ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 6, 1974

УДК 546.562.31

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. С. ЧТЯН, С. Х. ЕГОЯН и Г. Г БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VII 1973

Кинетические параметры, получающиеся методом вращающегося диска в температурном интервале 25—75°, подтверждают диффузионный характер взаимодействия меди с серной кислотой. Рассчитаны размеры сольватированного иона меди и значение коэффициента диффузии.

Табл. 3, библ. ссылок 13.

Одним из основных направлений гидрометаллургического процесса является прямое растворение металлов, например, цианирование металлического золота и серебра [1], в котором лимитирующим этапом является восстановление кислорода до перекиси водорода [2,3]. Аналогичный механизм взаимодействия наблюдается при растворении металлической меди в растворе азотнокислого аммония в серной кислоте [4]. В этом случае окислителем является азотная кислота,образующаяся в процессе общего взаимодействия [5]. Соли минеральных кислот меди в большинстве случаев получаются вследствие непосредственного взаимодействия металла с кислотой [6].

Растворение металлов в присутствии кислорода осуществляется на границе раздела твердо-жидких фаз. Помимо общности механизма гетерогенного взаимодействия медь—кислота, каждый отдельный случай характеризуется специфичностью, которая обусловлена растворимостью кислорода в данной среде, степенью сольватации иона меди, величиной коэффициента диффузии этого иона и рядом других факторов.

В данном исследовании на основании экспериментальных данных обсуждены именно те характерные данные, которыми обусловлено изучаемое взаимодействие.

Актуальность поставленной задачи диктуется тем, что она лежит в основе получения сульфата меди в производственных условиях.

Экспериментальная часть

Кинетические параметры скорости и области взаимодействия медь—серная кислота определялись методом вращающегося диска [7]. Использовались реактивы: серная кислота (х. ч.), медный порошок (х. ч.), из которого был изготовлен диск.

При взаимодействии медь—серная кислота наблюдалось уменьшение серной кислоты, что приводило к увеличению содержания растворенной меди, концентрация которой определялась колориметрическим методом [8]. Отдельными сериями измерений был установлен строгий прямолинейный характер функций $\lg C = f(\tau)$ (интервал концентраций 3,25—9,27 *н*, число оборотов диска 60—360 *об/мин*, начальный объем растворов 125—360 *мл*), что доказывает правильность принимаемого уравнения [9] для расчетов константы скорости взаимодействия.

Таблица 1

Влияние температуры на величину константы скорости выщелачивания меди серной кислотой (площадь диска 2,50 *см*², исходный объем кислоты 0,25 *л*, число оборотов диска 60 *об/мин*, начальная концентрация кислоты 9,3 *н*)

Начальная температура опыта, °C	Значение $\frac{1}{T}$, $\frac{1}{°K}$	Время выщелачивания, *сек*	Константа скорости выщелачивания в данный период, $л \cdot см^2 \cdot сек^{-1/2} \cdot об^{-1/2} \cdot 10^5$	Среднее значение константы скорости выщелачивания за весь период времени, 10^5	$\lg K$
25	0,00335	18000 28800 4320	0,208 0,215 0,203	0,2086	—6,6807
35	0,00324	7200 10880 14400	0,253 0,235 0,24	0,2410	—6,6180
45	0,00314	18000 23400 28800	0,261 0,287 0,279	0,2820	—6,5498
55	0,00304	7200 10800 10800	0,314 0,299 0,318	0,3110	—6,5086
65	0,00295	18000 —	0,363 —	0,3630	—6,4389
75	0,00284	10800	0,400	0,4000	—6,3979

Линейный характер функции $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в интервале 25—75° (табл. 1) позволяет эмпирически рассчитать константы уравнения Аррениуса, эффективную величину энергии активации, а также значение температурного коэффициента процесса (табл. 2). Данные табл. 2 подтверждают диффузионный характер взаимодействия меди с серной кислотой в исследуемом интервале температур. Величина этого кинетического фактора должна обусловливаться скоростью диффузии растворенного агента на поверхности металла или образовавшихся в растворе продуктов вследствие химического взаимодействия. С целью определения лимитирующего этапа процесса количественно размеры и скорость движения сольватированного иона в сернокислом растворе оценены уравнением Стокса-Робинсона и Вишо [10—12].

Незначительные отклонения $\lambda_\infty \eta_0$ от среднего значения (табл. 3) показывают подчинение полученных данных правилу Вальден-Писаржевского. Согласно расчетам, величина радиуса сольватированного иона в сернокислой среде равна 4Å. В данном случае скорость диффузии является решающим фактором.

Таблица 2

Среднее значение константы уравнения Аррениуса, энергии активации и температурного коэффициента взаимодействия меди с серной кислотой $C=9{,}3$ *н*

Температурный интервал, °C	Среднее значение константы ур. Аррениуса		Энергия активации, *E*, *ккал/моль*	Среднее значение температурного коэффициента
	A	B		
25—75	1356,9	10,76	2,697	1,118

Таблица 3

Данные измерения электропроводности и вязкости медьсодержащих сернокислых растворов

Температура, °C	Экв. электропроводность, $см^2 \cdot ом^{-1}\ г \cdot экв^{-1}$	Экв. электропроводность при б/р $см^2 \cdot ом^{-1}\ г \cdot экв^{-1}$	Вязкость воды, *спз*	$\eta_0 \lambda_\infty$	Среднее значение $\eta_0 \lambda_\infty$
25	261,34	270	0,8903	240,38	240,35
45	301,75	403	0,5963	240,30	
65	359,00	554	0,4340	240,43	
85	390,30	720	0,3340	240,40	

Коэффициент диффузии, рассчитанный из уравнения

$$D^{\frac{2}{3}} = \frac{K \cdot \nu^{\frac{1}{6}} m}{6{,}12 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{\frac{1}{2}}}$$

(ν — кинетическая вязкость раствора), составляет $0{,}2118 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*.

Таким образом, реакция меди с серной кислотой в интервале 25—75° имеет диффузионный характер. Вследствие высокого потенциала и плотности заряда ионы многовалентных элементов не могут существовать в водных растворах в виде свободных катионов. Они образуют ионы комплексного типа. Радиус иона двухвалентной меди оценивается от 0,82 до 0,96Å [13], а по непосредственному расчету, полученному на основании экспериментальных данных, эта величина составляет 4 Å.

ՊՂՆՁԻ ԵՎ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Ս. Խ. ԵՂՈՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Պտտվող սկավառակի օգնությամբ 25—75° ջերմաստիճանային տիրույթում պղինձ-ծծմբական թթու փոխազդման կինետիկական տվյալները հաստատում են փոխազդման դիֆուզիոն բնույթը։ Էլեկտրահաղորդականության և մածուցիկության տվյալների հիման վրա հաշվարկվել են սոլվատացված պղինձ իոնի շառավիղը, ինչպես նաև նրա դիֆուզիայի գործակիցը ծծմբաթթվական լուծույթի միջավայրում։

ON SOME ASPECTS OF INTERACTION OF METALLIC COPPER WITH SULFURIC ACID

G. S. CHTIAN, S. Kh. EGHOYAN and H. G. BABAYAN

Kinetic data obtained by the method of the revolving disk at 25—75° confirm the diffusion character of the interaction of copper with sulfuric acid.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф. А. Форвард, Дж. Халперн,* ЖПХ, 30, 1, 3 (1957).
2. *В. Г. Тронев, С. М. Бондин,* ДАН АН СССР, 16, 281 (1931).
3. *В. Г. Тронев, С. М. Бондин,* ДАН АН СССР, 16, 313 (1937).
4. *J. Halpern,* Electrochem. Soc., 100, 421 (1951).
5. *А. Н. Крестовников, А. Х. Курумчин,* Металлургия цветных металлов, Металлургиздат, 1957, стр. 212.
6. *И. Н. Плаксин, Д. М. Юхтанов,* Гидрометаллургия, Металлургиздат, 1949.
7. *В. Г. Левич,* Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1963, М., стр. 51, 52, 54.
8. *Ю. Н. Книпович,* Анализ минерального сырья, Гос. научно-тех. изд. хим. лит., Л., 1956, стр 847.
9. *Г. Г. Бабаян, Г. С. Чтян, Г. С. Паносян, М. В. Асланян,* Арм. хим. ж., 25, 906, (1972).
10. *R. Stoks,* J. Am. Chem. Soc., 76, 1988 (1954).
11. *R. Stoks,* J. Am. Chem. Soc., 76, 1991 (1954).
12. *B. Wischon,* J. Am. Chem., 76, 2026 (1954).
13. «Справочник химика», Изд. «Химия», т. 1, 1966, стр. 283.