

# EINFLUSS VON NATRIUMSULFID AUF DIE KINETIK UND DEN MECHANISMUS DER LÖSUNG VON KUPFER IN WÄSSRIGER AMMONIAKLÖSUNG

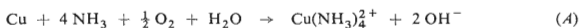
M. MIADOKOVÁ und M. TOMKOVÁ

*Institut für physikalische Chemie,  
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 29. April 1971

Sulfidionen inhibieren sehr wirksam das Lösen von Kupfer in wässriger Ammoniaklösung; bei höherer Konzentration kommt der Prozeß vollständig zum Stillstand. Die Größe dieses Effektes wird bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Der Mechanismus der Sulfideinwirkung wird mit seiner Oberflächenadsorption und der Reaktion mit dem primären Reaktionsprodukt unter Entstehen einer Kupfer(II)-sulfidschicht, deren physikalisch-chemische Eigenschaften mit den kinetischen Parametern korreliert werden, erklärt. Nach Bildung einer zusammenhängenden Schicht wird das Lösen auch bei höheren Sauerstoffdrücken transportabel gelenkt.

Das Lösen des Kupfers in einer wässrigen Ammoniaklösung in Gegenwart von Sauerstoff kann stöchiometrisch durch

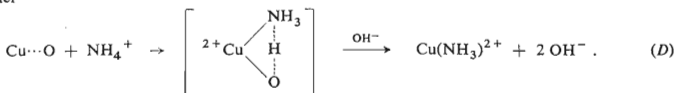


ausgedrückt werden.

Die Fragen der Kinetik und des Mechanismus dieser Reaktion wurden von mehreren Autoren<sup>1-4</sup> untersucht. Die vollständigsten Daten hinsichtlich des Einflusses der Ammoniakkonzentration, des Sauerstoffdruckes und der Temperatur sowie die Interpretation der Ergebnisse und der Mechanismus werden in der Arbeit von Halpern<sup>5</sup> geliefert, dessen Ansicht nach die Reaktion bei niedrigen Sauerstoffdrücken durch die Sauerstoffdiffusion zur Kupferoberfläche gelenkt wird; es handelt sich hier mit Bezug auf die Ammoniakkonzentration um eine Reaktion nullter Ordnung, während sie bei 5 atm. übersteigenden Drücken von einer chemischen Reaktion gelenkt wird, bei der es sich mit Bezug auf die Ammoniakkonzentration um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Der beim Lösen des Kupfers bestehende Mechanismus kann folgendermaßen beschrieben werden:



oder



Die Reaktion (B) nimmt einen schnellen Verlauf, in den Reaktionen (C) und (D) verläuft der zweite Schritt langsam. Die  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ -Ionen werden durch weitere Ammoniakmoleküle, bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Ionen attackiert, demzufolge es sich bei dem Reaktionsendprodukt um den  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplex handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird das System vom Gesichtspunkt der Inhibitions- und Passivitätsprobleme der heterogenen chemischen Reaktionen behandelt, wobei die theoretischen Erkenntnisse unserer vorhergehenden, die Möglichkeit einer wirksamen Abbremsung, ggf. Einstellung der Reaktion behandelnden Arbeiten<sup>6,7</sup> verwertet werden. Auf Grund dieser Arbeiten konnten wir voraussetzen, daß der gewünschte Effekt im untersuchten System durch die Gegenwart von Sulfidionen hervorgerufen wird, die mit den Ionen des gelösten Stoffes ( $\text{Cu}^{2+}$ ) eine weniglösliche Verbindung ( $\text{CuS}$ ) bilden.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Das elektrolytische Kupfer wies folgende Zusammensetzung auf: 99,54% Cu, 0,15% Fe, 0,004% Si, 0,15% Zn, 0,03% Ni, 0,05% Mg, 0,02% Al und 0,02% Ti. Die verwendeten Chemikalien waren analysenreine Produkte. Natriumsulfid wurde umkristallisiert. Die Messungen wurden bei Luftsauerstoffpartialdruck in einem, mit einer Präzision von  $0,01^\circ\text{C}$  temperierten 2 l-Gefäß durchgeführt. Die Kupferprobe wurde mittels Epoxids an einem Glasstäbchen befestigt, der Ammoniakwirkung wurde nur eine  $1-2,7\text{ cm}^2$  große Fläche ausgesetzt, die übrigen Flächen wurden mittels Epoxids maskiert. Vor der Messung wurden die Proben durch mehrminütiges Eintauchen in Salpetersäure (1 : 1) aktiviert. Das Mischen wurde von einem, mittels Elektromotors betriebenen KPG-Rührer besorgt. Die Stahlapparatur, die zur Messung des Lösens von Kupfer bei Luftsauerstoffpartialdruck überschreitenden Drücken diente, wurde nach Arbeit<sup>5</sup> konstruiert. Der Sauerstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, der Druck wurde mittels eines, im Schenkel der Druckapparatur untergebrachten Manometers kontrolliert. Die Menge des gelösten Kupfers wurde quantitativ mittels der Carbamat-Methode bestimmt, welche die Bestimmung eines Gehaltes von 0,0001% Cu mit einer Präzision von 0,0001 bis 0,0002% gestattet. Als Reagens diente Natriumdiäthylthiocarbaminat, das mit  $\text{Cu}^{2+}$  einen gelbbraunen Niederschlag von innenkomplexem Kupfer(II)-diäthylthiocarbaminat bildet. In sehr verdünnten Kupfer(II)-salzlösungen entsteht ein feinsuspendierter Niederschlag, wodurch die Bestimmung der Kupferkonzentration mittels Zeiss-Kolorimeters „Spekol“ ermöglicht wird. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 430 nm durchgeführt. Als Vergleichsflüssigkeit diente destilliertes Wasser. Es wurde mit 0,5 cm starken Küvetten gearbeitet. Die Lösungsgeschwindigkeit wurde durch die aus einer Oberflächeneinheit während einer Stunde gewonnene Menge gelösten Kupfers ausgedrückt. Die Ergebnisse stellen den Mittelwert dreier unabhängiger Messungen dar, die Reproduzierbarkeit beträgt 3–7%.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Einfluß der Sulfidionen auf den Zeitverlauf des Lösens.* Der Zeitverlauf beim Lösen des Kupfers in der wäßrigen Ammoniaklösung an der Luft ist im allgemeinen nicht linear. Nach einer gewissen Zeit erfolgt Erhöhung der von einigen Autoren<sup>1,4</sup> einer Autokatalyse zugeschriebenen Lösungsgeschwindigkeit. In der vorliegenden Arbeit

wurde ein solches Reaktionsregime gewählt, wo die Geschwindigkeit weder vom Volumen ( $V = 2$  l) noch von den Umdrehungen ( $\omega = 1390 \text{ min}^{-1}$ ) abhängig ist und im untersuchten Zeitintervall auch keinen autokatalytischen Effekt zeigt, dessen Auftreten offensichtlich durch Konzentration der Produkte im System bedingt ist. In Gegenwart von Natriumsulfid ändert sich der Charakter der Zeitabhängigkeit der angeführten Reaktion (Abb. 1), da eine zusammenhängende Schicht von weniglöslichem Kupfer(II)-sulfid entsteht; dies äußert sich auf den Kurven durch sukzessive Verminderung der Geschwindigkeit des Lösens, ggf. dessen vollständigen Stillstand.

Die Zeitverlaufskurven entsprechen der Beziehung

$$m_{\text{Cu}} = k \cdot t^{-1/2}, \quad (1)$$

wo  $m_{\text{Cu}}$  die Menge des gelösten Kupfers aus einer Flächeneinheit und  $k$  die bei dem gegebenen Reaktionsregime von der Konzentration der inhibierenden Ionen abhängige Konstante bezeichnen; ihre Werte sind in Tabelle I angeführt.

Die experimentell gewonnene Beziehung (1) für den Zeitverlauf des Lösens in Gegenwart von Sulfidionen kann auf Grund des postulierten Lösungsmechanismus folgendermaßen interpretiert werden: Es soll vorausgesetzt werden, daß die gebildete Kupfer(II)-sulfidschicht für die Komponenten des reagierenden Systems durchlässig ist und damit die Diffusion derselben über die Schicht zur Oberfläche kommt. Die Schichtdicke ist proportional der Menge des gelösten Kupfers und ändert sich mit der Zeit. Es soll weiter vorausgesetzt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion der Sulfidionen zur Kupferoberfläche abhängig ist und der diffuse Fluß der Sulfidionen  $du/dt$  mit Hilfe des I. Fickschen Gesetzes ausgedrückt wird. Unter der Voraussetzung, daß der Prozeß der Kupfer(II)-sulfidbildung unter den

TABELLE I

Relative Verminderung der Kupferlösungsgeschwindigkeit in 0,5M-NH<sub>3</sub> ( $\delta$ ) und der Konstanten des parabolischen Gesetzes ( $K$ ) bei verschiedenen Sulfidionenkonzentrationen und verschiedenem Sauerstoffdruck; Temperatur 25°C

[S <sup>2-</sup> ] mol/l	0,2 atm		6 atm		
	$m_{\text{Cu}}$ , mg cm <sup>-2</sup>	$\delta$ , %	$m_{\text{Cu}}$ , mg cm <sup>-2</sup>	$\delta$ , %	$K$ , mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1/2</sup>
0	10,5	—	143,0	—	23,3
1 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	40,0	72,0	14,8
2 · 10 <sup>-4</sup>	3,6	65,7	—	—	—
5 · 10 <sup>-4</sup>	2,5	76,2	—	—	—
8 · 10 <sup>-4</sup>	0	100	—	—	—
1 · 10 <sup>-3</sup>	0	100	36,0	74,8	6,4
1 · 10 <sup>-2</sup>	0	—	18,1	87,4	5,2

gegebenen Bedingungen schneller vor sich geht als die Diffusion, kann die Konzentration der Sulfidionen bei der Oberfläche als nullwertig vorausgesetzt werden. Dann gilt

$$du/dt = Dc_0/y, \quad (2)$$

wo  $c_0$  die Sulfidionenkonzentration an der Grenzfläche zwischen der Schicht und der Lösung und  $y$  die Schichtdicke bedeuten. Für die Geschwindigkeit des Anwachsens der Schicht gilt

$$dy/dt = VDc_0/y, \quad (3)$$

wo  $V$  das CuS-Molvolumen bezeichnet, so daß

$$y^2 = 2VDc_0t + k_1. \quad (4)$$

Die Integrationskonstante aus den Bedingungen  $t = 0, y = 0$  ist gleich Null. Es soll  $2VDc_0 = k_y$  bezeichnet werden, dann erhält man

$$y^2 = k_y t. \quad (5)$$

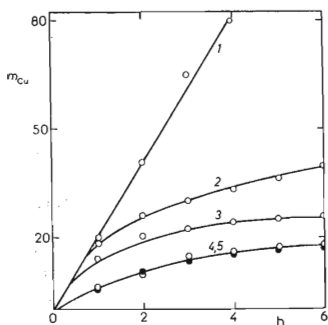


Abb. 1

Einfluß der Sulfidionen auf den Zeitverlauf des Lösens von Kupfer in 0,5M-NH<sub>3</sub> bei der Temperatur von 25°C und bei Luftsaurestoffpartialdruck

1 0, 2  $10^{-4}$ , 3  $10^{-3}$ , 4 (○)  $10^{-2}$ , 5 (●)  $10^{-1}$  M-Na<sub>2</sub>S.

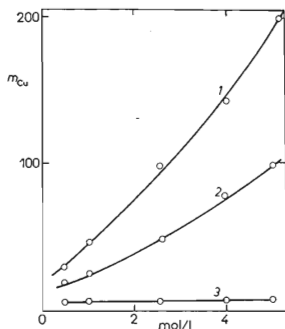


Abb. 2

Einfluß der NH<sub>3</sub>-Konzentration auf die Menge des gelösten Kupfers bei verschiedenem Sauerstoffdruck:  $t$  25°C,  $[S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4}$  M

1 0,2, 2 2, 3 6 atm;  $M_{Cu}$  bezeichnet die nach sechsständigem Lösen entstandene Kupfermenge.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Schichtdicke umgekehrt proportional ist, erhält man die Beziehung

$$v = k_v t^{-1/2} \quad (6)$$

( $k_v$  ist die Proportionalitätskonstante), die der experimentell festgestellten Beziehung (1) analog ist.

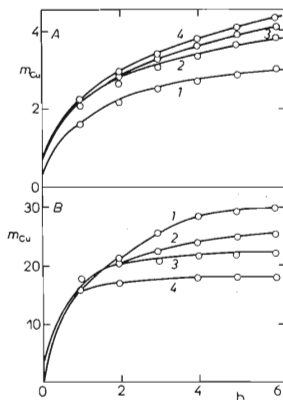


ABB. 3

Temperatureinfluss auf das Lösen des Kupfers

A)  $0,5\text{M-NH}_3-2 \cdot 10^{-4}\text{M-Na}_2\text{S}$ , Luftsauerstoffpartialdruck. B)  $0,5\text{M-NH}_3-10^{-3}\text{M-Na}_2\text{S}$ , Sauerstoffdruck 6 atm: 1 15, 2 25, 3 35, 4  $45^\circ\text{C}$ .

Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit gegenüber dem reinen Reaktionsmedium sowie Reaktionseinstellung ist von mehreren Faktoren, vor allem von der Konzentration des Sulfids allein im gegebenen Medium, von der Ammoniakkonzentration, von der Temperatur und auch vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

*Einfluß der Sulfidkonzentration.* Die Inhibitionseinwirkung des Sulfids wurde im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $8 \cdot 10^{-4}\text{M-Na}_2\text{S}$  in  $0,5\text{M-NH}_3$  bei Luftsauerstoffpartialdruck und im Konzentrationsbereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}\text{M-Na}_2\text{S}$  in  $0,5\text{M-NH}_3$  bei höheren Drücken untersucht. Die experimentell gewonnenen Ergebnisse sind durch die Daten der relativen Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit ausgedrückt (Tab. I). Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit, bzw. der Konstanten des parabolischen Gesetzes von der Sulfidionenkonzentration beim Sauerstoffdruck von 6 atm (Tab. I) entspricht einem, der Adsorptionisotherme analogen Verlauf. Es kann demnach vorausgesetzt werden, daß an der Grenzfläche Cu-Lösung eine Sulfidionenadsorption erfolgt, wobei es sich um eine, deren Oberflächenkonzentration bestimmende Gesetzmäßigkeit handelt.

*Einfluß der Ammoniakkonzentration und des Sauerstoffdrucks.* Die Frage, bis zu welchem Grad die Inhibitionseinwirkung der Sulfidionen von der Aggressivität des Mediums abhängig ist und wie sich gleichzeitig die Sauerstoffdruckerhöhung äußert, wurde für den Konzentrationsintervall von 0,5 bis  $5\text{M-NH}_3$  beim Luftsauer-

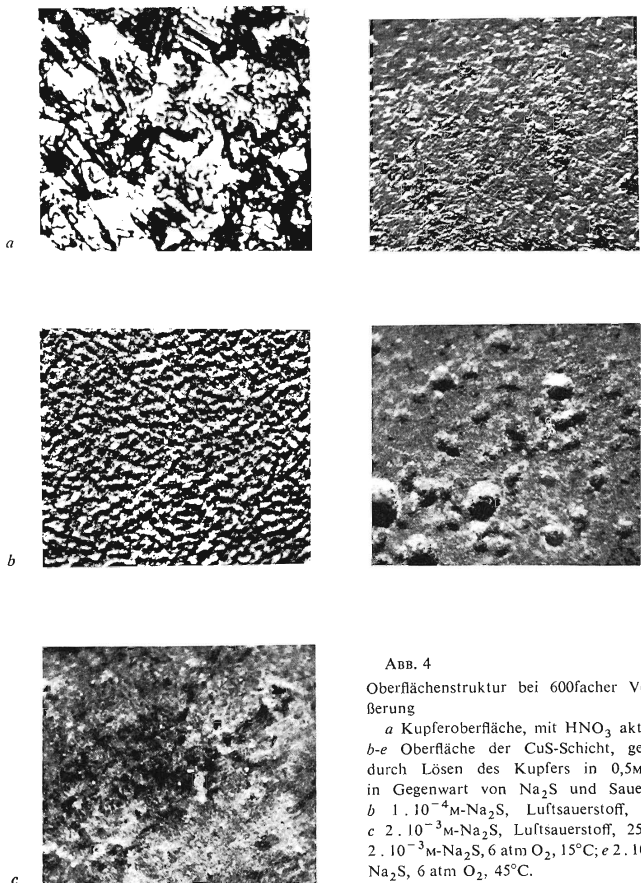


ABB. 4

Oberflächenstruktur bei 600facher Vergrößerung

*a* Kupferoberfläche, mit  $\text{HNO}_3$  aktiviert, *b-e* Oberfläche der  $\text{CuS}$ -Schicht, gebildet durch Lösen des Kupfers in  $0,5\text{M-NH}_3$  in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{S}$  und Sauerstoff; *b*  $1 \cdot 10^{-4}\text{M-Na}_2\text{S}$ , Luftsauerstoff,  $25^\circ\text{C}$ ; *c*  $2 \cdot 10^{-3}\text{M-Na}_2\text{S}$ , Luftsauerstoff,  $25^\circ\text{C}$ ; *d*  $2 \cdot 10^{-3}\text{M-Na}_2\text{S}$ , 6 atm  $\text{O}_2$ ,  $15^\circ\text{C}$ ; *e*  $2 \cdot 10^{-3}\text{M-Na}_2\text{S}$ , 6 atm  $\text{O}_2$ ,  $45^\circ\text{C}$ .

stoffpartialdruck sowie bei höheren Drücken im Bereich von 2 bis 6 atm untersucht. Wie aus der graphischen Abhängigkeit in Abb. 2 hervorgeht, ist der Einfluß der Ammoniakkonzentration auch im System mit Sulfidionen vom Sauerstoffdruck abhängig. Beim Luftsauerstoffpartialdruck wird die Geschwindigkeit durch die Sulfidionen im Bereich von 0,5 bis 5M-NH<sub>3</sub> gleichfalls vermindert. Die Einwirkung ist bei höheren Drücken der Ammoniakkonzentration umgekehrt proportional.

*Einfluß der Temperatur.* Beim Luftsauerstoffpartialdruck ist der Zeitverlauf für sämtliche Temperaturen im Bereich von 15 bis 45°C parabolisch und die Geschwindigkeit wächst mit der Temperatur (Abb. 3A); bei höheren Sauerstoffdrücken zeigt die Temperaturerhöhung eine umgekehrte Wirkung (Abb. 3B), das heißt, daß die Temperaturkoeffizienten einen unter eins liegenden Wert aufweisen; die Passivitätseinwirkung der Schicht erhöht sich mit der Temperatur.

*Analyse der Produkte und die Löslichkeit des Kupfer(II)-sulfids.* Im untersuchten System kann außer dem Kupfer(II)-tetraamminkomplex, der löslich ist, Kupfer(II)-sulfid vorausgesetzt werden, wovon wir uns durch quantitative Analyse überzeugt haben, mittels der für dieses unlösliche Produkt, entsprechend der Zusammensetzung von Kupfer(II)-sulfid, 66,5% Cu und 33,5% S festgestellt wurden.

Die Frage der Löslichkeit des Kupfer(II)-sulfids, das an der Kupferoberfläche eine Schicht bildet, ist vom Gesichtspunkt der Kinetik aus eines der wichtigsten Probleme, da im Lösungsendstadium gerade diese seine Eigenschaften im gegebenen Medium hinsichtlich der Endverlaufgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle spielen kann. Kupfer(II)-sulfid ist in Wasser praktisch unlöslich. In Ammoniaklösung löst es sich geringfügig und seine Löslichkeit wächst mit steigender Ammoniakkonzentration. Für Konzentrationen von 0,5, 2,5 und 5M-NH<sub>3</sub> wurden die Löslichkeitswerte  $7,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  und  $4,4 \cdot 10^{-3}$  festgestellt. In der Natriumsulfid mit geringer Konzentration (bis  $10^{-3}$ M) enthaltenden Ammoniaklösung verringert sich seine Löslichkeit, bei höheren Natriumsulfidkonzentrationen ist es auch in Ammoniak unlöslich.

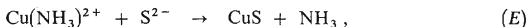
Die Schichtdicke  $d$  wurde in unserem Fall auf Grund der Beziehung  $d = M(c - c') : Sq$  berechnet, wobei  $M$  die Molmasse des Kupfer(II)-sulfids,  $c$  die Kupferkonzentration nach sechsständigem Lösen,  $c'$  die Sulfidlöslichkeit im gegebenen Medium,  $S$  die gelöste Fläche und  $q$  die Kupfersulfiddichte bezeichnen. Bei den Berechnungen wird eine zusammenhängende Schicht mit der dichtesten Anordnung vorausgesetzt. Die berechneten Werte der Schichtdicke ( $d_1$ ) wurden mikroskopisch an hergestellten Schliffen ( $d_2$ ) kontrolliert (Tab. II).

*Oberflächenstruktur.* Die Diffusion der Komponenten des Mediums über die Schicht hängt neben der Dicke auch von seiner Struktur, der Porengröße und Homogenität ab. Die Oberflächenstruktur der entstehenden Kupfer(II)-sulfidschicht ist je nach den Reaktionsbedingungen verschiedenen. Beim Luftsauerstoffpartialdruck bildet sich auch bei niedrigen Temperaturen eine homogene, gut haftende Schicht.

TABELLE II  
Dicke der CuS-Schicht (20°C)

System	$P_{O_2}$ , atm.	$d_1$ , cm	$d_2$ , cm
0,5M-NH <sub>3</sub> -1 · 10 <sup>-3</sup> M-Na <sub>2</sub> S	0,21	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	1,3 · 10 <sup>-4</sup>
2,5M-NH <sub>3</sub> -2 · 10 <sup>-2</sup> M-Na <sub>2</sub> S	6,0	2,0 · 10 <sup>-3</sup>	2,2 · 10 <sup>-3</sup>
5,0M-NH <sub>3</sub> -2 · 10 <sup>-2</sup> M-Na <sub>2</sub> S	6,0	4,0 · 10 <sup>-3</sup>	4,3 · 10 <sup>-3</sup>

Mit wachsender Natriumsulfidkonzentration bildeten sich Schichten mit ausgeprägterer Oberflächenstruktur (Abb. 4\*a,b,c). Bei höheren Drücken unterschieden sich die bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Schichten (Abb. 4\*a,d). Mit steigender Temperatur erhöhte sich in Übereinstimmung mit dem sich erhöhenden Passivierungseffekt bei höheren Temperaturen die Homogenität und Adhäsion der Schicht. Auf Grund der angeführten experimentellen Fakten kann der Mechanismus der Sulfidioneneinwirkung im Kupferlösungsprozeß in wäßriger Ammoniaklösung folgendermaßen interpretiert werden: Primär werden die Sulfidionen an der gelösten Oberfläche adsorbiert, wodurch die wirksame Fläche verringert wird. Nach Bildung des Lösungsproduktes im Sinn des früher angedeuteten Mechanismus reagieren die Sulfidionen vorzugsweise mit den Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>-Ionen nach



so daß außer dem löslichen stabilen Produkt Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> auf der Oberfläche eine nichtlösliche Sulfidschicht entsteht, die im weiteren Stadium den Prozeß beeinflusst, und zwar namentlich durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, die mit den Bedingungen bei ihrem Entstehen und Anwachsen in Zusammenhang stehen. Nach Bildung einer zusammenhängenden Schicht erfolgt als langsamster Vorgang Diffusion über die Schicht und damit ist auch der Prozeß bei einem über 5 atm. liegenden Sauerstoffdruck transportabel gelenkt.

#### LITERATUR

1. Yamasaki E.: Science Repts Tohoku Imp. Univ., I. Ser. 9, 169 (1920).
2. Lane R. W., Mc Donald H. J.: J. Am. Chem. Soc. 68, 1699 (1946).
3. Fischer L. I., Halpern J.: J. Electrochem. Soc. 103, 282 (1956).
4. Benjamin C., Lu. V., Graydon W. F.: J. Am. Chem. Soc. 77, 6136 (1955).
5. Halpern J.: J. Electrochem. Soc. 100, 421 (1953).
6. Miadoková M.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 236, 222 (1967).
7. Miadoková M.: diese Zeitschrift 35, 2840 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.

\* Siehe Beilage nach Seite 1796.