

УДК 541.4+546.7:543.42

С. І. ІВАНИШИН, В. М. КИСЛЕНКО, Л. П. ОЛІЙНИК

ФОРМУВАННЯ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМ(II) ТІОСУЛЬФАТУ ТА ЇХ КРИСТАЛІЗАЦІЯ

Національний університет «Львівська політехніка»

Потенціометричним, спектроскопічним методами досліджено взаємодію купрум(II) сульфату з тіосульфатом, показано вплив концентрації реагентів на потенціал системи при різних рН середовища, процес утворення комплексів купрум(II) тіосульфату та їх кристалізація.

Вступ

Заміна ртуті та ціанідів лужних металів при одержанні золота менш отруйними речовинами є актуальною задачею гідрометалургії. Одним із шляхів рішення цієї проблеми є використання комплексів купрум(II) з амоніаком і тіосульфатом [1,2]. Такі комплекси використовуються як каталізатори окисно-відновної реакції тіосульфату з золотом чи з сріблом [3,4]. Розроблена математична модель процесу виділення срібла яка описує окисно-відновні та рівноважні процеси комплексоутворення для низьких концентрацій амоніака [3,4]. Як показано [5,6] тіосульфат ($S_2O_3^{2-}$) і тетратіонат ($S_4O_6^{2-}$) іони окиснюються до сульфат-іона на повітрі при атмосферному тиску і 50–70°C в присутності купрум(II) оксиду (Cu_2O) в лужному середовищі, який в деяких випадках запропоновано використовувати як каталізатор. Процес окис-

нення тіосульфат-іонів в присутності іонів купрум(II) протікає через низку стадій, які включають комплексоутворення, продуктами якого є $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ та $[Cu(S_2O_3)_3]^{4-}$ іони, та окиснення тіосульфат-іона киснем повітря до $S_4O_6^{2-}$ та $S_3O_6^{2-}$. Окиснення $S_4O_6^{2-}$ на Cu_2O протікає інтенсивніше в присутності $S_2O_3^{2-}$. Cu_2O менш активний від Cu_2S при окисненні $S_2O_3^{2-}$ на повітрі про що свідчать константи швидкості цих процесів. В [7,8] показано розчинення аргентум(I) сульфідів як у присутності амоніака, так і без нього при різних концентраціях купрум(II) тіосульфату. Показано, що іони купрум(II) прискорюють процес.

Необхідно відмітити, що в більшості робіт відмічено, що діючими реагентами є комплекси купрум(II) з трьома іонами тіосульфату незалежно від початкових концентрацій реагентів у розчині. Крім того дослідження здійснювались в луж-

ному середовищі, переважно з рН більше 10. Саме тому дана робота присвячена дослідженню впливу концентрації реагентів на потенціал системи при різних рН середовищах і на процес утворення комплексів купрум(II) з тіосульфатом.

Експериментальна частина

Для досліджень використовували безводний купрум(II) сульфат та натрій тіосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) марки „х.ч.“, 0,1 н. розчини хлоридної кислоти та свіжоприготованого калій гідроксиду в дистильованій воді. Для досліджень готували розчини купрум(II) сульфат з концентрацією 0,3–1,2 моль/л, які при необхідності підкислювали розчином хлоридної кислоти до рН 2, та розчини натрій тіосульфату з концентрацією 0,3–2,4 моль/л, які при необхідності доводили до рН 10 розчином лугу.

Для одержання комплексу купрум(II) тіосульфату розчини змішували в рівних об'ємах при безперервному перемішуванні і витримували до утворення осаду при температурі 18°C. Потенціометричні дослідження здійснювали на приладі рН – 673 з використанням хлоросрібного та платинового електродів. Спектроскопічні дослідження розчинів в області 300–1000 нм були здійснені з використанням спектрофотометра Spеcоrд M40 (Carl Zeiss, Jena). Мікрофотографії кристалів тіосульфату міді у водній дисперсії були зроблені з допомогою мікроскопа МИН-5 (ОМО, Росія).

Результати та їх обговорення

При дослідженні взаємодії купрум(II) сульфату з тіосульфатом можливе утворення продуктів різного складу в залежності від їх початкових концентрацій та рН середовища. Попередніми дослідженнями [4,5] було показано, що при взаємодії CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ процес протікає поетапно. При додаванні незначної кількості $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,62 моль/л) до CuSO_4 (0,62 моль/л) утворюється дисперсія $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в результаті гідролізу CuSO_4 . Подальше додавання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ призводить до утворення дисперсії CuS_2O_3 жовтого кольору. При мольному співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 більше 2,5 утворюється жовтий розчин суміші комплексів $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ та $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ відповідно до [4–6]. Слід відмітити, що при даних умовах процес протікає нестабільно, деякі стадії даного процесу можуть бути відсутні через розпад нестійких комплексів. При початкових концентраціях $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,3 моль/л) до CuSO_4 (0,3 моль/л) утворення жовтих кристалів CuS_2O_3 не спостерігається, що можна пояснити розчинністю CuS_2O_3 у воді при таких концентраціях [7]. Для більш детального вивчення цього процесу досліджували залежність потенціалу розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та CuSO_4 при різних мольних співвідношеннях і різних значеннях рН. Потенціал розчинів CuSO_4 коливався в межах 160–190 мВ в залежності від рН середовища. У присутності етилендіаміну потенціал розчину становив

100 мВ, очевидно за рахунок утворення комплексу $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ [7]. Потенціал платинового електрода в розчині з концентрацією 0,61 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ складав – 90 мВ в нейтральному середовищі, та – 190 мВ при рН 10. В кислому середовищі при рН 2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розкладався з утворенням сірки, що не дало можливості визначити його потенціал.

Як видно з рис. 1 при рН 2 та малому співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 спостерігається незначне зменшення потенціалу суміші до 160 мВ. Подальше збільшення співвідношення призводить до незначного зменшення потенціалу до 120 мВ при співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 приблизно 1,6. Випадання жовтих кристалів CuS_2O_3 починає спостерігатись при співвідношенні компонентів рівному 1. При співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 рівному 1,7 спостерігається скачок потенціалу до 30 мВ та повне розчинення дисперсії CuS_2O_3 . Рис. 1 крива 2 показує, що при рН 5,6 спостерігається аналогічна картина однак при невеликому співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і CuSO_4 рівному 0,2 спостерігається випадіння світло голубої дисперсії $\text{Cu}(\text{OH})_2$, яка поступово переходить в жовту дисперсію CuS_2O_3 . Характерні кристали CuS_2O_3 наведені на фото рис. 2.

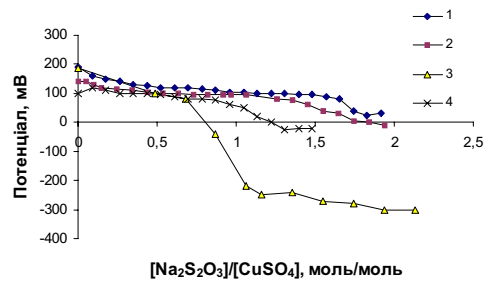


Рис. 1. Залежність потенціалу платинового електрода в розчинах CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ від співвідношення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 при початковій концентрації розчину купрум(II) сульфату 0,625 моль/л, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,61 моль/л, рН 2(1), 5,6 (2) рН 10 (3,4) та в присутності 0,6 моль/л етилендіаміну (4)

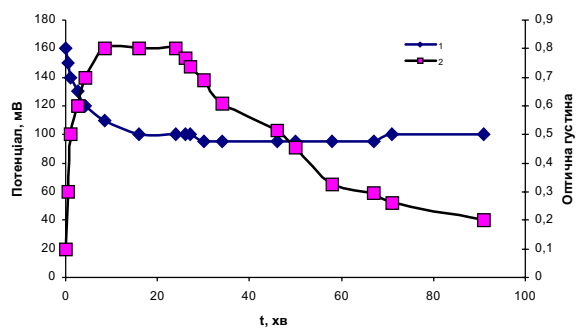


Рис. 2. Зміна потенціалу (1) та оптичної густини при довжині хвилі 670 нм (2) розчину з початковою концентрацією 0,625 моль/л CuSO_4 , 0,61 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і рН 2

При титруванні розчину CuSO_4 лужним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з рН 10 (рис. 1 крива 3) вже на початковому етапі спостерігається різке падіння потенціалу від 180 до 90 і при додаванні перших порцій $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення білої дисперсії. При співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 рівному 0,9 спостерігається різке падіння потенціалу до -200 мВ, що приблизно відповідає потенціалу тіосульфату в лужному середовищі з утворенням жовтого розчину. Утворення кристалів CuS_2O_3 не спостерігалось. Підкислення такого розчину розчином хлоридної кислоти до рН 2 призводить до випадіння жовтих кристалів купрум(II) тіосульфату протягом декількох годин. При титруванні розчину CuEn_2 розчином тіосульфату (рис. 1 крива 4) спостерігається падіння потенціалу від 120 до 60 при співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 близько 1. При такому співвідношенні спостерігається різке падіння потенціалу до -30 мВ при цьому голубий розчин змінює забарвлення на жовтий. Протягом протікання процесу не спостерігається випадання кристалів CuS_2O_3 .

Як видно з рис. 3, максимум в спектрі водного розчину CuSO_4 спостерігається в області 700–750 нм, при додаванні розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ пік в зазначеній вище області зменшується і з'являється пік в області 600–700 нм, що на нашу думку свідчить про утворення комплексу CuS_2O_3 . При подальшому збільшенні співвідношення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з CuSO_4 приблизно до 1, спостерігається утворення жовтих кристалів CuS_2O_3 пік в області 600–700 зменшується. Це підтверджує думку про відповідність цього піка CuS_2O_3 . При співвідношенні компонентів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з CuSO_4 близькому до 2 інтенсивність піка в області 670–700 різко зростає при цьому жовта дисперсія CuS_2O_3 розчиняється.

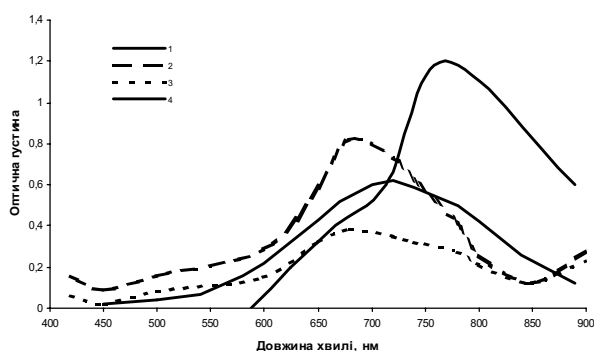


Рис. 3. Спектри розчинів CuSO_4 з початковою концентрацією 0,625 моль/л (1); CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з концентраціями 0,49 і 0,2 (2); 0,25 і 0,3 (3); 0,2 і 0,4 (4) при рН 2

Кінетика утворення кристалів CuS_2O_3 була вивчена потенціометричним і спектроскопічними методами (рис. 4). Як видно з даного рисунка потенціал суміші розчинів падає протягом 15 хв, при цьому оптична густина розчину при довжині

хвилі 600–700 нм зростає, що підтверджує утворення розчину CuS_2O_3 , потім протягом 5–10 хв не спостерігається зміни потенціалу і оптичної густини розчину, проте через 20–25 хв спостерігається зменшення оптичної густини розчину при практично незмінному потенціалі системи, через 30 хв спостерігається утворення та випадіння кристалів CuS_2O_3 . Подальше падіння оптичної густини приводить до збільшення концентрації кристалів CuS_2O_3 . Слід відзначити, що зростання величини кристалів незначне, а їх концентрація значно збільшується протягом 40 хв.

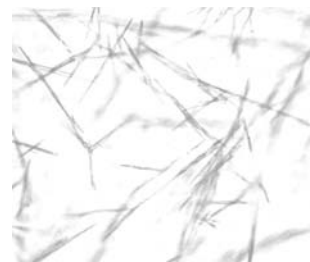


Рис. 4. Мікрофотографія кристалів CuS_2O_3 одержаного при початковій концентрації 0,62 моль/л CuSO_4 та 0,61 моль/л; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і рН 2. Збільшення в 1500 раз

Висновки

Показано, що при утворенні купрум(II) тіосульфату потенціал системи зменшується до 100–120 мВ в кислому і нейтральному середовищі і до 60–80 мВ в лужному середовищі. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності піка в області 720 нм і збільшення інтенсивності піку в області 670 нм. Утворення комплексів купрум(II) з двома і трьома іонами тіосульфату приводить до зменшення потенціалів до 0–30 мВ в кислому середовищі і до -190 мВ в лужному середовищі. Формування голчастих кристалів купрум(II) тіосульфату спостерігається лише в кислому та нейтральному середовищі. Дослідження кінетики утворення кристалічної фази показало, що спостерігається збільшення кількості кристалів з часом, а їх розміри збільшуються незначно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. R. Briones and G. T. Lapidus. The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system // Hydrometallurgy. – 1998. – Vol.50. – Iss.3. – P.243-260.
2. Roychowdhury S., Ghosal S.K., P.K. Role of environmental variables on the stress corrosion cracking of sensitized AISI type 304 stainless steel (SS304) in thiosulfate solutions // J. of Materials Engineering and Performance. – 2004. – Vol.13. – № 5. – P.575-582.
3. Briones R., Lapidus G.T. The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system // Rare Metals. – 0000. – Vol.30. – № 2. – P.105-109.
4. Zhang Suchun, Nicol M.J. An electrochemical study

of the dissolution of gold in thiosulfate solutions Part I: Alkaline solutions // *J. of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol.33. – № 9. – P.767-775.

5. Yiqi Cui, Xiong Tong, Alejandro Lopez-Valdivieso. Silver sulfide leaching with a copper-thiosulfate solution in the absence of ammonia // *Rare Metals*. 2011. – Vol.30. – № 2. – P.105.

6. *Lloyd C. Daniels* Cuprous salts of oxygen acids and a new method for preparing cuprous salts // *J. Am. Chem. Soc.* – 1915. – Vol.37. – № 5. – P.1167–1171.

7. *Chanda M., Rempe G.L.* Cuprous oxide catalyzed air oxidation of thiosulfate and tetrathionate / *J. Applied Catalysis*. – 1986. – Vol.23. – Iss. 1. – P.101-110.

8. *Suchun Zhang, Nicol M.J.* An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions Part I: Alkaline solutions // *J. of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol.33. – № 9. – P.767-775.

Надійшла до редакції 30.05.2011