

УДК 669.224:66.094.1:546.56

Использование хлорида меди в процессах восстановления серебра из сульфитно-аммиачных растворов

Н.М. Вострикова*, А.И. Рюмин

*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

Изучено поведение серебра в сульфитно-аммиачном растворе в присутствии хлорида меди (I). Соделан расчет констант равновесия возможных реакций взаимодействия кристаллического хлорида меди (I) с сульфитно-аммиачным раствором серебра. Определено влияние избытка аммиака и сульфит-иона на поведение меди (I). Присутствие хлорид-ионов в сульфитно-аммиачном растворе серебра способствует переходу низших комплексных аминов и сульфитов серебра в высшие. При вводе хлорида меди в сульфитно-аммиачный раствор серебра протекают следующие процессы: осаждение $AgCl$, восстановление хлорида серебра и его комплексных соединений сульфит-ионом, аммиаком, комплексами и ионами меди (I), кристаллическим $CuCl$.

Ключевые слова: сульфитно-аммиачные растворы серебра, хлорид меди, процессы восстановления.

С целью очистки хлорида серебра от примесей широко применяется его аммиачное выщелачивание [1, 2]. Более перспективно растворение хлорида серебра в сульфитно-аммиачном растворе [3, 4]. Введение в раствор хлоридов других металлов, например меди, увеличивает концентрацию хлорид ионов в растворе, что может оказать влияние на все процессы, протекающие в данной системе. Ранее было показано, что присутствие хлорид-ионов в сульфитно-аммиачном растворе серебра способствует переходу низших комплексных аминов и сульфитов серебра в высшие [5].

Целью работы явилось изучение поведения серебра в сульфитно-аммиачном растворе в присутствии хлорида меди (I).

Исследования проводили в термостатированном реакторе емкостью 0,5 дм³, в который заливали 0,15 дм³ сульфитно-аммиачного раствора серебра. После достижения заданной температуры вводили определенное количество кристаллического хлорида меди (I).

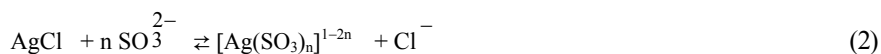
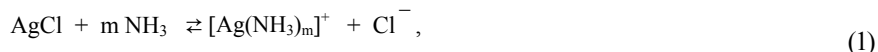
Концентрация серебра в растворе определяли рентгеноспектральным методом, анализ продуктов реакции проводили с применением рентгенографического и химического методов анализа. В процессе осаждения серебра непрерывно вели контроль за изменением pH и окислительно-восстановительного потенциала (E) в растворе.

* Corresponding author E-mail address: vnatali59@mail.ru

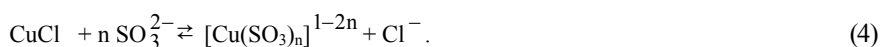
¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Изучено влияние температуры процесса (от 20 до 90 °С), мольного соотношения Cu:Ag (от 1 : 100 до 1 : 2) на степень осаждения серебра из сульфитно-аммиачного раствора хлоридом меди (II).

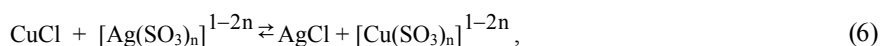
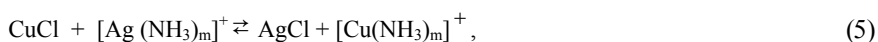
Сульфитно-аммиачный раствор серебра готовили растворением хлорида серебра в данном реагенте. Растворение AgCl в сульфитно-аммиачном растворе происходит по реакциям:



Ввод CuCl_T в сульфитно-аммиачный раствор серебра будет сопровождаться его растворением за счет образования аммиачных и сульфитных комплексных соединений:



Хлорид меди (I) может также взаимодействовать с аммиачными сульфитными комплексными соединениями серебра:

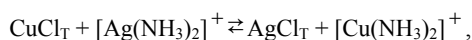


константы равновесия которых можно рассчитать по уравнениям [4 – 6]:

$$K_5 = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_m]^+}}{K_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_m]^+}} , \quad (7)$$

$$K_6 = \frac{L_{\text{CuCl}}}{L_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{K_{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}}{K_{[\text{Cu}(\text{SO}_3)_n]^{1-2n}}} . \quad (8)$$

Так как константы диссоциации аммиачных и сульфитных комплексных соединений серебра значительно выше (на 2 – 3 порядка, чем у меди (I)), то осаждение серебра из сульфитно-аммиачного раствора будет зависеть только от относительной растворимости хлорида меди (I) и серебра. Они, как правило, малорастворимы в воде ($L_{\text{AgCl}} = 9,75$; $L_{\text{CuCl}} = 5,92$) [6]. Результирующая реакция взаимодействия CuCl с растворимыми соединениями серебра может быть получена путем суммирования реакций диссоциации аммиачных и сульфитных комплексных соединений серебра и меди (I) хлорида меди (I). Например, производя следующее суммирование:



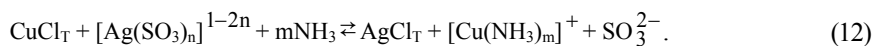
получим уравнение осаждения серебра из аммиачного раствора хлоридом меди (I). Константу равновесия реакции (9) можно рассчитать по уравнениям:

$$K_9 = \frac{L_{CuCl}}{L_{AgCl}} \cdot \frac{K_{[Ag(NH_3)_2]^+}}{K_{[Cu(NH_3)_2]^+}}, \quad (10)$$

или

$$\begin{aligned} \lg K_9 &= (pL_{AgCl} - pL_{CuCl}) + (pK_{[Cu(NH_3)_2]^+} - pK_{[Ag(NH_3)_2]^+}) = \\ &= 3,26 + (pK_{[Cu(NH_3)_2]^+} - pK_{[Ag(NH_3)_2]^+}). \end{aligned} \quad (11)$$

Проводя аналогичное суммирование, можно получить уравнение осаждение серебра из сульфитного раствора хлоридом меди (I):



Константу равновесия реакции (12) можно выразить уравнением:

$$K_{12} = \frac{L_{CuCl}}{L_{AgCl}} \cdot \frac{K_{[Ag(SO_3)_n]^{1-2n}}}{K_{[Cu(NH_3)_m]^+}}, \quad (13)$$

или

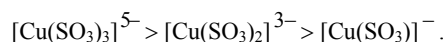
$$\begin{aligned} \lg K_{12} &= (pL_{AgCl} - pL_{CuCl}) + (pK_{[Cu(NH_3)_m]^+} - pK_{[Ag(SO_3)_n]^{1-2n}}) = \\ &= 3,26 + (pK_{[Cu(NH_3)_m]^+} - pK_{[Ag(SO_3)_n]^{1-2n}}). \end{aligned} \quad (14)$$

Результаты расчета констант равновесия возможных реакций взаимодействия кристаллического хлорида меди (I) с сульфитно-аммиачным раствором серебра приведены в табл. 1.

Анализ приведенных в табл. 1 данных позволяет сделать следующие выводы:

1. При избытке в растворе аммиака медь (I) переходит в раствор в виде диамина $[Cu(NH_3)_2]^+$. Это обуславливает максимальные константы равновесия реакций осаждения хлорида серебра из различных соединений серебра в растворе.

2. При избытке в растворе сульфит-иона наибольшие константы равновесия реакций осаждения серебра из различных соединений достигаются в случае образования в растворе три-сульфата меди (I). По мере уменьшения концентрации сульфит-иона константы равновесия снижаются в ряду



3. При любом соотношении концентраций в растворе аммиака и сульфит-иона в первую очередь образуется хлорид серебра из моноамина $[Ag(NH_3)]^+$ и моносульфита серебра $[Ag(SO_3)]^-$ и в последнюю очередь из диамина $[Ag(NH_3)_2]^+$ и дисульфита серебра $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$.

4. Большая величина констант равновесия ($K \approx 10^3 - 10^{10}$) позволяет считать реакции осаждения серебра в виде $AgCl$ из сульфитно-аммиачного раствора практически необратимыми.

Однако хлорид меди (I) является хорошим восстановителем. Изучение термодинамики процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе комплексными соединениями меди (I) (с учетом его растворения по реакциям (3) – (4)) и кристаллическим $CuCl$ проводили на сравнении стандартных ЭДС соответствующих реакции [7, 8]. Установлено, что

Таблица 1. Константы равновесия реакций осаждения серебра из сульфитно-аммиачного раствора

№ п/п	Реакция	lg K
1	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$	5,645
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	10,335
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	6,42
	$\text{CuCl}_T + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{NH}_3$	1,73
2	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-}$	8,35
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{SO}_3^{2-}$	6,30
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + \text{NH}_3$	7,415
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{NH}_3$	8,455
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + 3\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-} + \text{NH}_3$	9,135
3	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + 2\text{NH}_3$	3,50
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + 2\text{NH}_3$	4,54
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-} + 2\text{NH}_3$	5,22
4	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^-$	5,43
	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	6,47
	$\text{CuCl} + [\text{AgSO}_3]^- + 2\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$	7,15
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{CuSO}_3]^- + \text{SO}_3^{2-}$	3,38
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$	4,42
	$\text{CuCl} + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-} + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgCl} + [\text{Cu}(\text{SO}_3)_3]^{5-}$	5,10

непосредственное восстановление серебра в сульфитно-аммиачном растворе твердым восстановителем термодинамически несколько предпочтительнее, чем растворенными соединениями меди (I) [8].

Кроме того, сульфитно-аммиачные растворы обладают восстановительной способностью (SO_3^{2-} , NH_3) [9].

Осаждение серебра из сульфатно-аммиачного раствора с перемешиванием протекает в нестандартном режиме диффузионного потока, обусловленном отгонкой аммиака [10].

Установлено, что процесс осаждения серебра протекает по законам первого порядка. Из рассчитанных значений констант скоростей (табл. 2) видно, что при 85 °С (для CuCl_2) и 65 °С (CuCl) наблюдается резкое увеличение значений констант уже при мольном соотношении $\text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 50$. Кажущаяся энергия активации в интервале температур (35 – 85) °С изменяется от ~ 10 до ~ 75 кДж/моль, что позволяет говорить о переходе диффузионного режима процесса в кинетический.

Таблица 2. Значения констант скоростей при термическом осаждении серебра в присутствии CuCl (а) и CuCl_2 (б)

Мольное соотношение $\text{Cu} : \text{Ag}$	Температура, °С									
	25	35	55	65	85	25	35	55	65	85
	а					б				
1 : 100	0,05	0,093	0,155	0,175	0,300	-	0,06	0,075	0,105	0,138
1 : 50	0,075	0,084	0,116	0,157	0,310	-	-	0,100	0,103	0,280
1 : 25	0,073	0,090	0,127	0,155	0,250	-	-	0,070	0,130	0,470
1 : 5	0,064	0,058	0,110	0,250	0,500	-	-	0,090	0,140	0,450
1 : 2	0,07	0,05	0,165	0,230	0,975	0,07	0,07	0,145	0,180	1,100

Следовательно, при вводе CuCl или CuCl_2 в сульфитно-аммиачном растворе серебра должны протекать следующие процессы: осаждение AgCl , восстановление хлорида серебра и его комплексных соединений сульфит-ионом, аммиаком, комплексами меди (I), ионами меди (I) и кристаллическим CuCl . Кроме того, в данной системе протекают процессы восстановления комплексных соединений меди (I) аммиаком, сульфит-ионом до ионов меди (I).

Список литературы

- [1] Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. *Металлургия благородных металлов*. М.: *Металлургия*, 1972. 367 с.
- [2] Смирнов И.И., Шиврин Г.Н., Грайвер С.Б., Иванова Л.В. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 1982. №4. С. 61–66.
- [3] Пятницкий И.В., Сухан В.В. *Аналитическая химия серебра*. М.: *Наука*, 1975. 259 с.
- [4] Пат. 4269622 (США). Оpubл. в бюлл. «Изобретения в СССР и за рубежом», 1982. № 2. с. 22.
- [5] Шиврин Г.Н., Смирнов И.И., Вострикова Н.М. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 1988. № 3. С. 70–74.
- [6] Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник*. 2-е изд. перераб. Л.: *Химия*, 1978. 392 с.
- [7] Шиврин Г.Н., Вострикова Н.М., Павлова Е.И. Термодинамика процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе кристаллическим хлоридом меди (I) // *Красноярский институт цветных металлов*. Красноярск, 1989. 9с. Деп. в ОНИТЭХим, 1.09.1989.
- [8] Шиврин Г.Н., Вострикова Н.М., Павлова Е.И. Термодинамика процессов восстановления серебра в сульфитно-аммиачном растворе комплексными соединениями меди (I) // *Красноярский институт цветных металлов*. Красноярск, 1989. 23 с. Деп. в ОНИТЭХим 1.09.1989.
- [9] Шиврин Г.Н., Смирнов И.И., Вострикова Н.М. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 1989. № 3. С. 31–35.
- [10] Иванова Л.В., Васильева Н.М., Шиврин Г.Н. О механизме осаждения серебра из аммиачных растворов, содержащих сульфит-ион // *Красноярский институт цветных металлов*. Красноярск, 1983. 11 с. Деп. в ОНИТЭХим, № 1121 XII Д83.

Use of Chloride Copper (I) in the Process Recovery Silver from Sulfite-Ammonium of Solutions

Natalia M. Vostrikova and Alexander I. Rumin
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The behavior of silver sulfite-ammonium chloride solution in the presence of copper (I). The presence of chloride ions in the sulfite-ammonia solution of silver promotes the transformation of the lower complex amines and sulphites of silver to the highest. It is possible the calculation of equilibrium constants of reactions of crystalline copper chloride (I) with sulfite-ammonia solution of silver. The effect of excess ammonia and sulfite ion on the behavior of copper (I). When you type in the copper chloride-ammonium sulfite solution of silver occur following processes: deposition of AgCl, the restoration of silver chloride and its complex compounds of sulfite ion ammonia complexes of copper (I), copper ions (I) and crystalline CuCl.

Keywords: sulfite-ammonia solutions of silver chloride, chloride of copper, the processes of recovery.
