

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И СЕРЕБРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Поступило 15 IX 1979

Рпс. 4, библ. ссылок 10.

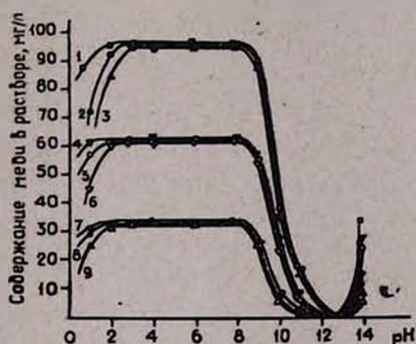
18

Во всех опытах соотношения тиосульфата натрия и сульфата меди или азотнокислого серебра выбирались таким образом, чтобы получить тиосульфатные комплексы меди и серебра, соответствующие формулам



Опыты по изучению устойчивости тиосульфатного комплекса меди и серебра в зависимости от pH среды, температуры и концентрации проводились в реакторе с магнитной мешалкой при 25, 50 и 75°. Кислотность растворов определялась с помощью pH-метра «pH-262» со стеклянным электродом. Растворы тиосульфатных комплексов готовились с содержанием серебра (мг/л): 122,5; 227,5; и 350 и меди: 115,5; 220,5 и 332,5. pH исходных растворов тиосульфатных комплексов серебра и меди соответственно равны ~10,8 и ~6,8. Кислотность растворов в течение всего опыта поддерживалась постоянной с помощью буферных растворов [7]. В каждом опыте бралось по 20 мл раствора тиосульфатного комплекса требуемой концентрации и к нему добавлялось 50 мл буферного раствора для поддержания pH среды.

Рис. 1. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ от кислотности раствора, температуры и концентрации. Кр. 1, 4, 7, при 25°; 2, 5, 8—50°; 3, 6, 9—75°. C_{Cu} , исх., мг/л: 1, 2, 3—95; 4, 5, 6—61; 7, 8, 9—31.



Время перемешивания раствора во всех опытах составляло 1 ч, а отстоя—15 ч. После этого раствор отфильтровывался и в нем определялось содержание меди и серебра с помощью атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1». Содержание меди в растворе определялось также колориметрически с помощью диэтилдитиокарбамата натрия [8].

Тиосульфатный комплекс меди в щелочной среде (рис. 1) разлагается, начиная с pH 8, а при pH 13 содержание меди в растворе снижается до минимума.

Присутствие меди в растворе при pH 14 объясняется амфотерным свойством гидроксида двухвалентной меди [3]. Окисление одновалентной меди в комплексе, возможно, осуществляется кислородом воздуха.

Тиосульфатный комплекс меди разлагается и в кислой среде (рис. 1, кр. 1—9). В зависимости от температуры раствора разложение $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ в солянокислой среде происходит с образованием как хлорида меди (II), так и сульфида меди (II) [2].

При температуре раствора 25° (кр. 1, 4, 7) комплекс разлагается с образованием растворенного соединения меди, в котором медь находится

в катионной форме, а с повышением температуры, особенно при 75° (кр. 3, 6, 9), комплекс разлагается с образованием сульфида меди.

Установлено, что с повышением температуры комплекс начинает разлагаться при более высоком значении pH раствора (рис. 1, кр. 3, 6, 9). Состояние ионов меди при pH от 0 до 3 было изучено электрофорезом на бумаге. Для подтверждения результатов электрофореза была изучена сорбция тиосульфатного комплекса меди в статических условиях на анионите АВ-17 в Cl-форме при 25°, в зависимости от кислотности раствора в интервале pH от 0 до 6.

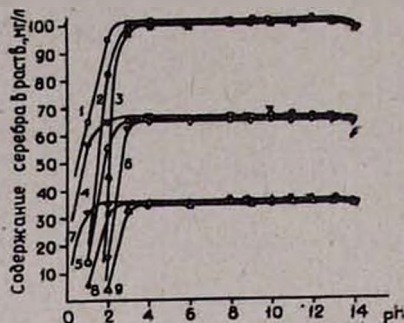
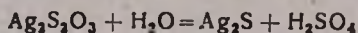
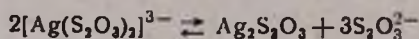


Рис. 2. Зависимость устойчивости $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора, температуры и концентрации. Кр. 1, 4, 7 при 25°; 2, 5, 8 — 50°; 3, 6, 9 — 75°. C_{Ag} , мг/л: 1, 2, 3 — 99; 4, 5, 6 — 65; 7, 8, 9 — 33.

Установлено, что, если при pH раствора от 0 до 1 почти не происходит сорбции ионов меди, то после $pH \geq 2$ количество сорбированной меди не зависит от кислотности раствора. В отличие от тиосульфатного комплекса меди, комплекс серебра устойчив в щелочной среде независимо от его концентрации и температуры раствора в исследуемом интервале (рис. 2). Тиосульфатный комплекс серебра разлагается в кислой среде и процесс разложения комплекса ускоряется с повышением температуры (кр. 3, 6, 9). Механизм разложения можно представить следующим образом [10]:



Изменение концентрации почти не влияет на устойчивость тиосульфатного комплекса серебра в интервале pH от 0 до 14. Исследования показали, что тиосульфатный комплекс серебра при температурах раствора от 25 до 75° и концентрации от 33,0 до 100 мг/л серебра устойчив в интервале pH от 3 до 13,5. С целью изучения взаимного влияния тиосульфатных комплексов меди и серебра на их устойчивость были приготовлены смеси их растворов так, чтобы сумма равных массовых концентраций меди и серебра после добавления буферного раствора составляла 33, 65 и 100 мг/л. Поскольку величина pH раствора тиосульфатного комплекса серебра равна $\sim 10,8$, а в такой среде происходит разложение тиосульфатного комплекса меди, то для его предотвращения pH раствора тиосульфатного комплекса серебра предварительно был доведен до 3,5 с помощью 0,1 н раствора соляной кислоты. Кислотность

приготовленных смесей тиосульфатных комплексов меди и серебра находилась в интервале рН от 3,5—5,0. Ход исследований аналогичен вышеописанному.

Как видно из рис. 3 и 4, устойчивость тиосульфатного комплекса меди и серебра в кислой области рН почти не изменялась.

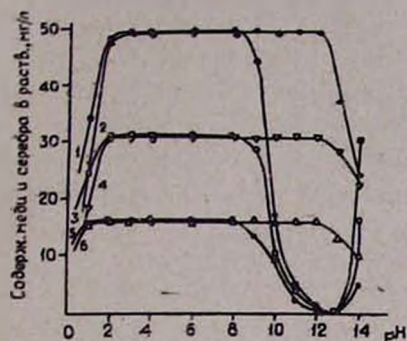


Рис. 3. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора и концентрации при температуре раствора 25°C . Кр. 1, 2, 5 соответствуют $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$; 2, 4, 6 — $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Сисх., Ме, мг/л: 1, 2 — 50; 3, 4 — 33; 5, 6 — 17.

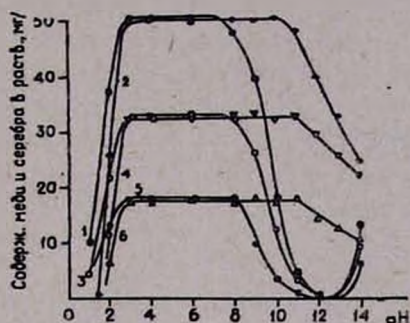


Рис. 4. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора и концентрации при температуре раствора 75°C . Кр. 1, 3, 5 соответствуют $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$; 2, 4, 6 — $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Сисх., Ме, мг/л: 1, 2 — 50; 3, 4 — 33; 5, 6 — 17,5.

Устойчивость тиосульфатного комплекса серебра при рН 12 и температуре раствора 25° (рис. 3, кр. 2, 4, 6) начинает резко падать, чего не наблюдалось в растворах, содержащих только комплекс серебра. По-видимому, имеет место соосаждение комплекса серебра с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. С повышением температуры раствора устойчивость тиосульфатного комплекса серебра в щелочной области рН понижается (рис. 4, кр. 1, 4, 6).

Устойчивость тиосульфатных комплексов серебра и меди почти не зависит от их концентрации в интервалах от 17,5 до 50 мг/л. Кривые устойчивости тиосульфатного комплекса меди в присутствии комплекса серебра в щелочной среде (до рН 13) почти сохраняют свой прежний вид, с той лишь разницей, что с повышением температуры раствора комплекс меди начинает разлагаться при более низком значении величины рН (рис. 4, кр. 1, 3, 5).

Из проделанной работы следует, что тиосульфатные комплексы меди и серебра при совместном их присутствии в растворе не разлагаются только при рН от 3 до 7,5, независимо от концентрации и температуры раствора в выбранном интервале.

ՊՂՆՁԻ ԵՎ ԱՐՄԱԹԻ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՏԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՎԱՐՔԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՄԻՐՆԵՐ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ռ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Լ. Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են պղնձի և արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի կա-
յունության կախվածությունը լուծույթի թթվայնությունից, ջերմաստիճանից
և կոնցենտրացիայից: Պարզված է, որ $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ քայքայվում է $\text{pH} < 2$
և $\text{pH} > 8$ սահմաններում, իսկ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ կայուն $\text{pH} 2 \div 13,5$ միջակայ-
քում: Էլեկտրոֆորեզ թղթի վրա և իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի
եղանակներով ուսումնասիրել է պղնձի իոնի վիճակը թթվային միջավայ-
րում: Ցույց է տրվել տեխնոլոգիական թիոսուլֆատային լուծույթից արծաթի
և պղնձի բաժանման հնարավորությունը:

THE BEHAVIOUR OF COPPER AND SILVER THIOSULPHATE
COMPLEXES IN DIFFERENT GONDITIONS

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN, R. V. AROUTYUNIAN
and G. G. BABAYAN

The dependence of the stability of copper and silver thiosulphate
complexes upon the solution activity, temperature and concentration has
been investigated. It has been found that $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ decomposes be-
tween a pH interval of 2—8, while $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ is stable in the range
of 2~13.5 pH values. The state of copper ions in acid media has been
studied by electrophoresis and ion-exchange chromatography.

The possibility of separating copper and silver from industrial
thiosulphate solutions has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Mercus, Acta chem. Scand, 11, 69 (1957).
2. Л. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова, ЖАХ, 11, 278 (1956).
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, 1966, стр. 434.
4. H. Chatean, J. Pouradler Compt. rend., 240, 1882 (1955).
5. В. Ф. Торопова, И. А. Сиротина, Т. И. Лисова, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 115, 43 (1955).
6. Д. И. Рябчиков, В. Г. Сильниченко, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 19 (1947).
7. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 223.
8. Научные записки ГИНЦВЕТМЕТ, 1971, стр. 151.
9. В. Ф. Торопова, Т. И. Лисова, ЖОХ, 24, вып. 3, 423 (1954).
10. А. Б. Даванкова, В. М. Лауфер, Л. Б. Зубакова, Теория и практика сорбционных процессов, Тр. НИИ хроматографии ВГУ, Воронеж, вып. 2, 1968, стр. 89.