

УТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСІВ ТІОСУЛЬФАТУ МІДІ

© Іванишин С.І., 2012

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

Ключові слова: тіосульфат міді, потенціометрія, спектроскопія, кристалізація.

Treatment of copper(II) sulfate with sodium thiosulfate was investigated by potentiometric and spectroscopic methods and showed influence of reagent concentration in system on potential, process of formation of complexes of copper thiosulfate and their crystallization at different medium pH.

Keywords: copper thiosulfate, potentiometry, spectroscopy, crystallization.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Заміна ртуті та ціанідів лужних металів при одержанні золота менш отруйними речовинами є актуальною задачею гідрометалургії. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є використання комплексів міді з аміаком та тіосульфатом [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Комплекси міді з аміаком та тіосульфатом використовуються як каталізатори окисно-відновної реакції тіосульфату з золотом чи з сріблом [3, 4]. Розроблено математичну модель процесу виділення срібла, яка описує окисно-відновні та рівноважні процеси комплексоутворення для низьких концентрацій аміаку [3, 4]. Як показано у [5, 6], тіосульфат ($S_2O_3^{2-}$) і тетратіонат ($S_4O_6^{2-}$) окисляються до сульфату на повітрі при атмосферному тиску і 50-70 ° С в присутності оксиду міді, (Cu_2O) в лужному середовищі який в деяких випадках запропоновано використовувати в якості каталізатора. Процес окиснення тіосульфату в присутності іонів міді проходить ряд стадій, які передбачають комплексоутворення, продуктами якого є $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ та $[Cu(S_2O_3)_3]^{4-}$, та окиснення тіосульфату киснем повітря до $S_4O_6^{2-}$ та $S_3O_6^{2-}$, у результаті чого утворюються сульфати. Окиснення $S_4O_6^{2-}$ на Cu_2O проходить 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 сульфиду срібла як у присутності аміаку, так і без нього при різних концентраціях тіосульфату та міді, при цьому змінюється значення рН розчинів. Показано, що іони міді прискорюють процес.

У більшості робіт зазначено, що діючими реагентами є комплекси міді з трьома іонами тіосульфату незалежно від початкових концентрацій реагентів у розчині. Крім того, дослідження проводили у лужному середовищі, переважно з рН понад 10. Саме тому ця робота присвячена дослідженню впливу концентрації реагентів на потенціал системи при різних рН середовища, та процес утворення комплексів міді з тіосульфатом.

Дослідження: процесу комплексоутворення, кристалізації тіосульфату міді потенціалу розчинів $Na_2S_2O_3$ та $CuSO_4$ залежно від співвідношень концентрацій розчинів сульфату міді (II) та тіосульфату натрію за різних значень рН не проводилось. У цій роботі розглядається взаємодія іонів міді (II) з тіосульфат іонами та кристалізація тіосульфату міді.

Мета роботи – дослідити умови утворення кристалів тіосульфату міді (II).

Експериментальна частина

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

Для одержання комплексу тіосульфату міді розчини змішували в рівних об'ємах при безперервному перемішуванні і витримували до утворення осаду при температурі 18⁰С. Потенціометричні дослідження проводили на приладі рН-673 з використанням хлорсрібного та платинового електродів. Спектроскопічні дослідження розчинів в області 300 – 1000 нм було проведено з використанням спектрофотометра Specord M40 (Carl Zeiss, Jena). Мікрофотографії кристалів тіосульфату міді у водній дисперсії були зроблені за допомогою мікроскопу МИН-5 (ОМО, Росія).

Результати та їх обговорення

Внаслідок взаємодії сульфату міді з тіосульфатом можливе утворення продуктів різного складу залежно від їх початкових концентрацій та рН середовища. Результати попередніх досліджень (4, 5) показали, що при взаємодії CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ близько до нейтрального процес проходить постадійно, 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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ у результаті гідролізу CuSO_4 . Подальше додавання $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ призводить до утворення дисперсії жовтого кольору CuS_2O_3 . При мольному співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 понад 2,5 утворюється жовтий розчин суміші комплексів $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ відповідно до [4–6]. За цих умов процес проходить нестабільно, деякі стадії процесу можуть бути відсутні через розпад нестійких постадійно утворених 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 детальнішого вивчення цього процесу досліджували залежність потенціалу розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та CuSO_4 при різних мольних співвідношеннях та різних значеннях рН. Потенціал розчинів CuSO_4 коливався в межах 160 – 190 мВ залежно від рН середовища. В 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 розчину концентрацією 0,61 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ становив -90 мВ у нейтральному середовищі, та – 190 мВ при рН 10. У 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 приводить до незначного зменшення потенціалу до 120 мВ при співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 приблизно 1,6. Випадати жовті кристали CuS_2O_3 починають при співвідношенні компонентів, яке дорівнює 1, за співвідношення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 , що дорівнює 1,7, спостерігається скачок потенціалу до 30 мВ та повне розчинення дисперсії CuS_2O_3 . На рис. 1 крива 2 показує, що при рН 5,6 спостерігається аналогічна картина, однак при невеликому співвідношенні $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 , що дорівнює 0,2, спостерігається випадіння світло-голубої дисперсії $\text{Cu}(\text{OH})_2$, яка поступово перетворюється на жовту дисперсію CuS_2O_3 . Вигляд характерних кристалів CuS_2O_3 , які утворюються в 1 та 2 випадках, наведено на рис. 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 , яке дорівнює 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 тіосульфату міді протягом декількох годин. У разі титрування розчину CuSO_4 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. За такого співвідношення різко падає потенціал – до -30 мВ, голубий розчин змінює забарвлення на жовтий, протягом процесу не спостерігається випадання кристалів CuS_2O_3 .

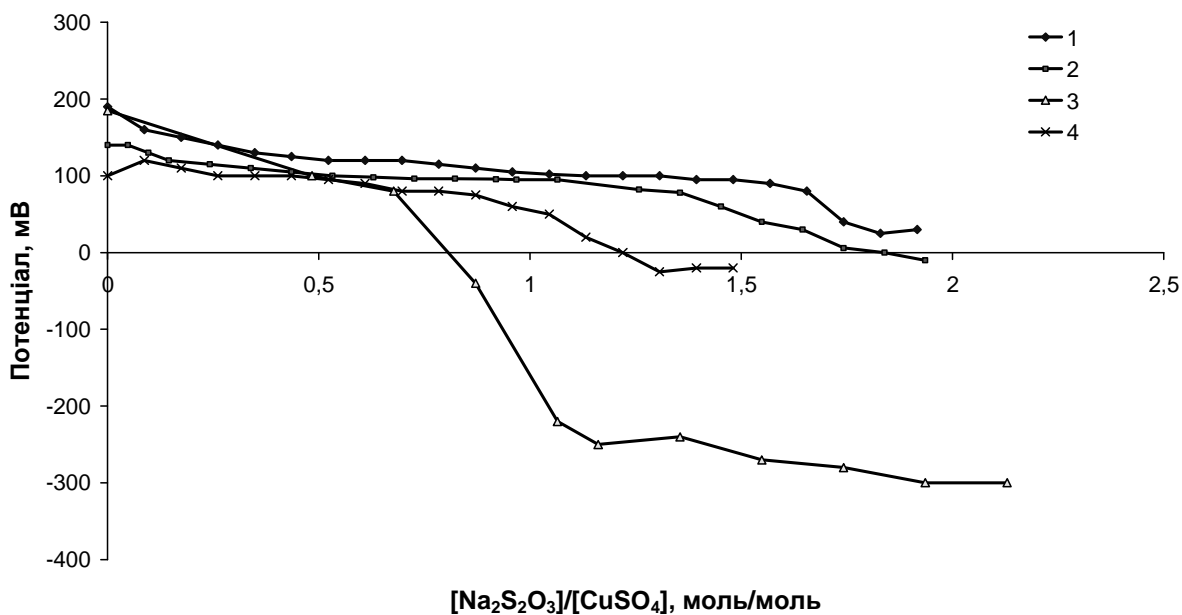


Рис. 1. Залежність потенціалу розчинів CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ від співвідношення $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до CuSO_4 при початковій концентрації розчину сульфату міді 0,625 моль/л, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,61 моль/л рН 2(1), 5,6 (2) рН 10 (3,4) та в присутності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

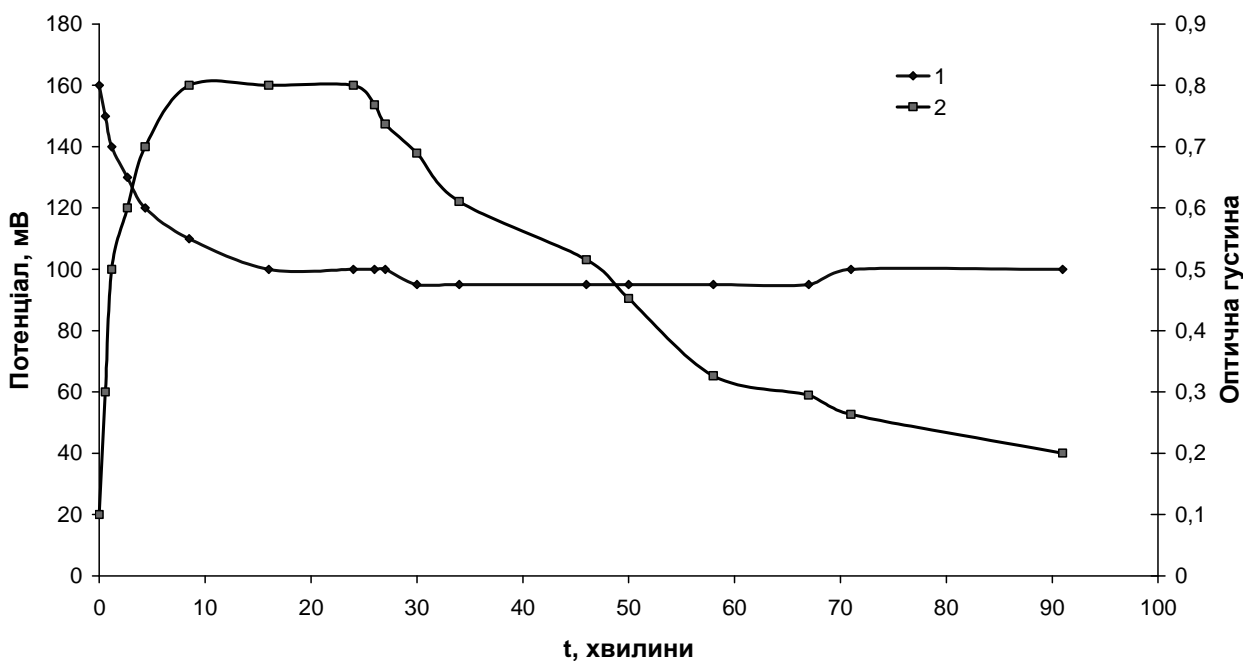


Рис. 2. Зміна потенціалу (1) та оптичної густини при довжині хвилі 670 нм (2) розчину з початковою концентрацією 0,625 моль/л CuSO_4 0,61 моль/л; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і рН 2

Як видно з рис. 3, максимум на 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 , за подальшого збільшення 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.

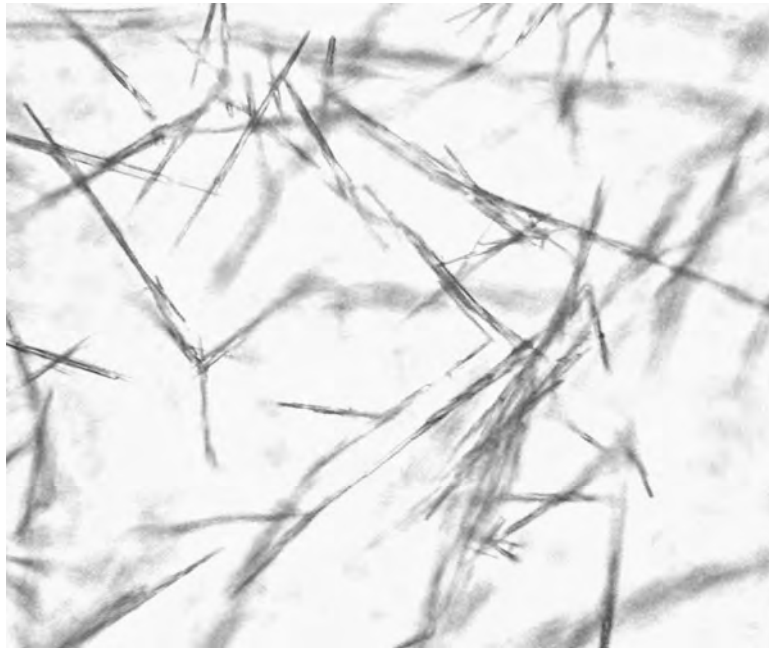


Рис. 3. Мікрофотографія кристалів CuS_2O_3 одержаного при початковій концентрації $0,62$ моль/л CuSO_4 та $0,61$ моль/л; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і рН 2. Збільшення в 1500 разів

Кінетику утворення кристалів CuS_2O_3 було вивчено потенціометричним та спектроскопічними методами (рис. 4). Як видно, потенціал суміші розчинів падає протягом 15 хв, при цьому оптична густина розчину при довжині хвилі $600\text{--}700$ 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 хвилин спостерігається утворення та випадіння кристалів CuS_2O_3 . Подальше падіння оптичної густини приводить до збільшення концентрації кристалів CuS_2O_3 . Слід зазначити, що ріст величини кристалів незначний, а їх концентрація значно збільшується протягом 40 хвилин.

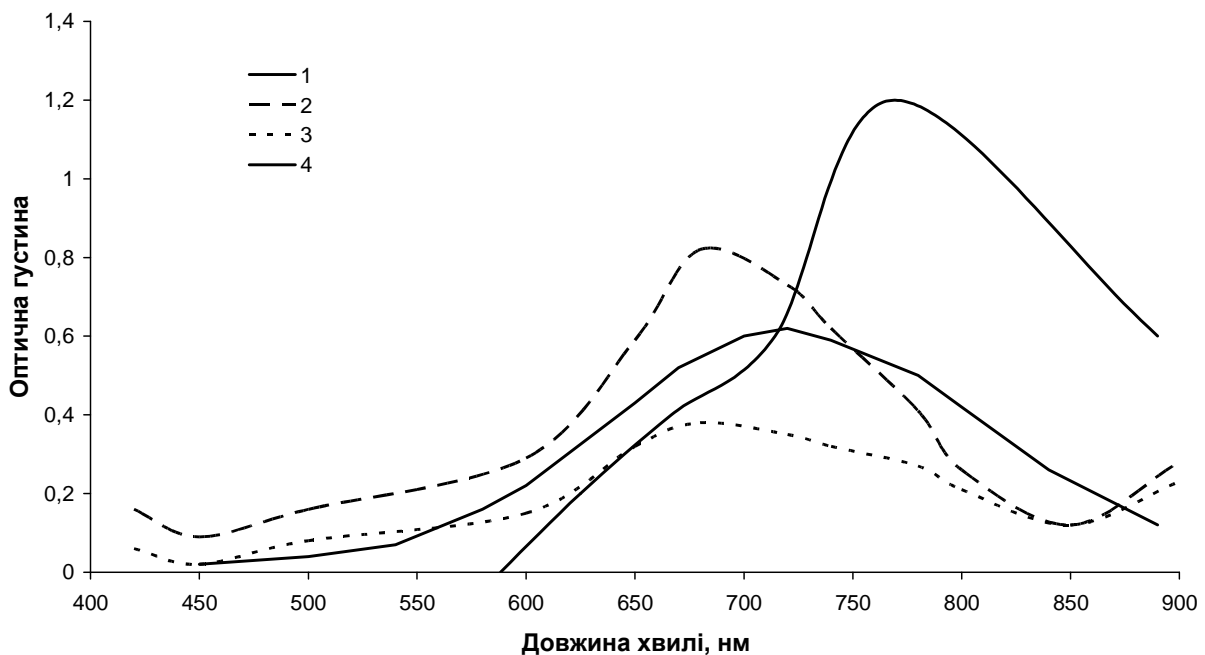


Рис. 4. Спектри розчинів CuSO_4 з початковою концентрацією $0,625$ моль/л (1); CuSO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з концентраціями $0,49$ і $0,2$ (2); $0,25$ і $0,3$ (3); $0,2$ і $0,4$ (4) при рН 2

Висновки

Показано, що при утворенні тіосульфату міді 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 піка в області 670 нм. Утворення комплексів міді з двома і трьома іонами тіосульфату приводить до зменшення потенціалів до 0–30 мВ в кислому середовищі і до -190 мВ у лужному середовищі. Формування голчастих кристалів тіосульфату міді спостерігається лише в кислому та нейтральному середовищах. Дослідження кінетики утворення кристалічної фази показало, що спостерігається збільшення кількості кристалів з часом, а їх розміри збільшуються незначно.

1. R. Briones and G. T. Lapidus. *The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system. Hydrometallurgy Volume 50, Issue 3, November 1998.* – P. 243–260. 2. S. Roychowdhury, S. K. Ghosal and P. K. De. *Role of environmental variables on the stress corrosion cracking of sensitized AISI type 304 stainless steel (SS304) in thiosulfate solutions. Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, Vol. 13, N 5.* – P. 575–582. 3. Briones R.; Lapidus G.T. *The leaching of silver sulfide with the thiosulfate-ammonia-cupric ion system.; Rare Metals Volume 30, Number 2, 105–109.* 4. Suchun Zhang and M.J. Nicol *An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions Part I: Alkaline solutions Journal of Applied Electrochemistry, 2003, Vol. 33, N 9.* – P. 767–775. 5. Yiqi Cui, Xiong Tong and Alejandro Lopez-Valdivieso ; *Silver sulfide leaching with a copper-thiosulfate solution in the absence of ammonia Rare Metals Vol. 30, No 2 . Apr. 2011.* – P. 105. 6. Lloyd C. Daniels *Cuprous salts of oxygen acids and a new method for preparing cuprous salts. [preliminary paper.] J. Am. Chem. Soc., 1915, 37 (5), pp. 1167–1171.* M. Chanda¹, a and G.L. Rempe. *Cuprous oxide catalyzed air oxidation of thiosulfate and tetrathionate. J. Applied Catalysis Vol.23, Issue 1, 15 May 1986.* – P. 101–1107. 7. Suchun Zhang and M. J. Nicol *An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part II. Effect of Copper J.Applied Electrochemistry (2005) Vol. 35, Number 3, 339–345, DOI: 10.1007/s10800-004-7469-9.* 8. Suchun Zhang and M.J. Nicol *An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions Part I: Alkaline solutions Journal of Applied Electrochemistry, 2003, Vol 33, N 9.* – P. 767–775.