Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ОКИСНОГО И СУЛЬФИДНОГО ВИСМУТА

С. К. Афанасьев, В. Ф. Смачная

Обычно применяемые для разделения окисленных и сульфидных соединений висмута соляная [1, 2] и азотная [3] кислоты не позволяют количественно разделить окисленные и сульфидные минералы висмута.

В поисках более селективных растворителей нами исследованы приготовленные из основной соли азотнокислого висмута Bi_2S_3 (99,52%) крупностью — 0,04 *мм* и Bi_2O_3 (99,63%), гранулометрического состава: 11,1% класса — 0,044 + 0,020 *мм*; 45,0% класса — 0,020 ÷ 0,010 *мм*; 43,9% класса — 0,010 *мм*. Удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции инертных газов, для Bi_2S_3 и Bi_2O_3 соответственно равна $1{,}74 \cdot 10^5$ и $3{,}2 \cdot 10^3$ *см*^{2}/*г*.

Колебание температуры в опытах растворения не превышали ±0,5° С. Навеска исследуемого вещества 0,5 *г*, объем растворителя 300 *мл*.

При растворении Bi_2S_3 в серной кислоте (рис. 1) наблюдается быстрое торможение реакции, вплоть до практически полного прекращения. Вероятно, поверхность зерен Bi_2S_3 в процессе реакции покрывается пленкой продуктов реакции, препятствующей дальнейшему растворению. Аналогичная картина наблюдалась при растворении Bi_2S_3 в соляной кислоте [4].

Растворимость Bi_2S_3 в серной кислоте мало увеличивается с повышением температуры. Сернистый висмут заметно растворяется уже при концентрации серной кислоты 0,25 *г-экв/л*.

Для выяснения зависимости растворения Bi_2S_3 от величины навески твердого вещества поставлены опыты в равных условиях при одинаковом объеме растворителя.

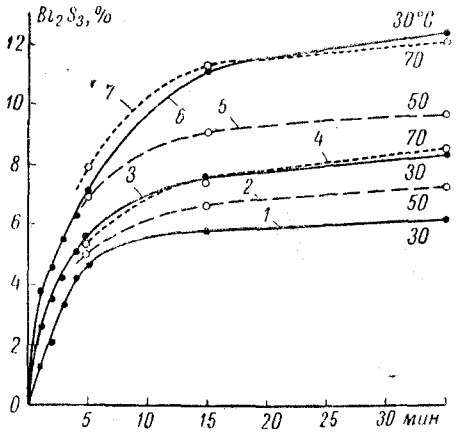


Рис. 1. Растворение сульфида висмута в серной кислоте различной концентрации, *г-экв/л*:
1 — 0,25; *2* — 0,25; *3* — 0,50; *4* — 0,25; *5* — 0,50; *6* — 0,75; *7* — 0,50

Как видно из табл. 1, растворимость Bi_2S_3 в серной кислоте в процентах от величины взятой навески практически не изменяется, а растворимость, выраженная в грамм-молях на 1 *л*, примерно в четыре раза больше при навеске 2 *г*, чем при навеске 0,5 *г*. Следовательно, растворение Bi_2S_3 прекращается задолго до наступления равновесного состояния. Растворимость сульфида висмута лимитируется величиной начальной поверхности твердой фазы.

Логарифмическая зависимость между рассчитанными приведенными начальными скоростями растворения, определенными по формуле Доливо-Добровольского [5], и концентрацией кислоты выражается прямой, наклон которой к оси абсцисс равен порядку реакции. Расчет дает величину 1,04, что свидетельствует о реакции первого порядка.

По данным опытов константы скорости растворения Bi_2S_3 в серной кислоте при 30, 50 и 70° С соответственно равны

$1{,}96 \cdot 10^{-9}$, $2{,}46 \cdot 10^{-9}$ и $3{,}12 \cdot 10^{-9}$ *см · мин*$^{-1}$. Кажущаяся энергия активации 2400 *кал/моль*. Следовательно, растворение Bi_2S_3 в серной кислоте протекает в диффузионной области.

Таблица 1

Зависимость растворимости Bi_2S_3 в серной кислоте от величины навески

Температура, °С	H_2SO_4, *мл*	H_2SO_4, *г-экв/л*	Время, *мин*	Растворимость Bi_2S_3			
				навеска 0,5 *г*		навеска 2 *г*	
				%	*г-моль/л*	%	*г-моль/л*
30	300	0,25	35	6,20	0,000201	6,12	0,000808
50	300	0,25	35	7,31	0,000237	7,18	0,000931
70	300	0,25	35	8,50	0,000275	8,36	0,001084

При растворении Bi_2O_3 в серной кислоте (рис. 2) растворимость сначала возрастает, а затем постепенно падает, приближаясь к предельной величине. Это можно объяснить попутным течением вторичных процессов образования основных

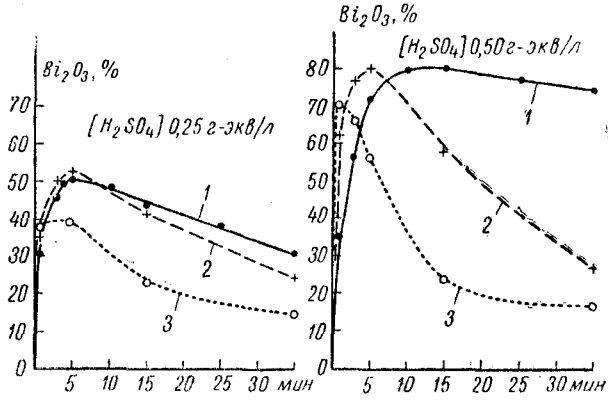


Рис. 2. Растворение трехокиси висмута в серной кислоте двух концентраций:
1 — 30° С; *2* — 50° С; *3* — 70° С

солей в результате гидролиза сернокислого висмута. При более высокой температуре (50 и 70° С) основные соли образуются быстрее, поэтому более резко падает растворимость окиси висмута. По-видимому, зерна Bi_2O_3 в ходе образования

основных солей покрываются пленкой этих солей и дальнейший процесс растворения прекращается.

Итак, с помощью растворов серной кислоты невозможно количественно отделить Bi_2S_3 от Bi_2O_3.

Таблица 2

Растворение Bi_2S_3 и Bi_2O_3 в 5-процентном растворе тиомочевины в серной кислоте

Температура, °С	Время, *мин*	Растворение при концентрации серной кислоты (*г-экв/л*), %					
		0,10		0,25		0,50	
		Bi_2S_3	Bi_2O_3	Bi_2S_3	Bi_2O_3	Bi_2S_3	Bi_2O_3
30	5	8,12	—	9,48	—	10,55	—
	10	—	79,81	—	85,54	—	91,26
	15	14,02	93,37	15,67	97,12	16,88	99,14
	25	16,51	97,54	17,34	100,00	18,99	100,00
	35	17,30	100,00	18,59	100,00	19,76	100,00
50	5	9,44	—	10,78	—	12,22	—
	10	—	98,02	—	99,08	—	100,00
	15	15,74	99,52	17,02	100,00	18,48	100,00
	25	17,30	100,00	18,54	100,00	19,94	100,00
	35	18,62	100,00	19,82	100,00	20,88	100,00
70	5	10,85	—	12,41	—	14,00	—
	15	17,00	—	18,42	—	19,74	—
	25	19,18	—	20,38	—	21,48	—
	35	20,25	—	21,16	—	22,04	—

Опыты по растворению Bi_2S_3 и Bi_2O_3 в сернокислых растворах тиомочевины * показали быстрое торможение реакции растворения Bi_2S_3. Повышение концентрации серной кислоты и температуры незначительно увеличивает растворимость сульфида висмута в 5-процентной тиомочевине. Опытами, поставленными в одинаковых условиях, было показано, что растворимость Bi_2S_3 в сернокислых растворах тиомочевины, выраженная в грамм-молях на 1 *л*, почти в четыре раза больше при навеске 2 *г*, чем при навеске 0,5 *г*. Следовательно, растворение Bi_2S_3 прекращается задолго до наступления равновес-

* Тиомочевина с ионами Bi^{3+} в кислой среде образует растворимое комплексное соединение желтого цвета [6]

$$[(CS(NH_2)_2)_3Bi]^{+3}.$$

ного состояния и лимитируется величиной начальной поверхности твердой фазы. Как видно из табл. 2, при всех исследованных концентрациях серной кислоты через 35 *мин* наступает полное растворение Bi_2O_3, причем с увеличением концентрации кислоты и повышением температуры растворение окиси висмута значительно ускоряется. Полное растворение Bi_2O_3 в 5-процентной тиомочевине при концентрации серной кислоты 0,25 н. и 0,5 н. наступает при 30° С через 25 *мин*, а при 50° С — через 15 *мин*, но при этом переходит в раствор до 18% Bi_2S_3.

Выводы

1. Растворение в серной кислоте различной концентрации и в 5-процентном растворе тиомочевины в сернокислых растворах не дает возможности количественно разделить Bi_2S_3 и Bi_2O_3.

2. Метод разделения сернокислыми растворами тиомочевины можно использовать для фазового анализа только при значительных содержаниях окисных и малых содержаниях сульфидных соединений висмута.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.

2. Леонтьева К. Д., Самохвалова Л. Г. Фазовый анализ руд на соединения висмута. Сб. «Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки». Изд. Гинцветмета, № 22, 1964.

3. Филиппова Н. А., Коростелева В. А. Фазовый анализ пылей ферромолибденового производства на соединения висмута. Сб. «Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки». Изд. Гинцветмета, № 22, 1964.

4. Афанасьев С. К., Смачная В. Ф. Кинетика растворения Bi_2S_3 в соляной кислоте. Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология, т. XII, вып. 1, 1969.

5. Доливо-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества. Зап. ЛГИ, т. XLII, вып. 3, 1963.

6. Бусев А. Н. Аналитическая химия висмута. Изд-во АН СССР, 1953.