矿金的浸取研究〔有色冶炼, 1982, (2)〕	(227)
含砷黄铁矿中金的浸提性质〔贵金属, 1985, 6 (4)〕	(230)
硫脲法提金工业试验〔黄金, 1980, (1)〕	(234)
硫脲浸取龙水金精矿的试验〔广西冶金, 1981, (2)〕	(240)
用酸性硫脲法处理含银物料的新工艺研究〔黄金, 1985, (1)〕	(244)
硫脲浸出回收银精矿中银的研究〔成都科技大学学报, 1986, (2)〕	(249)
含银物料的硫脲浸出〔冶金科技, 1985, (1)〕	(254)
用石墨阴极从硫脲溶液中电解回收银〔国外黄金参考, 1984, (8)〕	(258)
硫脲浸出——电积一步法提金的试验研究〔黄金, 1982, (2)〕	(261)
硫脲浸出——电积一步法提金的探讨〔广西冶金, 1982, (2)〕	(266)
硫脲浸出——电积置换法提金工艺处理龙水金精矿的实践〔广西冶金, 1983, (3)〕	(275)
从“硫脲——电铅浆金泥”中提取金的研究〔广西冶金, 1983, (3)〕	(281)
硫脲金泥的水氯化〔黄金, 1983, (2)〕	(288)
硫脲金泥的炼金研究〔黄金, 1985, (2)〕	(291)
硫脲金泥焙烧再浸, 碱处理提金的工业应用〔黄金, 1987, (3)〕	(294)
用电解法从硫脲——硫酸溶液中回收金的研究〔黄金, 1987, (1)〕	(297)
用硫脲浸出、离子交换吸附法从非金属二次物料中回收金〔黄金, 1985, (6)〕	(303)

溶解度法研究金(I)与硫脲的络合物*

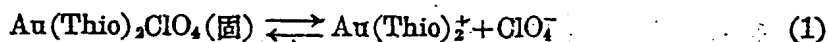
章 健 民 杨丙雨 刘传胜 徐存生

本文应用溶度法研究了硫脲提金时的 Au(I) 与硫脲的络合情况, 得知 Au(I) 与硫脲的络合物的最大配位数为 3, 即 Au(I) 在硫脲溶液中有 $\text{Au}(\text{Thio})^+$ 、 $\text{Au}(\text{Thio})_2^+$ 和 $\text{Au}(\text{Thio})_3^+$ 等络离子存在。在 25°C 时, 其稳定常数分别为 $\beta_1=3.3 \times 10^4$ 、 $\beta_2=5.8 \times 10^5$ 和 $\beta_3=1.3 \times 10^6$ 。

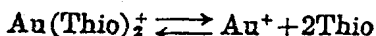
根据 18、25 和 35°C 三种温度时的试验结果, 求得 Au(I) 与配位体硫脲之间络合平衡的热力学函数 ΔF° 、 ΔS° 和 ΔH 。

采用硫脲法提取黄金的过程, 涉及到 Au(I) 与硫脲的络合物^[1]。Au⁺ 在水溶液中不稳定, 容易歧化为 Au³⁺ 和 Au; 当溶液中有硫脲存在时, 则形成 $\text{Au}(\text{Thio})_2^+$ 络离子。Au⁺ 与硫脲的络合物研究还不充分^[2], 有关水溶液中的数据似未看到。我们用溶解度法研究了这一体系, 得出一些结果。

Au(I) 硫脲络离子的高氯酸盐很稳定^[3], 25°C 时在水中的溶解度为 24.90 克/升。溶液中有如下平衡:



由于 Au⁺ 浓度较低, 可以认为只有单核络合物形成,



据溶度积原理,

$$[\text{Au}(\text{Thio})_2^+][\text{ClO}_4^-] = K_{sp} \quad (2)$$

上式中 Thio 表示硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ 。当离子强度维持恒定时 K_{sp} 为一常数。

根据络合平衡理论, 若溶液中硫脲浓度变化时, Au⁺ 与硫脲形成各级络离子 $\text{Au}(\text{Thio})_i^+$, $i=1, 2, 3 \dots n$ ^[4]。

其逐级稳定常数为:

$$K_i = \frac{[\text{Au}(\text{Thio})_i^+]}{[\text{Au}(\text{Thio})_{i-1}^+][\text{Thio}]} \quad (3)$$

积累稳定常数为:

$$\beta_i = \frac{[\text{Au}(\text{Thio})_i^+]}{[\text{Au}^+][\text{Thio}]^i} \quad (4)$$

如果溶液中离子强度维持恒定, 改变溶液中硫脲的浓度, 由于形成 Au⁺ 与硫脲的各级络离子, 则 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 在水中的溶解度发生变化。从溶解的 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 中的金浓度, 可测出 G_M ; G_M 等于各级络离子浓度之和, 即:

$$G_M = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{Thio})^+] + [\text{Au}(\text{Thio})_2^+] + \dots + [\text{Au}(\text{Thio})_3^+] \quad (5)$$

根据式(4), 式(5)可写为:

$$G_M = [\text{Au}^+] + [\text{Au}^+]\beta_1[\text{Thio}] + [\text{Au}^+]\beta_2[\text{Thio}]^2 + \dots + [\text{Au}^+]\beta_3[\text{Thio}]^3 \quad (5')$$

根据式(2)和式(4), 则

$$[\text{Au}^+]\beta_2[\text{Thio}]^2[\text{ClO}_4^-] = K_{sp} \quad \text{或} \quad [\text{Au}^+] = \frac{K_{sp}}{\beta_2[\text{Thio}]^2[\text{ClO}_4^-]}$$

代入式(5)', 得出:

$$G_M = \frac{K_{sp}}{\beta_2 [\text{Thio}]^2 [\text{ClO}_4^-]} [1 + \beta_1 (\text{Thio}) + \beta_2 (\text{Thio})^2 + \beta_3 (\text{Thio})^3 + \dots + \beta_i (\text{Thio})^i] \quad (6)$$

设 Y_i 为络合度^[3], ($i=0, 1, 2, 3, \dots$)

$$Y_0 = [1 + \beta_1 (\text{Thio}) + \beta_2 (\text{Thio})^2 + \beta_3 (\text{Thio})^3 + \dots + \beta_i (\text{Thio})^i] \quad (7)$$

则式(6)可写为:

$$G_M = \frac{K_{sp}}{\beta_2 [\text{Thio}]^2 [\text{ClO}_4^-]} \cdot Y_0 \quad (8)$$

得:

$$G_M [\text{Thio}]^2 [\text{ClO}_4^-] = \frac{K_{sp}}{\beta_2} \cdot Y_0$$

令

$$G_M [\text{Thio}]^2 [\text{ClO}_4^-] = Z_0$$

即:

$$Z_0 = G_M [\text{Thio}]^2 [\text{ClO}_4^-] = \frac{K_{sp}}{\beta_2} \cdot Y_0 \quad (9)$$

而

$$Y_1 = \frac{Y_0 - 1}{[\text{Thio}]} = \beta_1 + \beta_2 [\text{Thio}] + \beta_3 [\text{Thio}]^2 + \dots + \beta_i [\text{Thio}]^{i-1} \quad (10)$$

$\log Y_1$ 与硫脲浓度 $[\text{Thio}]$ 作图^[7], 外推至 $[\text{Thio}] = 0$

$$\lim_{[\text{Thio}] \rightarrow 0} Y_1 = \beta_1$$

采用类似方法, 求出 Y_2 和 β_2 及 Y_3 和 β_3 . 见图 1.

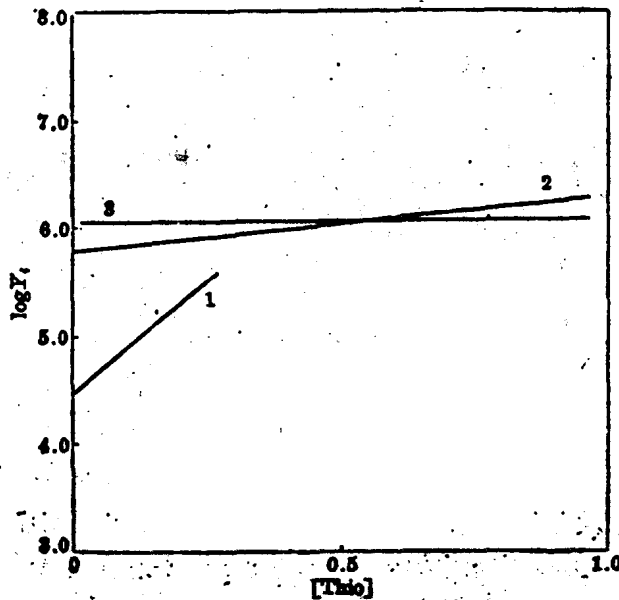


图 1 25°C 时 $\log Y_i - [\text{Thio}]$ 图

1— Y_1 ; 2— Y_2 ; 3— Y_3

当硫脲浓度变化时, $\text{Au}(\text{Thio})_3\text{ClO}_4$ 盐的溶解度也发生变化(即 Au^+ 浓度变化)则可测得 G_M 值. 因 $\text{Au}(\text{Thio})_3\text{ClO}_4$ 的溶解度甚小, 故硫脲浓度可近似地认为与加入的硫脲浓度相等. 以高氯酸和高氯酸钠维持离子强度, 则高氯酸根浓度已知, 于是, 可得到一系列各种浓度硫脲的 Z_0 值. Z_0 函数与络合度 Y_0 函数相似; Z_0 与 $[\text{Thio}]$ 作图^[3], 外推至 $[\text{Thio}] \rightarrow 0$ 时的 Z_0 值(见图 2)为:

$$\lim_{[\text{Thio}] \rightarrow 0} Z_0 = \frac{K_n}{\beta_2} = A$$

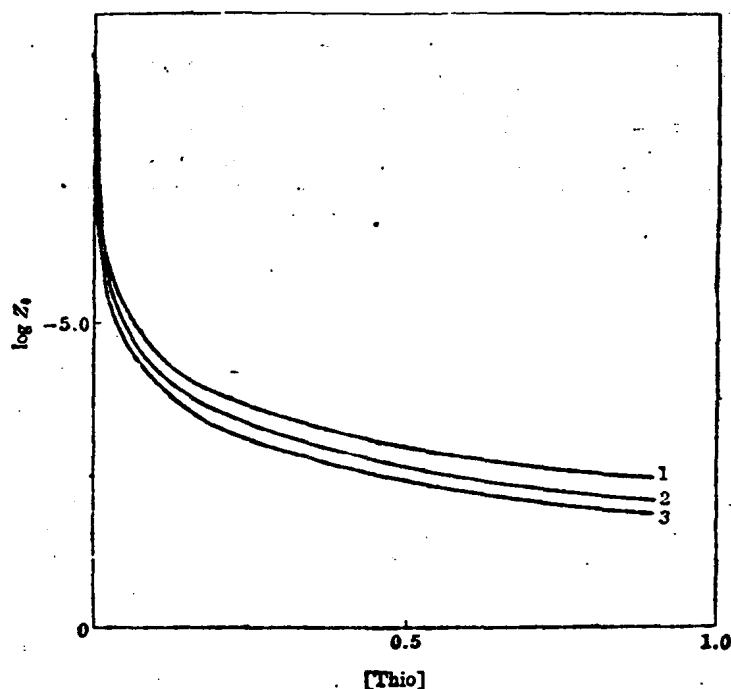


图2 $\log Z_0$ — $[\text{Thio}]$ 图

1—18°C; 2—25°C; 3—35°C

由式(9)得:

$$Z_0/A - Z_0 \times \frac{\beta_2}{K_n} = Y_0 \quad (11)$$

这样就可以得到不同浓度硫脲时的 Y_0 , $-Y_0$ 与各种浓度配位体 $[\text{Thio}]$ 作图, 可求出 Au(I) 与硫脲络合物的最大配位数 n 和各级稳定常数 $\beta_i^{(m)}$.

试验结果与讨论

试剂

黄金系纯度 99.9% 以上的光谱标样。其它试剂皆为分析纯或分析纯以上规格。 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 盐按文献[3]制得, 用容量法测定^[8,9]其中金的百分含量与理论值相符。

所有溶液用重蒸馏水配制。配制的溶液再用分析方法校验其浓度。

仪器

H 1550 型原子吸收分光光度计。

试验方法

在磨口试管中, 放入一定量的 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 盐, 其量大于溶解度。并以 $0.1N \text{HClO}_4$ 和 $0.4M \text{NaClO}_4$ 维持 $\mu=0.5$ 恒定不变。试管密封后放在恒温箱(维持 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)中, 在康

氏振荡器上连续振荡几小时。取出试管，迅速在垂熔玻璃滤器上过滤。量取一定体积的滤液，加适量王水分解硫脲^[8]，再用碘量法^[9]测定金的浓度，有时辅以原子吸收法校验之。

由测得的溶解度和平衡时间得知，在 9 小时左右即可达到溶解饱和平衡。

硫脲浓度变化对 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 溶解度影响的结果见表 1。

表 1 硫脲浓度变化对 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 溶解度的影响

18, 25 和 35°C, 0.1N HClO_4 +0.4M NaClO_4 , $\mu=0.5$

硫脲浓度 M	18°C 溶解度, 克/升		25°C 溶解度, 克/升		35°C 溶解度, 克/升	
	Au	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$	Au	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$	Au	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$
0.01	0.903	2.057	1.628	3.708	3.225	7.345
0.03	0.948	2.159	1.573	3.582	3.556	8.099
0.05	0.963	2.193	1.965	4.476	3.422	7.794
0.07	1.140	2.597	2.072	4.720	3.883	8.844
0.09	1.126	2.565	1.810	4.123	3.548	8.081
0.11	1.185	2.699	1.822	4.151	3.859	8.790
0.13	1.185	2.699	2.067	4.707	3.931	8.954
0.15	1.244	2.834	2.057	4.685	4.905	11.173
0.17	1.348	3.071	1.962	4.468	4.064	9.257
0.19	1.318	3.002	2.147	4.891	4.828	10.998
0.20	1.170	2.665	2.059	4.689	4.594	10.464
0.25	1.200	2.733	2.191	4.990	3.784	8.620
0.30	1.185	2.699	2.329	5.304	4.149	9.450
0.40	1.303	2.968	2.726	6.210	4.828	10.998
0.50	1.363	3.105	3.046	6.937	5.402	12.304
0.60	1.511	3.442	3.012	6.861	4.511	10.275
0.70	1.614	3.676	3.195	7.278	5.845	13.313
0.80	1.866	4.250	3.719	8.472	6.158	14.027
0.90	1.925	4.385	4.265	9.715	6.550	14.920

讨论

表 2 列出三种不同温度下的 β_1 、 β_2 和 β_3 值。

表 2 不同温度时的逐级积累稳定常数 β_i

β_i	温 度 (°C)		
	18	25	35
β_1	1.20×10^6	3.31×10^4	6.31×10^3
β_2	1.66×10^6	5.75×10^5	1.74×10^6
β_3	3.47×10^6	1.26×10^6	2.29×10^6

由图 3 可知，某浓度的硫脲溶液中 $\text{Au}(\text{I})$ 的存在状态。

Овсеян 等人^[11]的试验只定性地找到 $\text{Au}(\text{I})$ 与硫脲 1:2 的络离子，这是由于试验时的硫脲浓度颇低，未发现配位数为三的络离子 $\text{Au}(\text{Thio})_3^+$ 。Picard 等^[10]曾研究 $\text{Au}(\text{I})$ 与硫脲在熔融的氯化乙铵中的络合情况，得出配位数为两 $\text{Au}(\text{Thio})_2^+$ 的络合物，并测得其 $\beta_2 = 5.6 \times 10^5$ ，此数值与我们的试验结果相近。

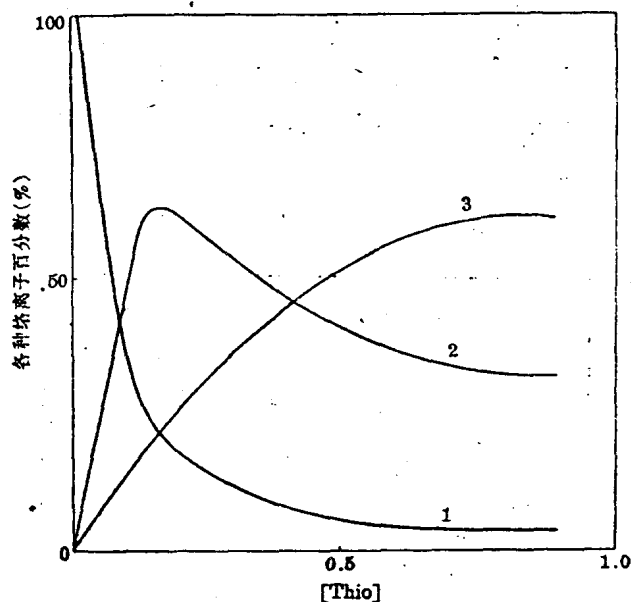


图3 25°C时各种络合物含量对硫脲浓度变化图

1— $\text{Au}(\text{Thio})^+$; 2— $\text{Au}(\text{Thio})_2^+$; 3— $\text{Au}(\text{Thio})_3^+$

根据徐光宪的吸附理论^[5], 得图4.

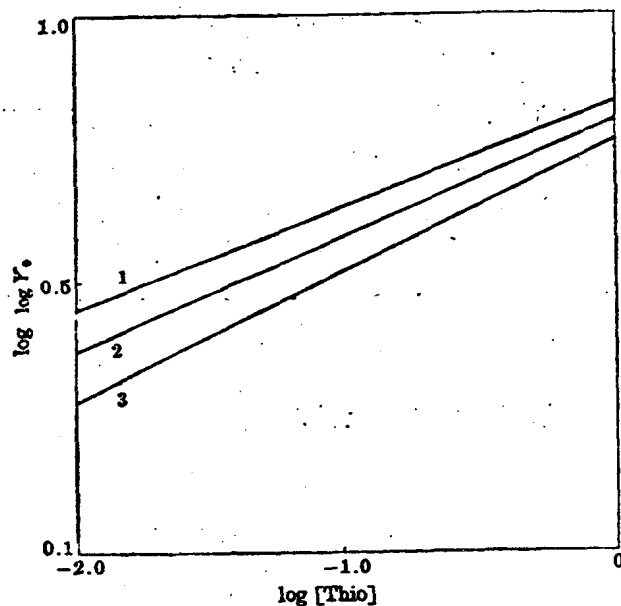


图4 $\log \log Y_0$ 对配位体硫脲浓度的对数图

1—35°C; 2—25°C; 3—18°C

由图4得出, 在 $\text{Au}(\text{I})$ 水溶液与硫脲络合物体系中, 有下列关系: $\log Y_0 = 6.3(L)^{0.2}$, 25°C, $\mu = 0.5(0.1N \text{ HClO}_4 + 0.4M \text{ NaClO}_4)$.

由试验结果可以看出, 硫脲提金时, 溶液中金的浓度随温度的升高而增高. 如 18°C 时, 最大浓度约为 2 克/升; 25°C 时约为 4 克/升; 35°C 时则约为 6 克/升. 以溶解度的对

数与 $\frac{1}{T}$ 作图, 可求出 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 饱和时的溶解热焓, $\Delta H = 4.6$ 卡/克分子, 表明为吸热反应。

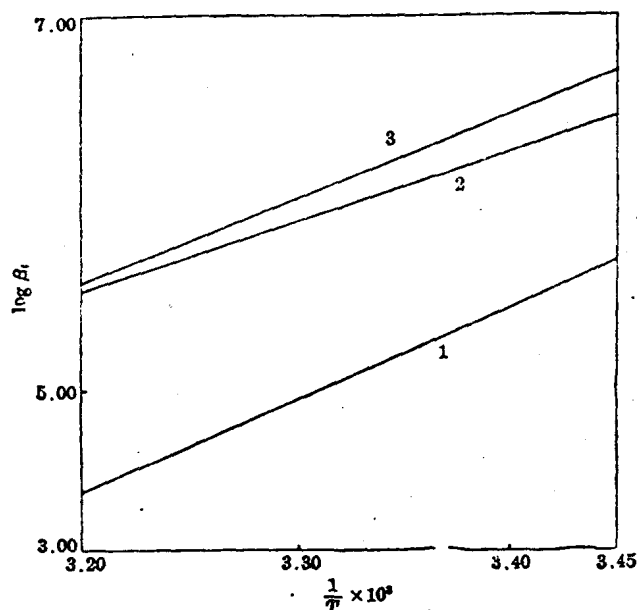


图5 $\log \beta_i$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图

1— $\text{Au}(\text{Thio})$; 2— $\text{Au}(\text{Thio})_2$; 3— $\text{Au}(\text{Thio})^+$

根据化学热力学原理^[10], 不同温度的化学平衡常数, 可从图5的直线斜率求出 ΔH 。另外, $\Delta F^\circ = -2.303RT \log \beta_i$ 。已知 ΔF° 和 ΔH ($\approx \Delta H^\circ$), 可求出 ΔS° 。在 25°C 时, 第一级络合反应: $\Delta F_1^\circ = -6170$ 卡/克分子, ΔH_1 ($\approx \Delta H_1^\circ$) = -30.4 卡/克分子, $\Delta S_1^\circ = 20.6$ 卡/度·克分子; 第二级: $\Delta F_2^\circ = -7820$, ΔH_2 ($\approx \Delta H_2^\circ$) = -22.9 , $\Delta S_2^\circ = 26.1$; 第三级: $\Delta F_3^\circ = -8290$, ΔH_3 ($\approx \Delta H_3^\circ$) = -30.4 , $\Delta S_3^\circ = 27$ 。由于 ΔF° 为负值和 ΔS° 为正值, 说明形成络离子的过程是自发的。

参 考 文 献

- [1] T. Groenewald, *J. South Afr. Inst. of Mining and Metal* 77, 217 (1977).
- [2] (a) Е. Н. Овсепян, В. М. Тараан, Г. Н. Шапошников, *Арм. Хим. Жур.* 19, 412 (1966); (b) А. Ф. Панченко, И. А. Карковский, Л. А. Шамис, О. Д. Хмельницкая, *Изв. АН СССР Метал.* 32, (1975).
- [3] В. П. Казаков, А. И. Лапшин, В. И. Пещевцкий, *ЖНХ* 9, 1299 (1964).
- [4] (a) 严志弦, 《络合物化学》, 北京, 人民教育出版社, 1962; (b) F. J. C. Rossotti, H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", New York, McGraw-Hill, 1961.
- [5] 徐光宪, *化学学报* 27, 93 (1961).
- [6] 徐光宪, 高宏成, *北京大学学报* 64 (1964).
- [7] 蒋洪折, 徐光宪, *化学学报* 23, 196 (1957).
- [8] T. Groenewald, B. M. Jones, *Anal. Chem.* 43, 1689 (1971).
- [9] А. И. Бусев, В. М. Иванов, "Аналитическая Химия Золота", Москва, Наука, 1973.
- [10] G. Picard, J. Vedel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2557 (1969).
- [11] 黄子卿, 《物理化学》, 北京, 高等教育出版社, 1956.

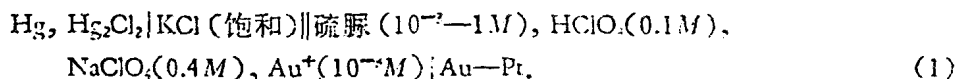
电势法研究金(I)与硫脲的络合作用

章健民 张继先 杨丙雨 刘传胜 徐存生

Казаков^[1]、Овсеян^[2] 和 Панченко 等人^[3]都曾用电势法研究过 Au(I) 与硫脲的络合作用,他们或者假定 Au(I) 与硫脲形成 1:2 的络离子;或者只是定性地研究了金(I)与硫脲的络合作用。

我们应用电势法重新研究了此体系。并提出一种改进的处理方法,测定络合物的最大配位数和逐级稳定常数。

如构成下列电池:



测得当溶液中硫脲浓度为 (L_1) 时,此电池的电势(于 25℃ 时) E_1 等于

$$E_1 = E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log [\text{Au}^+]_1 - E_{\text{饱和甘汞}} \quad (2)$$

于是再逐渐改变硫脲 (Thio) 浓度,此电池的电势,因硫脲浓度 (L_2) 的变化而变化:

$$E_2 = E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log [\text{Au}^+]_2 - E_{\text{饱和甘汞}} \quad (3)$$

如溶液中 Au(I) 离子总浓度为 T_M ,且溶液中 Au(I) 浓度很稀,只有单核络合物存在,则

$$T_M = [\text{Au}^+] \sum_{i=0}^n \beta_i [\text{Thio}]^i = [\text{Au}^+] \cdot Y_0 \quad (4)$$

那么,当硫脲浓度为 L_1 和 L_2 时,电池的电势分别为 E_1 和 E_2 ,就有:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log [\text{Au}^+]_1 - E_{\text{饱和甘汞}} \\ &= E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log \frac{T_M}{Y_0} - E_{\text{饱和甘汞}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log [\text{Au}^+]_2 - E_{\text{饱和甘汞}} \\ &= E_{\text{Au/Au(I)}}^0 + 0.05915 \log \frac{T_M}{Y_0} - E_{\text{饱和甘汞}} \end{aligned} \quad (6)$$

(5)式减(6)式:

$$E = E_1 - E_2 = 0.05915 \log \frac{Y_0}{Y_0} \quad (7)$$

溶液中硫脲浓度不断变化,则有不同的电势 (E 或 ΔE), 即是

$$E = 0.05915 \log \frac{1}{Y_0} [1 + \beta_1 (\text{Thio}) + \beta_2 (\text{Thio})^2 + \dots + \beta_i (\text{Thio})^i] \quad (8)$$

并令 $\frac{E}{0.05915} = \log Z_0$, 则有

$$\begin{aligned} \log Z_0 - \log \frac{1}{Y_0} &= \log Y_0 = \log [1 + \beta_1 (\text{Thio}) + \beta_2 (\text{Thio})^2 + \dots \\ &+ \beta_i (\text{Thio})^i] = \log \sum_{i=0}^n \beta_i (\text{Thio})^i \end{aligned} \quad (9)$$

用外推法^[4]可求出 (Thio) $\rightarrow 0$ 时的 $\log z_0$.

有了 Y_0 , 再用外推法^[4], 可求出 Au(I) 与硫脲络合时的最大配位数和逐级稳定常数 (β_i).

结果与讨论

试剂 所有试剂为分析纯或分析纯以上的试剂, 溶液用重蒸馏水配制. 所用溶液皆经分析校正. $\text{Au(Thio)}_2\text{ClO}_4$ 系用 99.9% 以上的光谱纯黄金标样溶于王水, 按文献 [1] 制备.

仪器 电位差计为 YПЛ-60-2 型, 可读至 0.001 毫伏. 检流计为国产 AC9/2 型直流复射式检流计, 分度值为 8.2×10^{-10} 安/毫米. 电池电势在维持为 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中进行测量.

硫脲浓度变化对电池电势的影响 在分段式电解池中^[4]构成 (1) 式电池, 金电极系按文献 [1] 制备. 溶解精确称重的 $\text{Au(Thio)}_2\text{ClO}_4$, 制成 $10^{-3}M$ 溶液, 使溶液 HClO_4 为 $0.1M$ 、 NaClO_4 为 $0.4M$, $\mu = 0.5$. 当硫脲浓度变化时, 25°C 时电池的电动势发生变化, 列于表 1 的第二行. 第五行为 Z_0 函数, 第六行为 Y_0 函数. 用对数外推法^[4]求出 $\beta_1 = 1.0 \times 10^4$ 、 $\beta_2 = 5.2 \times 10^4$ 和

表 1 金 (I) 与硫脲络合时电势的变化

硫脲浓度 (克分子/升)	电势 (相对于饱和甘汞电极) (毫伏)	电势 (相对于氢电极) (毫伏)	电势差 (毫伏)	Z_0	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3
2.000×10^{-3}	414.40	172.9	0					
2.428×10^{-2}	127.60	-113.9	286.6	7.063×10^4	2.624×10^2	1.076×10^4		
4.038×10^{-2}	113.50	-128.0	300.9	1.222×10^5	4.539×10^2	1.112×10^4	1.854×10^4	
6.058×10^{-2}	100.50	-141.0	313.9	2.028×10^5	7.534×10^2	1.242×10^4	3.404×10^4	
6.096×10^{-2}	91.30	-150.2	323.1	2.897×10^5	1.076×10^3	1.327×10^4	3.459×10^4	
1.113×10^{-1}	74.30	-167.2	340.1	5.623×10^5	2.089×10^3	1.879×10^4	7.430×10^4	
1.416×10^{-1}	68.00	-173.5	346.4	7.178×10^5	2.667×10^3	1.884×10^4	5.902×10^4	
1.920×10^{-1}	55.00	-186.5	359.4	1.191×10^6	4.426×10^3	2.307×10^4	6.486×10^4	
2.425×10^{-1}	43.00	-198.5	371.4	1.901×10^6	7.063×10^3	2.911×10^4	7.691×10^4	1.007×10^5
2.930×10^{-1}	34.60	-206.9	379.8	2.636×10^6	9.795×10^3	3.342×10^4	7.834×10^4	0.883×10^5
3.940×10^{-1}	19.80	-221.7	394.6	4.688×10^6	1.742×10^4	4.426×10^4	8.570×10^4	0.843×10^5
4.950×10^{-1}	6.10	-235.4	408.3	7.998×10^6	2.972×10^4	5.998×10^4	1.000×10^5	0.950×10^5
5.960×10^{-1}	-4.50	-246.0	418.9	1.208×10^7	4.487×10^4	7.534×10^4	1.086×10^5	0.942×10^5
6.970×10^{-1}	-10.60	-255.1	428.0	1.722×10^7	6.397×10^4	9.162×10^4	1.164×10^5	0.916×10^5
7.980×10^{-1}	-23.87	-265.4	438.3	2.570×10^7	9.550×10^4	1.197×10^5	1.400×10^5	1.094×10^5
9.580×10^{-1}	-41.00	-282.5	455.4	5.000×10^7	1.972×10^5	1.941×10^5	1.919×10^5	1.450×10^5

$\beta_3 = 1.0 \times 10^5$. 所得数值与溶度法的数据基本一致. 由于两种方法的差异和电势法使用了饱和 KCl 盐桥, 二套数据所得的 β_i 有些差别, 是可以理解的.

讨论 Казаков 等人^[2-3]未能定量地研究 Au(I) 与硫脲的络合作用. 我们从实验得出 Au(I) 与硫脲络合时, 最大配位数为三, 并求得逐级积累稳定常数.

图 1 为 $\log \log Z_0$ 与配位体硫脲 (Thio) 浓度的对数对绘图, 为一直线^[5]. 并且,

$$\log Z_0 = 7.5(L)^{0.12} \quad (10)$$

表 1 第三行列出 Au—Au(I) 电极电位 (以氢为标准), 说明电极电位随硫脲浓度的增加而从正变为负. 当溶液中硫脲浓度高于 $2 \times 10^{-2}M$ 时, 电极反应过程是自发的 (相对于氢), 这

就使硫脲提金有了必要条件。当有氧化剂(如 H_2O_2 、 Fe^{3+} 等)存在,则构成一自发的原电池,进行氧化还原反应,为金属状态的金(Au)的溶解创造了条件。

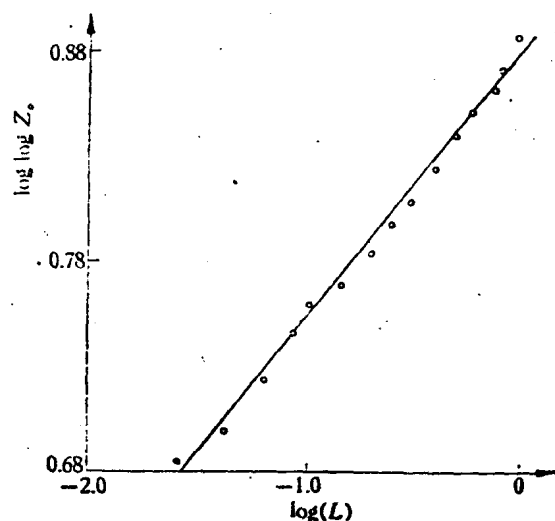


图1 $\log \log Z_0$ 与 $\log(L)$ 对划图

参 考 文 献

- [1] Казаков В. П. и др., Жур. неорганич. хим., 9 (1964), 1299.
- [2] Овсепян Е. Н. и др., Арм. Хим. Жур., 19 (1966), 6: 412.
- [3] Панченко А. Ф. и др., Изв. АН СССР Мет., 1975, 6: 32—37.
- [4] 徐光宪等, 化学学报, 23 (1957), 196.
- [5] 徐光宪, 化学学报, 27(1961), 93.

金(I)硫脲络盐的红外吸收光谱

章健民 史晓波 邬文斌 杨文泰

陈佩芳 丁朝贵 韩秀珍

山口[1]、Дремяцкая[2]和Dash 等人[3]曾对金属硫脲络盐的红外光谱作过研究。至今,有关金(I)硫脲络盐的红外光谱资料,报道甚少[4, 5]。

本文的目的是阐明金(I)硫脲络盐中金原子与硫脲的硫,还是氮进行成键。

实验部份 我们根据文献[6, 7]合成了下列三种金(I)硫脲络盐: $[\text{Au}(\text{Thio})_2]_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{NO}_3$ 和 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 。

另外,我们采用离子交换反应合成了二种含金络盐,分别为 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{SCN}$ 和苦味酸二硫脲合金(I) $[\text{Au}(\text{Thio})_2\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$ 。合成的方法与前人稍有不同[8, 9]。按文献[6]先制备 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$,再用 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_4$ 与 NaSCN 或苦味酸反应,在水浴上浓缩,得结晶,经元素分析。 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{SCN}$ 的理论值, C 8.84%, S 23.6% 和 Au 48.4%; 实验值 C 8.78%, S 22.2% 和 Au 52.2%。 $\text{Au}(\text{Thio})_2\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ 的理论值, C 16.6%, S 11.1% 和 Au 34.1%, 实验值 C 16.5%, S 13.6% 和 Au 36.1%。

金的测定系采用原子分光光度法, 碳和硫的含量系用 Leco CS-46 碳硫同时测定仪测定。

样品按常规方法制成 KBr 压片, 金(I)络盐的含量约为 1%。

红外谱图系用 IR-450 光栅红外分光光度计记录。

结果与讨论 图1为硫脲的红外谱图[10]。

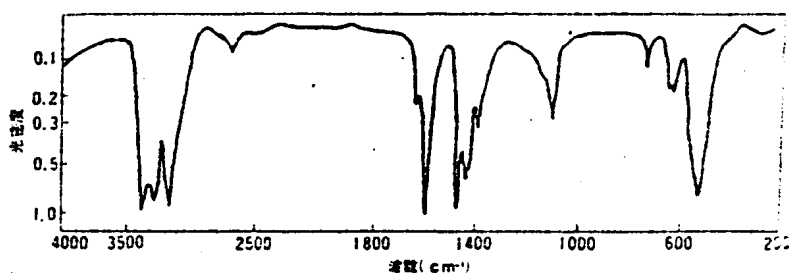


图1 硫脲红外图

表1列出五种金(I)硫脲络盐的红外光谱吸收峰。

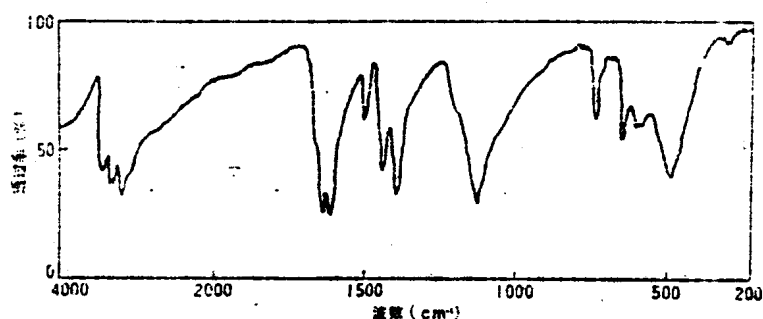
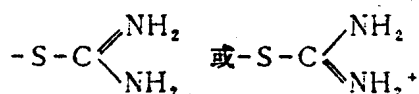


图2 $[\text{Au}(\text{Thio})_2]_2\text{SO}_4$ 红外吸收图

图2绘出 $[\text{Au}(\text{Thio})_2]_2\text{SO}_4$ 的红外光谱图。

山口等人[11]对硫脲的红外光谱吸收峰作过计算,认为在 1470cm^{-1} 处有N-C-N伸缩振动,当硫脲与金属之间形成M-S键,硫脲的形式增加时,由于C=N双键成分增



加,则吸收峰向波数高的方向移动。

山口使用的红外光谱仪是棱镜型的, Sadtler[10]红外光谱图谱手册上的是光栅光谱,此吸收峰为 1465cm^{-1} ,稍有不同。

Swaminathan和Irving[11]认为波数为 730cm^{-1} 的吸收峰,属于硫脲分子中C=S伸缩振动;当形成M-S键时,C-S单键成分增加,则吸收峰向波数低的方向移动。

由实验的五种Au(I)硫脲络盐红外吸收光谱可以看出,他们分别在波数约为 1450 和 710cm^{-1} 处都有吸收峰,说明Au(I)与硫脲络合时,Au(I)与硫脲分子的硫原子成键,C=S双键成分降低,单键成分增加,因而吸收峰由 730cm^{-1} 变为 710cm^{-1} ;相应地C-N键变为C=N,单键成分降低,双键成分增加,吸收峰向波数较高的方向移动, 1470cm^{-1} 变为 1490cm^{-1} 。

表 1

金 (I) 硫脲络盐红外吸收, 波数 (cm^{-1})

$[\text{Au}(\text{Thio})_2]_2\text{SO}_4$	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{NO}_3$	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{ClO}_3$	$\text{Au}(\text{Thio})_2\text{SCN}$	$\text{Au}(\text{Thio})_2$ $[\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_3$
3370(s)	3370(w)	3370(s)	3370(s)	3320(st)
3270(sh)	3270(sh)	3260(sh)	3270(sh)	3200(s)
3190(s)				
3150(st)	3150(sh)	3150(sh)	3150(st)	3050(s)
2650(w)	2720(w)		2620(w)	
			2200(st)	
	1765(w)			
	1687(m)			
1627(st)	1630(st)	1627(s)	1627(st)	1637(st)
1610(st)	1620(st)	1610(st)	1600(st)	1610(st)
1490(st)	1494(s)	1490(s)	1490(s)	1500(st)
1434(st)	1432(m)	1433(s)		1422(s)
1387(st)	1385(st)	1390(st)	1387(st)	1400(s)
	1310(s)			
	1205(s)			1157(st)
1107(st)	1100(s)			1123(s)
	1045(st)	1085(w)	1080(w)	1082(s)
	820(st)	1003(w)		
710(st)	720(sh)	710(st)	712(st)	712(st)
617(st)	643(w)		610(w)	610(s)
560(sh)	596(s)	585(w)	580(w)	
	480(st)	490(w)		
467(s)		467(st)	470(s)	470(st)
277(m)	280(s)	277(m)	266(m)	282(s)

注: st—强, s—明显, m—中等, w—弱, sh—肩

五种硫脲Au(I)络盐皆出现属于 $\nu(\text{AuS})$ 的 280cm^{-1} 的吸收^[5]。

SO_4^{2-} 属于正四面体Td点群,四种正则振动中只有 ν_3 和 ν_4 为红外活性。 ν_3 的波数约在 1094 和 1167cm^{-1} 间, ν_4 在 $609\sim 672\text{cm}^{-1}$ ^[12]。在Au(I)硫脲的硫酸盐红外图中,这两个波数范围内都有吸收谱线。

NO_3^- 属于平面 D_{3h} 点群,正则振动 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 为红外活性^[13],分别出现在 820 、 1765 和 720cm^{-1} 。

ClO_3^- 为梭锥 C_{3v} 点群, ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 既为拉曼活性,又为红外活性^[14],在金(I)硫脲的氯酸盐红外吸收中,只有 ν_3 和 ν_4 ,分别为 1003 和 490cm^{-1} 。

NCS^- 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动在 2000 , $\text{C}-\text{S}$ 在 712 , $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$ 的弯曲振动在 470cm^{-1} ^[15]。

在金(I)硫脲的苦味酸盐中,苦味酸根的苯核骨架振动(呼吸振动),有三个吸收峰, $1575\sim 1625$, $1585\sim 1650$ 和 $1475\sim 1525\text{cm}^{-1}$ ^[16],络盐中只出现后二个吸收峰。

由以上可知,Au(I)和硫脲形成络合物时,是通过Au(I)与硫成键,而不是与氮成键。另外,有游离的 NH_2 吸收峰 $1630\sim 1620\text{cm}^{-1}$,说明金(I)硫脲络盐中 NH_2 未形成氢键。

参 考 文 献

- [1] A. Yamaguchi, et al., J. Amer. Chem. Soc., 80, 527(1958).
- [2] Л.Д.Дремякая, и др., Ж.Физ.Хим., 43, 850(1969).
- [3] K.C.Dash, et al., J. Indian Chem. Soc., 44, 246(1967).
- [4] В.М.Кузьминных, и др., Вузов., Цветная Металлургия, (4), 83(1975).
- [5] G. Marcotrigino, et al., Inorg. Nucl. Chem. Letter, 8, 399(1972).
- [6] В.П.Казаков, и др., Ж.Неорганич.Хим., 9, 1299(1964).
- [7] (a) Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, Julius Springer, Berlin, 1921, 3, S.187.
(b) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1954, 62, S.683.
- [8] W.L.G. Gent, et al., J. Chem. Soc., 1949, 1835.
- [9] 同7(a)
- [10] The Sadtler Standard Spectra, Standard infrared grating Spectra 8315K.
- [11] K. Swaminathan and M.N. H. Irving, J. Inorg. and Nuclear Chem., 26, 1291(1964).
- [12] Kazuo, Nakamoto, Infrared spectra of inorganic and Coordination compounds, John Wiley and Sons., Inc., P103, 1963.
- [13] ibid., P90.
- [14] ibid., P84.
- [15] ibid., P173.
- [16] 洪山海,“光谱解析法在有机化学中的应用”,20页,科学出版社,1980.