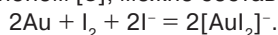


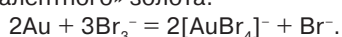
Редакция получила письмо от читателя А.Ю.Абрамского. Вот что он пишет.

Хочу продолжить тему, начатую в [1]. Однажды я оставил аптечную настойку иода в стаканчике с золотой каймой. Через несколько дней обнаружил, что ободок исчез. Этот реактив содержит иод и иодид калия в водно-спиртовом растворе, который способен взаимодействовать с металлическим золотом при комнатной температуре [2]. Предполагая образование иодидного комплекса с однозарядным катионом [3], можно составить уравнение реакции:



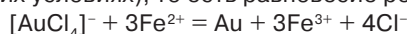
Вывод: не храните золотые изделия в аптечке.

Раствор иодида обратимо реагирует с элементарным иодом, увеличивая его растворимость, с образованием трийодида. Из других полигалогенидов на золото будет действовать трибромид в растворе, благодаря содержанию слабо и обратимо связанного брома. Однако в этом случае следует ожидать образования комплекса «трехвалентного» золота:



Золотые украшения могут быть подпорчены при попадании на них ртути, а также каплей расплавленного оловянно-свинцового припоя, благодаря хорошей смачиваемости золота жидкими металлами.

А вот цитату в [1] из «Неорганической химии» Р. Рипана и И. Четяну можно подвергнуть сомнению в части, касающейся плавиковой кислоты с окислителем, так как катионы, образуемые золотом, относятся к «мягким» и фторидные комплексы для них не характерны (так нас учили). Зато этот металл способен корродировать при нормальных условиях в крепком растворе хлорного железа [2] (используемом при травлении печатных плат в промышленности и в домашних условиях), то есть равновесие реакции



смещается влево при высокой концентрации хлорида. Это можно объяснить тем, что она входит в уравнение равновесия в четвертой степени. Принимая во внимание окислительно-восстановительные потенциалы [3], можно предположить, что с бромидом железа (III) золото будет реагировать легче, чем с хлоридом. Кроме того, в [2] отмечена коррозионная активность сульфида в присутствии кислорода.

В заметке [4] приводится состав для перевода в раствор позолоты с черепков посуды в домашних условиях. Это — водный раствор, содержащий квасцы, селитру и поваренную соль и работающий при повышенной температуре.

Я нашел опытным путем два водных раствора, способных растворять золото при комнатной температуре, правда, довольно медленно. Первый — слабощелочной и содержит (кроме буфера) бромид и гипобромит или персульфат. Второй — слабокислый и содержит роданид и нитрит, но при его действии образуется не роданидный, а цианидный комплекс золота.

Анодное растворение золота в растворе цианида или в концентрированной серной кислоте применяется на гальванических участках [5].

Большинство водных растворов, содержащих галогенид (кроме фторида) или псевдогалогенид, тоже способны растворять этот благородный металл при включении его анодом электролитической ячейки. Менее агрессивен обнаруженный мной слабощелочной состав для анодного растворения, содержащий сульфит и/или тиомочевину.

Литература

1. И.А.Леенсон. В чем растворяется золото? «Химия и жизнь», 2003, № 7–8, с. 63.
2. В.М.Малышев, Д.В.Румянцев. Золото. М.: Металлургия, 1979, с. 52.
3. А.И.Малышев. Царский напиток. «Химия и жизнь», 1992, № 12, с. 50.
4. Ю.Г.Орлик. Золотые маски. «Химия и жизнь», 1986, № 2, с. 75.
5. П.С.Мельников. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991, с. 225.

В чем еще растворяется золото?

Химики, а до них алхимики, за столетия провели с золотом огромное количество разных экспериментов. Вот результаты некоторых из них, имеющие прямое отношение к статье А.Ю.Абрамского.

1. Английский химик Ф.Г.Кемпбелл (1907 год), встряхивая осажденное (то есть мелкораздробленное) золото с раствором иода в KI в течение суток, с хорошим выходом получил лимонно-желтые кристаллы иодида золота: $2\text{Au} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{AuI}$. В справочнике по константам устойчивости комплексных ионов иодидные комплексы золота не зафиксированы.

2. Реакцию золота с трибромидом провел в 1883 году немецкий химик П.Шоттлендер. К 20 частям тонкорастертого золота и 12,5 частям сухого KBr он добавил воды, а затем — 30 частей брома. Выдержав колбу в теплом месте до полного растворения золота, он упарил ее содержимое на водяной бане досуха, остаток растворил в воде, отфильтровал и упарил до появления на палочке для перемешивания кристалликов. После охлаждения выпавшие кристаллы были перекристаллизованы для отделения KBr. Автор описал наблюдавшиеся явления двумя реакциями: сначала $2\text{Au} + 3\text{Br}_2 + 2\text{KBr} \rightarrow 2\text{KAuBr}_4$, затем $2\text{KAuBr}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KBr} + \text{AuBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3. Золото все же образует фторидные комплексы, но только не в водной среде. В 1949 году А.Дж.Шарп из химической лаборатории Кембриджского университета обнаружил, что золото при слабом подогревании легко растворяется в трифториде брома с выделением брома (BrF_3 плавится при $8,8^\circ\text{C}$ и кипит при $125,8^\circ\text{C}$). Упарив раствор в вакууме при 50°C , он получил лимонно-желтые кристаллы с брутто-формулой AuBrF_6 . Это вещество давало соли — фтораураты натрия, калия и серебра, поэтому Шарп предположил, что в растворе BrF_3 оно находится в ионизированной форме: $\text{AuBrF}_6 \rightarrow \text{BrF}_2^+ + \text{AuF}_4^-$.

При действии воды полученное соединение немедленно гидролизировалось с выпадением $\text{Au}(\text{OH})_3$, бурно реагировало с CCl_4 и бензолом, контакт со спир-

Встреча ГИГАНТОВ

Письмо
А.Ю.Абрамского
комментирует
наш консультант
И.А.Леенсон.



РАССЛЕДОВАНИЕ

том вызвал взрыв. При нагреве до 120°C начал отщепляться BrF_3 , при 180°C быстро образовался оранжевый порошок AuF_3 . Этот фторид пытался получить еще А.Муассан, нагревая до красного каления золотую проволоку в атмосфере фтора. На проволоке у него образовалась оранжевая корка неидентифицированного вещества, которое разложилось при повышении температуры. Как выяснил Шарп, фторид золота (III) разлагается на элементы при 500°C и немедленно разлагается водой (и даже 40%-ной плавиковой кислотой): $\text{AuF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{HF}$.

Трифторид — мощный фторирующий агент: CCl_4 спокойно фторируется им при 40°C, но с бензолом и спиртом идет бурная реакция, причем органическое вещество загорается. В Химической энциклопедии указано, что получен фторид AuF_5 и крайне нестабильный фторид AuF_7 . Первый из них образуется при разложении диоксигенильного фторауратного комплекса $\text{O}_2^+\text{AuF}_6^-$. Существование подобных комплексов привело канадского химика Н.Бартлетта к мысли о возможности существования соединений благородных газов, и в 1962 году он синтезировал первое такое соединение, $\text{Xe}^+\text{PtF}_6^-$.

4. В литературе можно найти и другие любопытные примеры растворения золота — в водном или эфирном растворе высших хлоридов марганца, кобальта и никеля, например: $3\text{Au} + 3\text{MnCl}_4 \rightarrow 2\text{AuCl}_3 + 3\text{MnCl}_2$. Золотая фольга очень медленно реагирует с тионилхлоридом: $2\text{Au} + 4\text{SOCl}_2 \rightarrow 2\text{AuCl}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2$, а в запаянной трубке при многочасовом нагревании до 160°C — и с сульфурилхлоридом: $2\text{Au} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AuCl}_3 + 3\text{SO}_2$. Есть сведения и о реакции золота с иодоводородом в присутствии высших оксидов железа, марганца или висмута; предполагается, что реакция идет так: $2\text{Au} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HI} \rightarrow 2\text{AuI} + \text{FeI}_2 + \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$.

Так что золото — металл, конечно, инертный, но не абсолютно.



Швейцарский концерн и московский институт начали переговоры о возможном сотрудничестве



СОБЫТИЕ

28–29 апреля 2004 года состоялось знаменательное событие — в Институте биоорганической химии (ИБХ) РАН прошел международный научный симпозиум по структурной биологии, в котором приняли участие две стороны: ученые ИБХ РАН и ученые, ведущие фундаментальные научные разработки в швейцарской фармацевтической компании «Novartis AG».

Это и в самом деле была встреча двух гигантов. Первый — наверное, один из лучших российских институтов (и по оснащению научными приборами, и по сформированному в стенах института научному школам). В сорока лабораториях ИБХ ведутся самые различные исследования многообразных и загадочных процессов, происходящих в живом организме. Многие из того, что разрабатывается в институте, может представлять практический интерес для медицинской промышленности. Второй — крупнейшая фармацевтическая компания, лидер в разработке, развитии и внедрении инновационных лекарственных средств, применяемых в кардиологии, онкологии, трансплантологии, онкологии и др.

Все хорошо знают, что наша наука испытывает большие сложности с финансированием. В последние десять лет прекратило существование немало научных школ, приборы устарели и не были заменены новыми, многие талантливые ученые переехали работать за рубеж. Некоторым институтам, в частности ИБХ, все-таки удалось сохранить свой научный потенциал, но значительная часть результатов, полученных в его лабораториях (как и во многих других), подолгу не находит практического применения. Правда, в декабре прошлого года наша страна наконец начала выпускать синтетический инсулин, разработанный много лет назад именно в ИБХ. Но это многолетнее запоздывание только еще раз показывает, насколько плохо у нас налажена связь науки с производством. Как справедливо заметил академик М.П.Кирпичников, в нашей стране нет и никогда не было хоть чего-то отдаленно напоминающего фармацевтический концерн с полным циклом «наука — испытания — производство». Может быть, этот семинар станет если не первым шагом, то хотя бы попыткой шага в этом направлении? Ведь прежде чем создавать концерны у себя, необходимо понять, как функционируют уже существующие.

Нельзя сказать, что «Novartis AG» прежде не проявляла интереса к сотрудничеству с российскими учеными. Почти десять лет назад, в середине 90-х годов, она уже проводила совместные исследования с ИБХ РАН, результатом которых стали научные публикации. Вообще швейцарская компания живо интересуется новейшими разработками и сама ведет их весьма активно. На российском рынке представлена компания «Novartis Pharma», которая занимается регистрацией и распространением препаратов «Novartis», а также при активном участии ведущих медицинских учреждений проводит клинические исследования. Однако сейчас компания планирует более тесное сотрудничество.

Во время двухдневного семинара по десять участников с российской и швейцарской стороны рассказали о своих работах. Помимо швейцарских ученых в Москву на семинар приехал глава департамента научных разработок и исследований компании «Novartis AG» профессор П.Л.Херрлинг. Уже сейчас понятно, что у российского института и швейцарской компании есть много точек соприкосновения. Директор ИБХ РАН академик В.Т.Иванов считает, что начать совместную работу можно с некоторых проектов, причем в них следует определить права собственности на конечный продукт. Россияне ждут от западного партнера денег на продолжение уже начатых работ. Впрочем, профессор П.Л.Херрлинг тоже заявил, что речь должна идти о равноправном взаимовыгодном сотрудничестве, а не о заказных научных исследованиях.

Каким будет следующий шаг, пока сказать трудно. Но если «Novartis AG» возьмется за внедрение наших методик и препаратов — это уже неплохо, ведь у нас-то все равно денег нет, только мозги и рабочая сила. А вдруг когда-нибудь российский капитал вдохновится наглядным примером успешного инвестирования в большую науку и у нас появится свой «Novartis AG»?