巯基乙酸亚金的合成及其理化性质

刘玺[1]，李德良[2]，聂午阳[3]

（中南林业科技大学，长沙 410004）

摘 要：目的 合成一种新的无氰金盐，并对其理化性质进行研究。**方法** 以分析纯的巯基乙酸、硫脲、盐酸、王水和金锭为原料，合成巯基乙酸亚金。对产物进行红外分析和金含量分析，研究热稳定性，测试溶解性能。**结果** 产物分子式为 $AuSCH_2COOH$，且该化合物在常温下化学性质稳定，与强碱液反应生成水溶性盐类。**结论** 合成了一种无氰金化合物，性质稳定，有望用于镀金工业领域。

关键词： 巯基乙酸根；亚金；合成；理化性质；镀金

中图分类号： TQ261.2；TQ153.1 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2013)06-0052-03

Synthesis of Gold(I) Thioglycolate and Its Physico-chemical Properties

LIU Xi[1]，*LI De-liang*[2]，*NIE Wu-yang*[3]

(Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Objective To synthesize a new non-cyanide gold salt and to study its physico-chemical properties. **Methods** Using analytic grade thioglycolic acid, thiourea and hydrochloric acid, aqua regia and ingots as the raw materials, Gold(I) thioglycolate was synthesized for the first time. The product was analyzed by infrared analysis and the gold content analysis, the thermal stability was studied, and the solubility of the product was tested. **Results** The results showed that the product's molecular formula was $AuSCH_2COOH$, and the chemical properties of the compound were stable at room temperature, the product was insoluble in common organic substances and acids, and could form aqueous solution by reaction with alkali liquor. **Conclusion** A cyanide-free gold compound was synthesized with stable nature, which is expected to be used in the gold plating industry.

KEY WORDS: thioglycolate; aurous; synthesis; physico-chemical properties; gold plating

金的用途广泛，可应用于纳米材料制造[1]、陶瓷包装[2—3]等领域。镀金是金用途中相当重要的一部分，迄今为止，国内外镀金主要采用氰化物镀金技术，但是氰化物毒性很大，它所带来的危害和污染是目前镀金行业的致命弱点，要求生产时具备良好的通风设备和废水处理条件，因此世界各国纷纷出台相应的政策，逐步淘汰氰化镀工艺[4]。国家经贸部和环保总局于2002年8月正式下文，从2004年起，全国试行禁止有氰电镀工艺。于是行业内兴起了无氰镀金，其中以柠檬酸金钾盐镀金和亚硫酸盐无氰镀金为代表。柠檬酸金钾盐的毒性较低，可替代氰化亚金钾用于酸性和中性镀金[5]，有一定创新性，但是柠檬酸盐镀金的主盐还是采用氰化金钾，没有真正意义上实现无氰化[4]。亚硫酸盐无氰镀金工艺也可以得到镀金层[6]，但是一般采用60 ℃以上中高温作业的亚硫酸金盐镀金液，由于温度较高，镀液稳定性差，易在镀槽的搅拌泵和加热器

收稿日期： 2013-07-11；**修订日期：** 2013-11-10

Received：2013-07-11；**Revised**：2013-11-10

基金项目： 国家自然科学基金(20976201)

Fund：National Natural Science Foundation of China(20976201)

作者简介： 刘玺(1987—)，男，长沙人，硕士生，主要研究无氰镀金及其替代化学品。

Biography：LIU Xi(1987—), Male, from Changsha, Graduate Student, Research focus: cyanide-free gold plating and its substituting chemicals.

上生成金的沉淀,难以保证稳定的电镀条件[7]。硫醇盐具有优良的耐热性和透明性[8—10],国内有巯基乙酸钡的合成研究[11],但是没有巯基乙酸金盐的报道。文中拟合成巯基乙酸亚金,并研究其理化性质,以期解决镀金液热稳定性不好的问题,丰富无氰镀金盐种类,推进无氰镀金的发展进程。

1　合成

1.1　合成原理

氯金酸、硫脲和巯基乙酸以适当比例,在一定条件下反应,生成 $AuSCH_2COOH$,反应式为:

$$HAuCl_4+CH_4N_2S\rightarrow Au(CH_4N_2S)_2Cl$$

$$Au(CH_4N_2S)_2Cl+SCH_3COOH\rightarrow AuSCH_2COOH$$

1.2　合成方法

所用试剂包括王水(体积分数为 90%)、盐酸(分析纯)、硫脲(分析纯)、巯基乙酸(分析纯)、1.0 g 纯度 99.9% 的金锭。

先在 500 mL 烧杯中,用 1.0 g 金、王水和盐酸制备 200 mL 氯金酸;再加入 1.4 g 硫脲,合成硫脲亚金;然后逐滴加入巯基乙酸溶液,直至不再产生黄色固体即反应完全,此时 pH=2。反应完成后进行固液分离,将固体洗涤至不含巯基乙酸为止,随后在真空干燥箱内进行真空干燥。所得黄色固体即为目标产物,以金含量计,产率为 59%。

2　产物分析及理化性能表征

2.1　金含量及热重分析

用试金法[12]测得产物中的 Au 含量为 68.21%(质量分数,全文同)。巯基乙酸亚金的 Au 含量理论值为 68.30%,实测值与理论值相近。

采用 Pyris 6 TGA 热重分析仪,在空气氛围下以 15 ℃/min 扫描,测得 TG 曲线,如图 1 所示。由图可知,起始分解温度为 208.11 ℃,终止分解温度为 298.21 ℃。分析表明,物质在常温下稳定,不发生分解。

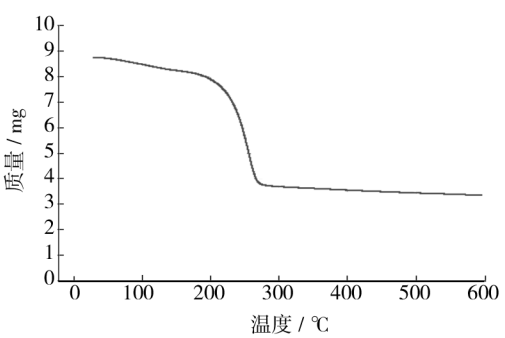


图 1　巯基乙酸亚金的 TG 曲线

Fig. 1 TG curve of Gold(I) thioglycolate

2.2　红外分析

采用粉末压片法,将黄色产物与 KBr 按质量比 1∶100混合后,研磨,压片,于 IRAffinity-1 傅里叶红外光谱仪上进行红外光谱分析,结果见图 2。由图 2 可知,产物中巯基的特征吸收峰在 2687.31 cm^{-1},比游离的巯基—SH 特征吸收波长范围(2500 ~ 2600 cm^{-1})更长,表明来自巯基乙酸的巯基已与中心金属 Au 产生配位,配位基团的 IR 出现了典型的红移现象。3400 cm^{-1}处的尖峰说明—OH 的存在,1700 cm^{-1}处的峰说明有—C═O存在,两者结合可以证明羧基的存在;2500 cm^{-1}处的较弱峰可能为 S—H 伸缩振动吸收峰,很弱说明其含量较低,表明 Au 取代巯基中的 H 而生成了 Au—S 键;1450 cm^{-1}左右的峰为—CH_2 中C—H 弯曲振动吸收峰;1200 ~ 1000 cm^{-1}处可能为C—S或C—O 伸缩振动吸收峰。结合产物的金含量,判定产物的分子式为 $AuSCH_2COOH$。

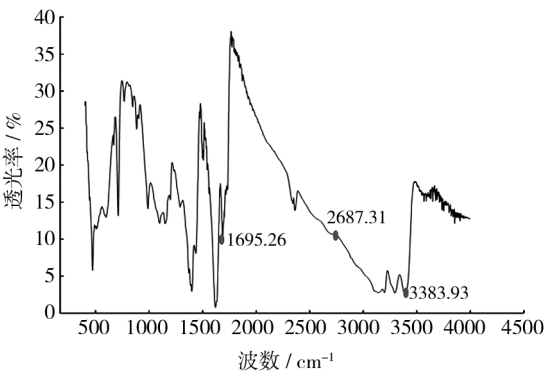


图 2　产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrogram of the product

2.3　在不同介质中的溶解性

2.3.1　有机物中的溶解性

取 0.124 g 产物 6 份,分别加入 100 mL 的乙醇、丙醇、醋酸、丙酮、苯、吡啶(均为分析纯)中,测试时间为 1 d。之后进行固液分离,并对固体进行干燥、称量。在吡啶中实验后,固体的质量为 0.112 g,在其余 5 种介质中实验后,固体的质量仍为 0.124 g。这说明所合成的巯基乙酸亚金难溶于乙醇、丙醇、醋酸、丙酮、苯等普通有机溶剂,微溶于吡啶。

2.3.2　无机物中的溶解性

实验中测定了合成的巯基乙酸亚金在酸性溶液、水、碱性溶液三种介质中的溶解性。除介质不同外,其它操作方法均与 2.3.1 中的相同。

酸性溶液分别取 38% 盐酸、70% 浓硫酸、35% 双氧水(均为质量分数)。在 3 种酸和水中实验后,固体

质量均仍为 0.124 g,说明该产物难溶于这 3 种酸和水。

碱性溶液分别为 0.025 g KOH 和 0.018 g NaOH 溶于 100 mL 水制得,KOH 和 NaOH 的用量与 0.124 g 产物的物质的量比为 1∶1。产物加入两种碱性溶液中后,经搅拌,完全溶解,形成黄绿色溶液,说明该产物溶于 KOH 等强碱溶液。

3 结论

以巯基乙酸、硫脲和氯金酸为原料,合成了巯基乙酸亚金,金含量为 68.21%。该产物在常温下性质稳定,分解温度为 208.11 ℃,难溶于酸和有机物,能和强碱液反应生成水溶性盐类。结合红外光谱测定结果和产物的金含量,确定产物分子式为 $AuSCH_2COOH$。

本研究合成了一种新的金化合物,探寻了巯基乙酸亚金的合成工艺,研究了其理化性能,丰富了金化合物种类,有望用于镀金工业领域。

参考文献

[1] 李欣,徐风华. 金纳米粒在药物及生物大分子递送系统中的应用[J]. 国际药学研究杂志,2008,35(5):388—391.
LI Xin, XU Feng-hua. Gold Nanoparticles in Drug and the Application of the Biological Macromolecular Delivery Systems [J]. Journal of International Pharmaceutical Research, 2008,35:388—391.

[2] 徐濬,徐易难. 陶瓷工业中的黄金——饰金工艺的历史与技术[J]. 景德镇陶瓷,1989(2):20—25.
XU Rui, XU Yi-nan. Gold in Ceramic Industry—History and Technology of Gold Decoration [J]. Journal of Jingdezhen Ceramics,1989(2):20—25.

[3] 张宝青,江洋. 我国陶瓷典型包装风格探析[J]. 包装工程,2012,33(24):118—120.
ZHANG Bao-qing, JIANG Yang. Chinese Ceramic Packing Style Typical Analysis [J]. Packaging Engineering,2012,33(24):118—120.

[4] 陈金水,孙建军. 无氰镀金研究现状[C]//2009 年全国电子电镀及表面处理学术交流会论文集. 上海:上海市电子学会电子电镀专业委员会,2009.
CHEN Jin-shui, SUN Jian-jun. Cyanide-free Plating Research Status[C]//2009 National Seminar on Electronic Electroplating and Surface Treatment. Shanghai: Electronic Plating Association, Shanghai Institute of Electronics, 2009.

[5] 迟明玉,张东山. 用于镀金的柠檬酸金盐[J]. 黄金,2008,29(11):4—6.
CHI Ming-yu, ZHANG Dong-shan. Citric Acid for Gold Plated Gold Salts [J]. Journal of Gold,2008,29 (11) :4—6.

[6] 曹人平,肖士民. 无氰镀金工艺的研究[J]. 电镀与环保,2006,26(1):11—14.
CAO Ren-ping, XIAO Shi-min. Cyanide-free Plating Process Study [J]. Electroplating & Pollution Control,2006,26(1): 11—14.

[7] 蔡积庆. 亚硫酸盐镀金[J]. 电镀与环保,2000,20(6): 16—17.
CAI Ji-qing. Sulfite Gold Plating [J]. Electroplating & Pollution Control,2000,20(6):16—17.

[8] MURAYAMA K. Stabilization of Synthetic Polymers: US, 3 640 928[P]. 1972-02-08.

[9] BOHEN J M, TOUKAN S S. Heat Stabilizer Composition for Halogenated Resins: US, 4 115 352[P]. 1978-09-19.

[10] TAKESHITA M, MUKAI U, SUGAWARA T. Rubber Composition for Tires: US, 4 820 751[P]. 1989-04-11.

[11] 张露露,瞿龙. 二(巯基乙酸)钡的合成及其应用性能研究[J]. 湖南化工,2000,30(4):30—31.
ZHANG Lu-lu, ZHAI Long. Synthesis of Barium Bis(thioglycolate) and Its Application Performance [J]. Journal of Hunan Chemical Industry,2000,30(4):30—31.

[12] 甘建壮,管有祥,李楷中,等. 火试金法测定金锡合金中金含量[J]. 贵金属,2008,29(4):34—36.
GAN Jian-zhuang, GUAN You-xiang, LI Kai-zhong, et al. Determination of Gold in Au-Su Alloy by Fire Assay[J]. Precious Metals,2008,29(4):34—36.