

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и В. Г. ТРОНЕВ

ОКИСЛЕНИЕ CuS И ПЕРЕХОД Cu В РАСТВОР В ВОДЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 29 III 1939)

По литературным данным, как старым экспериментальным, например Weigel⁽¹⁾, так и новым теоретическим, например Verhoogen⁽²⁾, растворимость в воде сульфидов меди, естественных минералов или искусственно-осажденных из растворов, колеблется в пределах очень незначительных величин порядка $1 \cdot 10^{-13}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г/молекулы на литр при условиях комнатной температуры и атмосферного давления.

С повышением температуры, естественно, увеличивается растворимость сульфидов в воде, причем термодинамические расчеты Verhoogen показывают, что растворимость сульфидов можно увеличить во много тысяч раз повышением температуры до нескольких сот градусов.

Результаты работ Cohen⁽⁴⁾ говорят о малом влиянии гидравлического давления на растворимость твердых веществ в жидкостях, что можно объяснить незначительными изменениями объема и других свойств твердых и жидких веществ с давлением. В случае присутствия в системе газа, способного реагировать с компонентами системы, вопрос о влиянии давления на растворимость твердых веществ в жидкостях представляется гораздо более сложным и почти совершенно не изученным. Влияние давления на растворимость твердого вещества, например сульфида меди, в воде в присутствии кислорода, способного окислить сульфид до сульфата, будет фактически определяться влиянием давления в газовой фазе на скорость химического процесса. Литературных данных о подобного рода системах почти нет, так как сами по себе противоречивые данные о влиянии гидравлического давления на скорость реакций в конденсированных системах, например омыления эфиров, и подобных системах в отсутствие газовой фазы не могут дать указаний о поведении сульфидов в воде под давлением воздуха.

Все же по аналогии с результатами, полученными в прежних работах Тронева и Бондина⁽⁵⁾ о влиянии давления воздуха на переход в раствор благородных металлов — платины в кислотах и золота в цианидах — можно предполагать о положительном влиянии давления воздуха на растворение сульфидов в воде и других растворителях в связи с возможностью окисления сульфидов до растворимых сульфатов, в особенности при одновременном повышении температуры выше 100° .

В настоящем сообщении приводятся предварительные данные о влиянии повышенного давления воздуха до 100 атм. и температуры (до 150°) на окисление и растворение CuS в воде.

Влияние парциального давления кислорода на переход Cu из CuS в водный раствор

Для опытов бралась навеска сернистой меди, осажденной из раствора CuSO_4 сероводородом и высушенной при температуре 100° до постоянного веса.

Растворение нашего образца CuS при обычных условиях температуры и давления воздуха, не исключавших окисления в дистиллированной воде, определенное нами по методу электропроводности, достаточно удовлетворительно сходится с величинами растворимости в воде, полученными Weigel⁽¹⁾, но не Verhoogen⁽²⁾.

По Weigel за 24 часа $3.51 \cdot 10^{-6}$ г/моля на литр
по Verhoogen $2.4 \cdot 10^{-13}$ » » » »
(расч. для 25°)

с нашим образцом $5 \cdot 10^{-6}$ г/моля на литр

Навеска исходного материала помещалась в стеклянный стакан с 100 мл дистиллированной воды. Стакан ставился в обычный автоклав высокого давления со стеклянной мешалкой, колпачок которой закрывал негерметически отверстие стакана с навеской для предохранения от посторонних примесей (масла из сальника, продуктов коррозии материала автоклава и т. п.). Затем автоклав закрывался, ставился в масляный термостат, снабженный трансмиссией и терморегулятором, наполнялся воздухом или азотокислородной смесью до нужного давления и выдерживался в течение определенного времени при точном соблюдении одинаковых условий температуры, давления и скорости размешивания. После опыта производился анализ твердой и жидкой фазы на содержание меди и серы обычными методами.

Результаты опытов при различном парциальном давлении кислорода в газовой фазе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Постоянные условия опытов: навеска CuS — 1 г, 100 мл дистиллированной воды, продолжительность опыта 2 часа, температура 100° , общее давление в газовой фазе без нагрева 100 атм.

№ опыта	Парциальное давление кислорода в системе	Перешло в раствор меди в г на 100 мл H_2O в виде CuSO_4	% растворения Cu	Примечания
1	0.3 атм.	0.04	6.0	Применялся азот технич. с примесью O_2
2	16 »	0.30	45.4	Искусств. смесь
3	17 »	0.31	47	» »
4	20 »	0.33	50	Воздух
5	46 »	0.58	87.9	Смесь азота и O_2
6	46 »	0.58	87.9	То же Опыт продолжался не 2 ч., а 6 час.

Из табл. 1 видно, что с повышением парциального давления кислорода растворение CuS в воде при температуре 100° быстро возрастает, причем оказалось, что в растворе содержится сульфат меди, а в осадке — смесь непрореагировавшей CuS с продуктами гидролиза CuSO_4 , осадком зеленого цвета.

Последний (шестой) опыт, поставленный на более длительное время (6 часов вместо 2 часов в предыдущих опытах), показывает, что за 2 часа

достигается предел как скорости растворения, так и количества перешедшего в раствор Cu в воде. Повидимому по мере окисления главной массы CuS до CuSO₄ проходит и гидролиз последнего с образованием нерастворимой в воде основной сернокислой меди, в результате чего имеет место равновесие типа: $3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$, медленно сдвигающееся по мере увеличения концентрации CuSO₄ за счет окисления CuS в сторону осаждения кристаллов основной соли. За более продолжительное время (до 24 часов) это равновесие не удается значительно сдвинуть в сторону растворения CuS, так как последние частицы CuS обволакиваются продуктом гидролиза и очень медленно переходят в CuSO₄.

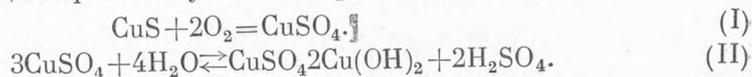
Анализ зеленого осадка, полученного таким образом окислением CuS, а также в отдельном опыте гидролизом насыщенного раствора CuSO₄ при температуре 100°, дал следующие результаты: 1. Основная соль, полученная окислением CuS, содержит: Cu 53.9%, SO₄ 27.0%.

2. Основная соль, полученная при гидролизе CuSO₄, содержит: Cu 52.2%, SO₄ 29.4%.

По литературным данным зеленый осадок основной сернокислой меди имеет следующий состав: по теории—Cu 53.7%, SO₄ 27.07%; по данным Schenstone⁽⁶⁾ полученный при гидролизе CuSO₄: Cu 54.90%, Cu 54.08%; SO₄ 26.78%, SO₄ 27.18%.

Аналогичные результаты получены для состава основной сернокислой меди Binder⁽⁷⁾, Genesley⁽⁸⁾ при других условиях получения кристаллов.

Таким образом попутно с выяснением вопроса о влиянии давления, сильно увеличивающего растворение CuS в воде, становится ясным и механизм происходящих при этих условиях процессов, а именно:



Влияние температуры на переход Cu из CuS в раствор в дистиллированной воде под давлением воздуха

Следующая серия опытов при различной температуре и прочих равных условиях была поставлена с целью подтверждения предполагаемого механизма окисления CuS и установления зависимости скорости перехода в раствор Cu в воде от побочного гидролитического процесса, связанного повидимому с упомянутым ранее равновесием (II).

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия опытов: давление воздуха 100 атм. (без нагрева), продолжительность 2 часа, объем растворителя 100 мл, размешивание

№ опыта	Навеска CuS в г	Температура в °C	Перешло в раствор на 100 мл			Примечание
			Cu в г	SO ₄ в г	Cu в раств. в %	
1	10	100	0.66	Нет	10	Значительные вкрапления непрореагировавшего CuS в массе основной соли
2	10	150	1.22	1.5	15.4	
3	10	200	1.23	2.99	18.6	
4	10	250	0.17	1.51	2.5	
5	1	100	0.33	—	50	
6	1	150	0.56	—	84.8	
7	1	200	0.61	—	92.4	
8	1	250	0.08	—	12	

Результаты опытов по табл. 2 показывают, что скорость окисления CuS и переход Cu в раствор растут с повышением температуры до какого-то оптимума, выше которого растворение более или менее резко в зависимости от исходной навески CuS уменьшается, что можно объяснить ускорением и усилением гидролиза образующегося сульфата. Образование значительных количеств свободной серной кислоты в растворе в опытах растворения CuS при температуре 150, 200 и 250° указывает на наличие при каждой температуре равновесного состояния между продуктами окисления CuS — CuSO_4 и продуктами гидролитического распада последнего—основной солью и серной кислотой. К вопросу об этих равновесных состояниях и изучении методом измерения электропроводности при высоких давлениях и температурах мы вернемся в одном из следующих сообщений.

В ы в о д ы. 1. Сульфид меди можно растворить за несколько часов в дистиллированной воде под давлением воздуха при температуре от 100 до 200° с образованием сульфатов меди.

2. Скорость перехода Cu в раствор в воде пропорциональна парциальному давлению кислорода в газовой фазе.

3. В результате гидролиза образовавшегося при окислении CuS сульфата меди остается нерастворимой в воде основная сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, количество которой зависит от температуры.

Лаборатория высоких давлений
Института общей и неорганической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
31 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Weigel, ZS. phys. Chem., **58**, 293 (1907). ² Verhoogen, Econ. Geol., **33**, 34 (1938). ³ Braun, Wiedem. Ann., **30**, 250 (1937). ⁴ E. Cohen, Пьезохимия конденсированных систем. ⁵ Тронев и Бондин, ДАН, XV, № 9 (1937); ДАН, XVI, № 5 и 6 (1937). ⁶ Schenstone, J. Ch. Soc., **17**, 375 (1885). ⁷ Binder, C. R., **201**, 893 (1935), ⁸ Genesley, Bull. ch. Fr., **4**, 111 (1937).