

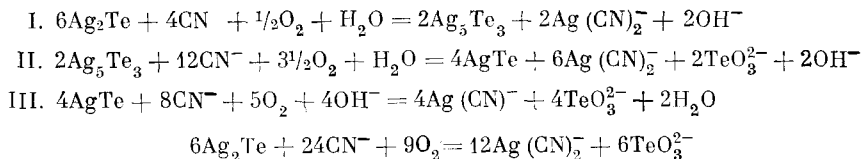
И. А. КАКОВСКИЙ, Н. И. СОРОКИНА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ТЕЛЛУРИДА СЕРЕБРА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ

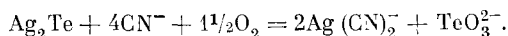
(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 IV 1972)

При исследовании кинетики цианистого процесса было отмечено большое влияние пленок, образующихся на поверхности теллурида серебра, которые пассивируют ее и искажают закономерности, характерные для неосложненных диффузионного и кинетического режимов растворения (¹). Медленным звеном процесса в этом случае была не скорость самой химической реакции и не диффузия через слой жидкости к реакционной поверхности, а диффузия сквозь пленку твердых промежуточных продуктов на этой поверхности.

Электронографическим анализом пленки, образовавшейся на диске (температура 25°, продувка раствора воздухом, концентрация цианида 0,12 и КОН 0,01 мол/л, т. е. запредельная область по цианиду (¹)), установлено, что пленка состоит из двух слоев: Ag_2Te_3 (внутренний, толстый) и AgTe (наружный, тонкий). Следовательно, растворение теллурида серебра в цианистых растворах в присутствии кислорода протекает не менее чем в три стадии:



или



Для уточнения механизма процесса растворения был поставлен ряд опытов. Первый был проведен в следующих условиях: в две конические колбы помещены навески порошка теллурида серебра, цианида калия и едкого кали. Затем колбы были заполнены до верха дистиллированной водой с известной концентрацией кислорода (определен по (²)) и закрыты пробками так, чтобы не оставалось пузырька воздуха. Колбы были помещены в термостат, где их перемешивали в течение длительного времени, после чего раствор был отфильтрован под вакуумом и в нем определены количества серебра и теллура (серебро ксантогенатным методом (³), теллур иодометрически (⁴) с учетом титрования «слепой» пробы).

В первой пробе (продолжительность перемешивания 20 суток) концентрации были следующие: кислород $3,2 \cdot 10^{-4}$, серебро $6,1 \cdot 10^{-4}$ и теллур $1,55 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Во второй колбе (перемешивание 320 суток); кислород $3,0 \cdot 10^{-4}$, серебро $6,7 \cdot 10^{-4}$, теллур $1,67 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, на 1 моль кислорода в первой колбе в раствор перешло 1,9 г-ат. серебра и 0,485 г-ат. теллура, а во второй соответственно 2,23 и 0,555 г-ат. (более длительное перемешивание), тогда как согласно суммарному уравнению реакции эти соотношения должны быть равны 1,33 и 0,67. Следовательно, серебро перешло в раствор в большем, а теллур в меньшем количестве, т. е. раство-

рение протекает инконгруэнтно. Это вызвано высокой концентрацией цианида в запредельной области, что способствует ступенчатому протеканию реакции — предпочтительно к стадиям с меньшим потреблением кислорода: для первой, второй и третьей стадий количества растворяемого серебра равны 4,0; 1,72 и 0,8. Поскольку найденные стехиометрические коэффициенты отличны от этих величин, можно утверждать, что протекают все три стадии, но с разными скоростями.

Следует отметить, что на порошке картина несколько иная, чем при установившемся режиме на диске (равнодоступность!). Для суждения о соотношении скоростей стадий нужны установившийся гидродинамический режим, равнодоступная поверхность и достаточная толщина растворимого образца. Поэтому были поставлены опыты с использованием методики вращающегося диска в автоклаве в следующих условиях: давление

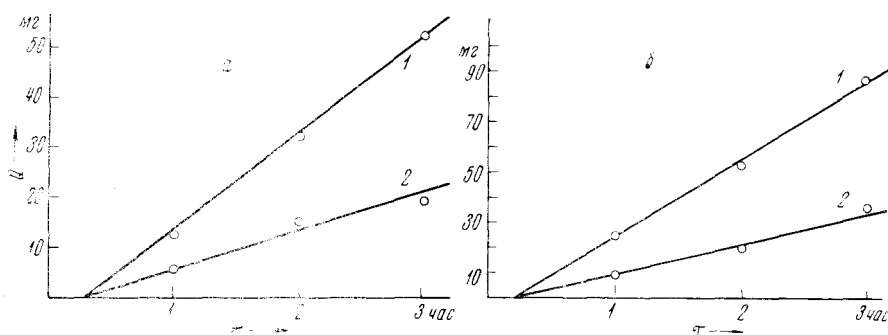


Рис. 1. Кинетические кривые скорости растворения серебра (1) и теллура (2) в «допредельной» (а) и «запредельной» (б) областях

кислорода 5 ат, температура 19°, число оборотов диска 1400 в 1 мин., концентрация KOH $5 \cdot 10^{-2}$ и цианида $2,5$ и $8 \cdot 10^{-2}$ мол/л (см. рис. 1). Скорости растворения серебра и теллура в допредельной области ($2,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л цианида) равны $1,50$ и $0,525 \cdot 10^{-8}$, а в запредельной ($8 \cdot 10^{-2}$ мол/л цианида) $2,33$ и $0,78 \cdot 10^{-8}$ г-ат/см²·сек. Как и при растворении порошка, серебро перешло в раствор в большем, а теллур в меньшем количестве, чем это следовало согласно суммарному уравнению реакции. Скорости растворения Ag и Te в допредельной области относятся как $1,50 \cdot 10^{-8} : 0,525 \cdot 10^{-8} = 2,86 : 1$, а в запредельной как $2,33 \cdot 10^{-8} : 0,78 \cdot 10^{-8} = 2,99 : 1$ (вместо $2 : 1$, согласно суммарному уравнению реакции). Следовательно, все эти опыты подтвердили данные электронографии: отдельные стадии реакции протекают с различными скоростями, в результате чего на поверхности растворяемого образца накапливаются твердые продукты реакций, которые и определяют скорости растворения.

Найденные скорости перехода в раствор серебра и теллура позволяют сделать некоторые выводы о скоростях отдельных стадий реакции. Отношение количеств растворенного серебра к теллуру для I стадии равно ∞ , для I + II равно 4, а для I + II + III (суммарной) равно 2. Данные, полученные для запредельной области (рис. 1б), дают величину 2,99. Если обозначить количества растворенных элементов в I, II и III стадиях через x , y и z , то можно написать следующее уравнение:

$$\sum \text{Ag} / \sum \text{Te} = (2x + 6y + 4z) / (2y + 4z) = 2,99; \quad x + 0,01y = 3,98z.$$

Членом $0,01y$ можно пренебречь, и тогда $z = x/3,98$, т. е. скорость III стадии в 4 раза ниже, чем первой.

Некоторые дополнительные сведения можно получить из результатов опытов, проведенных в колбах, для которых отношение $\text{Ag} : \text{Te}$ равно 3,94 и 4,01, т. е. еще больше сдвинуто в сторону стадий с меньшим потребле-

нием кислорода. Это объясняется условиями опытов: ограниченное количество кислорода при большом избытке твердой фазы (10-кратный избыток по отношению к рассчитанному по суммарной реакции) и ее большой удельной поверхности и предпочтительным расходом кислорода на стадии I и II. Найденные в этих опытах соотношения $Ag : Te$ практически совпадают с вычисленным для суммы стадий I + II. При протекании стадии I на 1 моль кислорода в раствор переходит 4 г-ат. элементов (только серебро), при протекании стадий I + II 2,5 г-ат. (Ag 2 и Te 0,5), а при протекании суммарной реакции — только 2 г-ат. Экспериментально же найдено: серебра 1,9 и 2,23 г-ат., теллура 0,485 и 0,555, что в среднем составляет 2,06 г-ат. серебра и 0,52 теллура, или в сумме 2,58 г-ат. на 1 моль кислорода. Согласно и этому расчету, количество растворенных элементов хорошо согласуется с протеканием только I и II стадий; условия проведения опыта позволили почти полностью устранить протекание III стадии. Но при растворении дисков, непрерывном подводе кислорода и установившемся режиме процесс протекает иначе, чем в колбах при ограниченном непополняемом количестве кислорода: по мере предпочтительного протекания стадий I и II будет увеличиваться толщина образующихся пленок, что будет замедлять их скорость и способствовать протеканию более медленной III стадии. Поэтому в установившемся режиме будут протекать все три стадии, а на поверхности диска будут пленки всех промежуточных продуктов, относительные количества которых должны определяться условиями опыта (состав раствора, температура, интенсивность перемешивания). В запредельной области концентрация цианида и скорость его диффузии сквозь пленку достаточно велики, но кислород находится в недостатке по отношению к цианиду, что способствует протеканию стадий I и II. На поверхности накапливается не только Ag_3Te_2 , но и $AgTe$, растворение которого и будет определять скорость процесса в целом.

Этот вывод подтверждается электронографическим анализом, согласно которому слой Ag_3Te_2 расположен глубже и толще, а поверхность его находится более тонкий слой $AgTe$. Оба эти слоя проницаемы и создают дополнительное диффузионное сопротивление. В допредельной области, когда у реакционной поверхности имеется избыток кислорода по отношению к цианиду, III стадия, т. е. растворение $AgTe$, не должна быть лимитирующей. Скорость растворения будет определяться доставкой реагентов, особенно цианида, к внутренним слоям — Ag_3Te и Ag_3Te_2 , хотя скорость собственно химического акта самих стадий I и II может быть и больше, чем стадия III. В этом случае пленка на поверхности диска состоит только из Ag_3Te_2 .

Исходя из сказанного, можно объяснить, почему одни и те же факторы (состав раствора и его температура, давление кислорода) по-разному влияют на скорость процесса в до- и запредельной областях по цианиду (см. (1)).

Повышение давления кислорода над раствором в допредельной области вызывает утолщение поверхностной пленки, но и ускоряет растворение за счет более интенсивной его диффузии сквозь пленку. В результате скорость растворения зависит от давления в степени $2/3$ (1). В запредельной области скорость процесса определяется скоростью растворения поверхностного слоя $AgTe$ (III стадия), т. е. диффузией кислорода через пограничный слой раствора, и зависит поэтому от давления в первой степени, а также и от интенсивности перемешивания. Повышение температуры, видимо, сильнее всего интенсифицирует III стадию — толщина стенки уменьшается вследствие более быстрого растворения $AgTe$. Поэтому в запредельной области экспериментальная энергия активации положительна и довольно велика ($\Delta E = +6,48$ ккал/моль (1)). В допредельной области с повышением температуры скорость растворения снижается ($\Delta E = -8,28$ ккал/моль (1)), что позволяет предположить, что медленным звеном в этих условиях является превращение Ag_3Te_2 в $AgTe$ и утолще-

ние вследствие этого пленки. Влияние щелочности раствора на скорость растворения теллурида серебра в до- и запредельной областях по цианиду также различно (¹), см. рис. 3). В допредельной области повышение щелочности замедляет I и II стадии реакции, а следовательно, и скорость всего процесса, так как ион гидроксила является продуктом этих реакций. В запредельной же области, где скорость определяется III стадией, скорость растворения увеличивается с повышением щелочности, так как ионы гидроксила являются исходным компонентом этой стадии.

В заключение надо отметить, что такой сложный, ступенчатый характер реакции с образованием промежуточных продуктов, осложняющих процесс,— явление далеко не единичное (⁵⁻⁷).

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
20 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Сорокина, И. А. Каковский, ДАН, 199, № 4, 844 (1971). ² В. С. Крым, Руководство по количественному и техническому анализу, Харьков, Киев, 1934, стр. 293. ³ И. А. Каковский, Тр. II научно-техн. сессии Инст. механ. обр., М., 1952, стр. 137. ⁴ Сборн. Аналитическая химия элементов. Селен и теллур, «Наука», М., 1971, стр. 68. ⁵ И. А. Каковский, Ю. М. Потапников, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 5, 81 (1962). ⁶ Ю. М. Потапников, И. А. Каковский, ДАН, 145, № 6, 1311 (1962). ⁷ F. Nabashi, N. Torres-Acuña, Trans. Metall. Soc. AIME, 242, 780 (1968).