

سنجش طلا بطریقه میکر و آنالیز - تهیه و ساختمان اوراتهای فلزات

نوشته‌ی

عسگر هورفر

استادیار دانشکده فنی

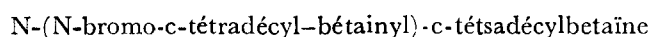
مطالعات ذیل توسط اینجانب در آزمایشگاه تحقیقات شیمی فیزیک مدرسه مهندسی شیمی پاریس انجام گرفته است.

مقدمه :

در این مقاله ابتدا اندازه‌گیری کمی طلا بطریقه میکروآنالیز و سپس روش کلی طرز تهیه اوراتهای فلزات را خواهیم دید. طرق اندازه‌گیری مقدار طلا بطریقه وزنی بسیار محدود است. برای اولین بار اندازه‌گیری کمی طلا بحالت فلز از محلولهای آن بکمک یک احیاء کننده مانند گلوکز انجام گرفت. در این روش بیشتر فلزات قیمتی همراه طلا نیز احیاء شده و اندازه‌گیری مقادیر بی‌نهایت کم طلا دقت چندانی نداشت.

استفاده از معرف‌های آلی برای اولین بار توسط دانشمند فرانسوی C. Duval انجام گرفت مثلاً با تیوفن Thiophene تولید رسوب سفید C_7H_6SAu میشود که بین ۱۵۷-۱۸۷ درجه سانتی‌گراد تجزیه شده ولی دارای فاکتور آنالیتیک $F_{Au} = \frac{Au}{C_7H_6SAu} = 0.634$ قابل ملاحظه‌ایست.

روش دیگر رسوب دادن طلا از محلول اسید کلریدریک یا اسید برمیدریک بصورت ترکیب با ملح سدیم :



است. این ترکیب با وجودیکه دارای فاکتور آنالیتیک رضایت‌بخشی است (۱۸۰.۱ و ۲۲۱.۴) ولی یونهای مزاحم آن بعلت نوع معرف بیشمار میباشد.

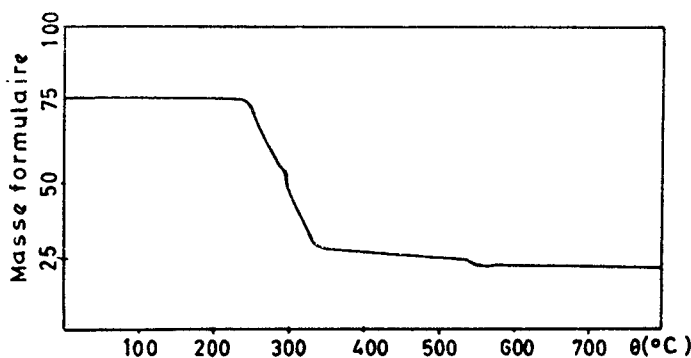
بطور کلی در طرقی که در بالا ذکر شد ویا آنچه برای اندازه‌گیری طلا در منابع علمی ثبت شده‌است یک یا چند نقص بشرح زیر وجود دارد :

آزمایش روی مقداری بیش از یک میلی‌گرم طلا انجام میگردد و فاکتور آنالیتیک که نقش مهمی

در مقدار اشتباه دارد نسبتاً بزرگ است و معرفه‌های مورد لزوم اغلب تجارتنی نبوده و بالاخره Fidélité و یا L'ecart-type که نماینده صحت و قابلیت تکرار روش است تا کنون در هیچ روشی ذکر نشده است.

در طریقه‌ایکه ذیلاً شرح داده خواهد شد با استفاده از Tétraphenylarsonium Chlorure رسوب بدست آمده حداقل تا ۰.۰۲ درجه پایدار و دارای فاکتور آنالیتیک ۰.۲۷۳ بوده و در اسیدها و بازها نامحلول ولی در حلال‌های آلی مثل استن و کلروفرم بخوبی حل میشود.

روش اندازه‌گیری - در محیط اسیدی محلول طلا با معرف آلی نامبرده در بالا تولید رسوب زرد رنگ اوری کلرورتترافنیل‌ارسنیک مینماید که میتوان آنرا پس از شستشو با اسید در حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بمدت ۳-۱۰ دقیقه خشک و توزین نمود ترکیب فوق در اثر ترمولیز با دستگاه ترموگراویمتری تا حدود ۰.۰۲ درجه سانتی‌گراد خطی است مستقیم که دلیل بر عدم تجزیه جسم بوده و فرمول آن $(C_6H_5)_4As-AuCl_4$ میباشد با فاکتور آنالیتیک $\frac{Au}{\text{کمپلس}} = 0.27$ (شکل ۱).



شکل ۱- دیاگرام ترمولیزاوری کلرور تترافنیل‌ارسنیک

Fidélité یا روش قابلیت تکرار روش تجزیه برای مقادیر ۴ ۱۰۰ ۰.۲۰ ۰.۱۰ میلی‌گرم طلا اندازه گرفته و L'ecart-type یا خطای روش تجزیه آنها بترتیب ۰.۴۲٪ ۰.۶۳٪ ۰.۶۶٪ ۰.۶۲٪ ۱۰۴ = ۵ میباشد و نشان میدهد که برای مقادیر بی‌نهایت کم طلا نیز آزمایش نسبتاً دقیق است.

تعداد معرفه‌های مورد لزوم در این روش محدود بوده لذا ایونهای مزاحم نیز بهمان نسبت کم است از طرفی ایونهای مزاحم مثل احیاء کننده یا فلزاتی که کلرور آنها نامحلول است بعلت وجود اسید غلیظ یا تیزاب در تهیه محلول اولیه طلا عملاً وجود ندارد. پس باید فقط ایونهای مزاحم که با یون $(C_6H_5)_4As^+$ رسوب میکنند در نظر گرفت که مهمترین آنها عبارتند از:

یدورها - پیکرماتها - ترکیبات XO_4^- مانند Re و Mn و I و Cl = X فلزات Sn^{+4} و Cd^{+2} و Zn^{+2} و Hg^{+2} و فلزات قیمتی و فلزات Co^{+2} و Zn^{+2} در حضور تیوسیاناتها - As^{+3} و Si^{+4} و Ge^{+4} و Mo^{+6} .

اثر ایونهای مزاحم مثل I^- و XO_4^- با سانی بکمک تیزاب از بین میرود. کافی است محلول را بعداً

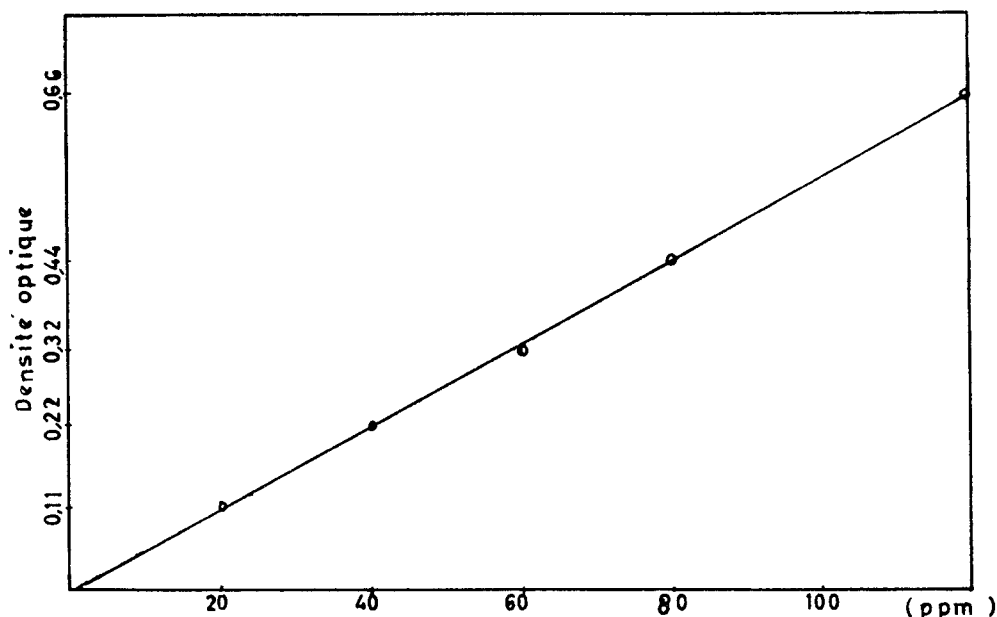
تبخیر نمود تا اسیدها حتی الامکان حذف شود. فلزات قیمتی با استخراج اترایزوپروپیل در محیط HBr حذف میگردند.

ایونهای کادمیوم - جیوه - روی و قلع که در حضور آنها جواب چند برابر درمیآید بدین طریق انجام میگیرد که برای کادمیوم جیوه - روی - آزمایش در محیط اسید کلریدریک 6N یا بیشتر و برای قلع در محیط اسید نیتریک 6N به بالا و در حرارت انجام میگیرد. تجربه نشان میدهد که با شستن تدریجی رسوب با اسید داغ اثر ایونهای مزاحم بکلی حذف میگردند. جدول ذیل آزمایش را در حضور مقدار زیادی ایونهای مزاحم و کاتیونهای دیگر نشان میدهد. (جدول ۲)

اندازه گیری طلا با اسپکتروفتومتر جذبی Spectrophotometre d'Absorption

در منابع علمی نمیتوان روش اندازه گیری اسپکتروفتومتری برای طلا پیدا نموده که از قانون Beer پیروی کند.

اندازه گیری طلا، بکمک اسپکتروفتومتر با استفاده از ترکیب اوری کلرورتترانفیل ارسنیک بدین طریق انجام میگیرد که آنرا باید در یکی از حلالهای آلی حل نمود و بعد منحنی مربوط به طیف (اسپکتر) آنرا رسم نمود. اگر آزمایش با الکل اتیلیک 90% درجه انجام گیرد منحنی طیف جذبی بدست آمده حداقل تا 160 p.p.m یک خط مستقیم است هر چند که از مبداء عبور نکرده ویا همیشه از فاصله 1 p.p.m مبداء میگذرد (شکل ۲).



شکل ۲- منحنی طیف جذبی اوری کلرورتترانفیل ارسنیک

طول موج ماکزیمم مقدار جذب قبل از $22\text{ m}\mu$ قرار دارد. باید متذکر شد که آزمایش باید در محلول کاملاً تازه تهیه شده انجام گیرد زیرا پس از ۲ ساعت منحنی بعلت رسوب Au فلزی تغییر شکل خواهد داد.

اوراتھا

محلول اورات پتاسیم خالص با محلول کلرور یا پرکلرات یک فلز کہ در آن ملح ، مقدار فلز کمتر از مقدار محاسبه شده باشد (Substoichiometrique) تولید اورات فلز مربوطه را میکنند. آنرا با کمی آب و آستن شسته و در دسیکاتور تحت خلاء نگهداری میکنند.

طرز تهیه اورات پتاسیم خالص :

محلول اورات پتاسیم خالص از فعل و انفعال اسید اوریک $[Au(OH)_4]H$ یا $Au(OH)_3 \cdot H_2O$ و محلول پتاسی $1N$ بمقدار Substoichiometrique کہ بعد از ۲ ساعت حرارت در بالن در غیاب CO_2 بدست میآید. محلول اورات پتاسیم خالص زرد کم رنگ بوده و دارای $pH = 9-11$ است. برای اطمینان از عدم وجود KOH اضافی بمحلول صاف شده مقدار ۲-۱ قطره $1N HCl$ افزوده و در بالن حرارت داده و رسوب اسید اوریک تولید شده را صاف مینمایند. این محلول بهرور در اثر ماندن تجزیه شده و تولید رسوب سیاه اکسید طلا میکند. اوراتھا را میتوان بسه دسته تقسیم نمود :

دسته اول اوراتھا فلزات قلیائی کہ بصورت محلول بوده و بدست آوردن آنها بصورت کریستال یا بلور امکان ندارد. میتوان با افزودن مقدار متناهی استن آنها را رسوب داد. در اینصورت مقدار زیادی املاح موجود نیز همراه با اورات رسوب خواهد داد. رسوب بدست آمده بیشکل یا آمورف بوده و بوسیله RX (اشعه X) چیزی نشان نمیدهد. باید متذکر شد اورات آمونیوم و کلیه اوراتھا کہ دارای ملح آمونیوم در خود هستند قابل انفجار بوده و بسیار خطرناک میباشدند. لذا از بکار بردن ملح آمونیوم در تهیه اوراتھا باید اجتناب نمود.

دسته دوم اوراتھای نیمه محلول مانند اوراتھای فلزات قلیائی خاکی و منیزیم نسبتاً ساده بصورت کریستال یا بلوری بدست میآیند. برای ایندسته نیز باید مقداری استن افزود تا حلالیت آنها را تقلیل داد شستشوی رسوب با مقدار بسیار کمی آب و سپس استن انجام میگردد و باید تحت خلاء نگهداری شود. دسته سوم اوراتھای نامحلول مثل Fe و Co و Ni کہ آمورف بوده و با RX بهیچوجه چیزی دیده نمیشود. در تهیه اوراتھای آهن و آلومینیوم نیکل و کبالت و منیزیم باید مقداری ملح سدیم تارتارات افزود تا از ایجاد رسوب هیدرواکسید فلزات اجتناب نمود.

اوراتھای قلیائی خاکی اغلب سفید کرم ولی سایر اوراتھا رنگین هستند. رنگ آنها روشن و خوش-رنگ بوده کہ اغلب پس از چند روز حتی تحت خلاء تیره و یا خاکستری میگرددند. با روش مشروح در فوق اوراتھای جدول زیر تهیه و فرمول آنها ثابت شده است : در تهیه اوراتھا باید مقدار کاتیون یا ملح اضافه شده نسبت به مقدار طلا یا اسید اوریک کمتر از مقدار محاسبه شده با (Substoichiometrique) باشد. رسوب گیری و صاف نمودن حتی الامکان بسرعت انجام گیرد تا از جذب CO_2 اجتناب نموده و pH باید رعایت شود تا از ایجاد هیدرواکسید فلزات (در pH بالا) و یا هیدرواکسید طلا (در pH پائین) جلوگیری نمود. معمولاً اورات بدست آمده در بعضی موارد هیدرواکسید فلز همراه دارد. (جدول ۱)

فرمول بدست آمده برای اورات‌های مختلف

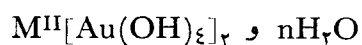
فرمول اورات‌ها	طلا فلز	%. Au	فلز %. %	رنگ
Ba $[Au(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ وزن ملکولی PM=686,4	۱/۷	محاسبه ۵۷/۴ بدست آمده ۵۷/۴	۲۰ ۲۳/۲	سفید کرم
Sr $[Au(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ PM=636,67	۱/۷۱	محاسبه ۶۱/۸۳ بدست آمده ۶۰	۱۳/۷ ۱۵/۵	سفید کرم
Ca $[Au(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ PM=607,12	۱/۶۵	محاسبه ۶۴/۹ بدست آمده ۶۳/۷	۹/۱ ۸/۱	سفید کرم
BiO $[Au(OH)_4]$ PM=490,52	۱/۱	محاسبه ۴۰/۲ بدست آمده ۴۲/۵	۴۲/۶ ۴۲/۳	قرمز نارنجی
Hg $[Au(OH)_4]_2$ PM=466,13	۲	محاسبه ۵۴ بدست آمده ۵۴/۵	۲۷/۴ ۲۷	زرد مایل به سبز
Cu $[Lu(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ PM=630,58	۲	محاسبه ۶۲/۶ بدست آمده ۶۲/۳	۱۰/۱ ۱۰	سبز تیره
Mg $[Au(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ PM=591,32	۲	محاسبه ۶۶/۶ بدست آمده ۶۶/۹	۴/۱۲ ۴/۳۲	سفید کمی زرد
Co $[Au(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ PM=625,98	۱/۹۶	محاسبه ۶۳/۱ بدست آمده ۶۲/۹	۹/۴۱ ۹/۷	قهوه‌ای
Ni $[Au(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$ PM=625,75	۲	محاسبه ۶۱/۲ بدست آمده ۶۳/۴	۹/۱۳ ۹/۰	سبز
Ag $[Au(OH)_4] \cdot H_2O$ PM=391,3	۰/۸	محاسبه ۵۰/۵ بدست آمده ۴۸/۵	۲۷/۶ ۳۴/۲	قرمز
Zn $[Au(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ PM=631,8	۱/۶۷	محاسبه ۶۲/۴ بدست آمده ۶۲	۱۰/۳۳ ۱۳/۱	سفید کرم
Al $[Au(OH)_4]_3$ PM=823,54	۲/۸۵	محاسبه ۷۰/۵ بدست آمده ۷۱/۵	۳/۲ ۳/۴	قهوه‌ای
Fe $[Au(OH)_4]_3 \cdot H_2O$ PM=870,42	۳/۲	محاسبه ۶۸/۱ بدست آمده ۶۹	۶/۴۳ ۶	قهوه‌ای

جدول شماره ۲

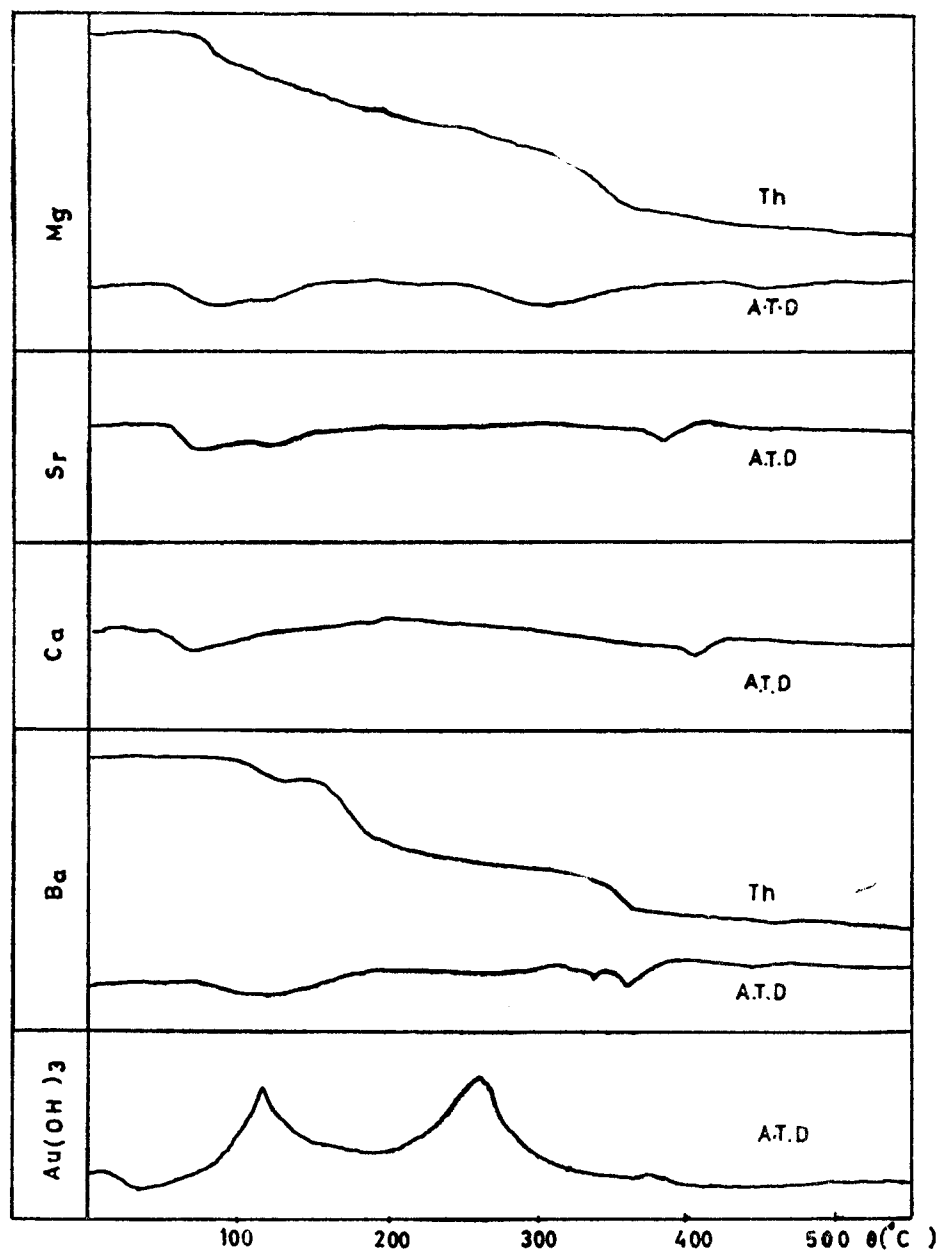
طلا بر حسب میلی گرم	فلز افزوده شده	فلز طلا	رسوب واقعی	رسوب بدست آمده	خطا %
۱/۵۰۰	Sn	۲۴	۵/۴۴۷	۵/۳۲۸	-۲٪
۱/۵۰۰	Hg	۵۰	۵/۴۴۷	۵/۳۲۰	-۲/۲٪
۱/۵۰۰	Zn	۳۶	۵/۴۴۷	۵/۵۵۲	+ ۱/۸٪
۱/۵۰۰	Cd	۲۴	۵/۴۴۷	۵/۵۵۹	+ ۲٪
۱/۵۰۰	témoin	—	۵/۴۴۷	۵/۴۵۷	+۰/۲٪
۱/۵۰۰	Ba	۳۸	۵/۴۴۷	۵/۵۲۶ ۵/۵۳۰	+ ۱/۵٪ + ۱/۵٪
۱/۵۰۰	Ca	۱۷	۵/۴۴۷	۵/۴۳۵ ۵/۴۹۸	-۰/۲٪ + ۱٪
۱/۵۰۰	Mg	۱۸	۵/۴۴۷	۵/۵۳۰	+ ۱/۵٪
۱/۵۰۰	Cr	۲۰	۵/۴۴۷	۵/۴۹۶	+ ۰/۸٪
۱/۵۰۰	Fe	۲۵	۵/۴۴۷	۵/۶۷۷	+ ۴٪
۱/۵۰۰	Al	۱۰	۵/۴۴۷	۵/۵۹۵	+ ۲/۵٪
۱/۵۰۰	Mn	۳۷	۵/۴۴۷	۵/۵۶۲	+ ۲٪
۱/۵۰۰	Co	۱۸	۵/۴۴۷	۵/۵۰۰ ۵/۵۲۳	+ ۱٪ + ۱/۵٪
۱/۵۰۰	Ni	۱۸	۵/۴۴۷	۵/۵۷۰ ۵/۶۳۰	+ ۲/۴٪ + ۳/۳٪
۱/۵۰۰	Cu	۱۷	۵/۴۴۷	۵/۵۹۵	+ ۲/۵٪

مطالعه اوراتها :

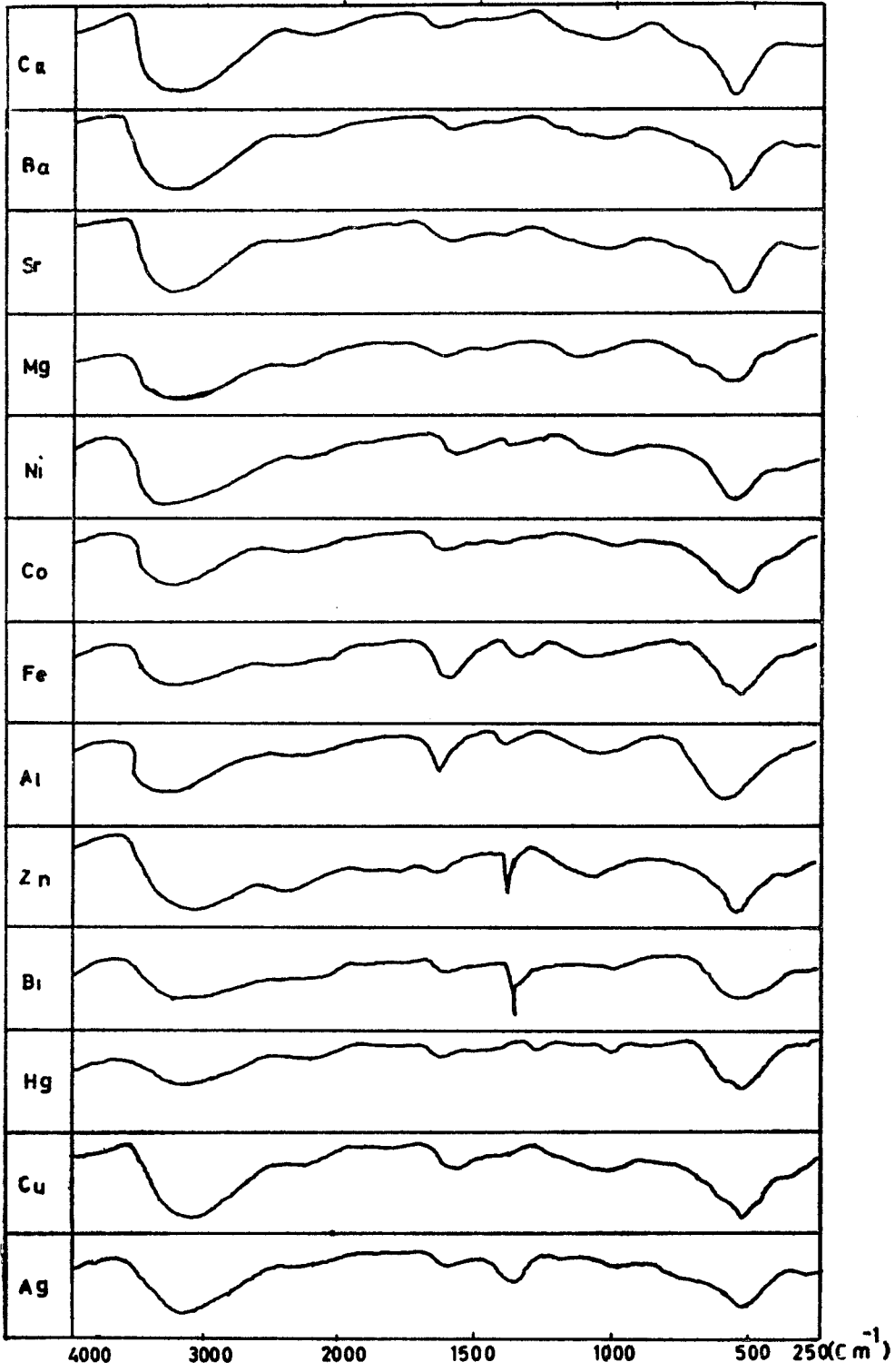
برحسب نظریه G. Jander و G. Krien فرمول اوراتها را باید بصورت تتراهیدروکسو اورات نوشت:



نه بصورت متاورات nH_2O و $(AuO_2)_xM^{II}$ مطالعه ساختمان اوراتها بوسیله ترمولیز (th) و آنالیز ترمیک دیفرانسیل (A.T.D) و اشعه مادون قرمز (IR) انجام میگردد. و نشان میدهد که در سلکول آنها دو نوع



شکل ۳- دیاگرام ترمولیز (Th) و آنالیز ترمیک دیفرانسیل (A. T. D) اورات منیزیم - استرنسیم - کلسیم و باریم



شکل ۴۔ اسپکٹراشعہ مادون قرمز (IR) چند اورات

آب وجود دارد بعبارت دیگر اتصال ملکولهای آب بدونحو انجام میگیرد که یکی در حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد و دیگری بیش از ۱۰۰ درجه سانتی گراد در اثر حرارت از بین میرود. معیناً منحنی ترمولیز بدست آمده از دستگاه ترموبلانسی (شکل ۳) استخراج آنرا تا حدود ۲۲ درجه و معمولاً در یک مرحله نشان می دهد با وجود این میتوان یک نقطه عطف (Point d'Inflexion) در حدود ۱۰۰ درجه برای ترکیب باریم دید که با جدا شدن آب ملکول $M^{II}(AuO_2)_2$ یا اورات انیدر بوجود میآید که در شکل منحنی با دامنه نسبتاً طولانی نشان داده شده است. میتوان دستگاه تجزیه حرارتی را در مراحل مختلف متوقف نموده و نمونه های برداشته شده را با اشعه مادون قرمز (IR) مورد مطالعه قرار داده و محل تقریبی مربوط به اورات انیدر را روی منحنی پیدا نموده و از آنجا اسپکتر IR اوراتها را بنحو بهتری تفسیر نمود.

- آزمایش آنالیز ترمیک دیفرانسیل (A.T.D) با نتایج بدست آمده از ترمولیز مطابقت دارد بعلاوه در این روش جدا شدن دو نوع مختلف آب در ملکول بطور وضوح روی منحنی برای استرنسیوم و منیزیم دیده میشود.

- اسپکتر اشعه مادون قرمز IR بدست آمده (شکل ۴) باندهای مربوط به آب ملکول اورات را در 3500cm^{-1} و 3000cm^{-1} و 1600cm^{-1} نشان می دهد. بنظر میآید بقیه اسپکتر مربوط به آنیون $Au(OH)_2^-$ باشد میتوان فرض نمود اتم Au در مرکز چهارگوشی باشد که اتم اکسیژن در رئوس آن قرار گرفته است این نظریه هنوز ثابت نشده است.

نتیجه :

در این مطالعات روش اندازه گیری با مقیاس میکرو را برای اولین بار بصورت ترکیب اوری کلرور تترافنیل ارسنیک پیدا نموده ایم که دارای فاکتور آنالیتیک $F_{Au} = 0.27$ بسیار جالبی است. همچنین روش کلی برای تهیه اوراتها و مطالعات مختصری بوسیله دستگاههای مختلف انجام گرفت امید است که این مطالعات ادامه پیدا کرده تا بتوان وضع ساختمانی اوراتها و طرز قرار گرفتن اتم های تشکیل دهنده را بررسی نمود.

1) C. DUVAL *Analytica Chimica Acta* 5 (1951) 277.

2) A. E. HARVAY et YOE *Anal. Chem.* (1953) 254.

3) G. JANER, G. KRIEN. *Z. Anorg. Chem* 304 (1960) No 3-4-164-75.