

AgCl-CS(NH₂)₂-H₂O 体系的研究

陆大钧* 何源龙 邵景仁 王勤和

(西安冶金建筑学院, 西安)

研究 AgCl-CS(NH₂)₂-H₂O 三元体系, 对于用硫脲溶解、分离角银矿(AgCl)中的金、银显然是有意义的。但有关该三元体系的文献很少。Стрелюц 等^[1]结合折光指数认为在 AgCl-CS(NH₂)₂-KCl-H₂O 系统中只生成配合物 Ag[CS(NH₂)₂]₂Cl。我们的研究工作^[2]也证明可生成 Ag[CS(NH₂)₂]₂Cl。我们研究了 AgCl-CS(NH₂)₂-H₂O 三元体系在 20°C 及 30°C 时的溶度和折光指数。由于两个温度的溶度图图形基本相仿, 故本文只报道 30°C 的工作。

实 验

水经两次蒸馏。AgCl 由分析纯 AgNO₃ 与稀盐酸制得。CS(NH₂)₂ 用分析纯试剂在水中重结晶制得。其它试剂均为分析纯。所用实验计量仪器均作了校正。用 501 型超级恒温器控制水温, 温度波动不大于 ±0.1°C。用 Abbe 折射仪测定饱和溶液折光指数, 温度波动不大于 ±0.2°C, 折光指数准确到 ±0.0003。用 D/MAX-RA 型(日)衍射仪作 X 射线衍射分析, Cu 靶, 80 mA, 45 kV。

将新制得的 AgCl 沉淀、重结晶 CS(NH₂)₂ 和二次蒸馏水按合成复体法配样, 为防止 AgCl 分解, 整个操作过程必须避免强光照射。将盛样平衡管置恒温器内筒水浴中。在平衡实验中不时用玻璃棒搅拌试样。间隔一定时间, 取出指定平衡管中液相, 分析其化学组成并同时测定折光指数。体系经 2 h 可达平衡。化学组成和折光指数结果一致。平衡达到后, 不能分层澄清的试样, 在恒温气浴中用滤纸过滤。用 Ag₂S 沉淀法^[3]测定 CS(NH₂)₂ 的含量。用 NH₄CNS 容量法测定 AgCl 含量。将合成复体法与湿渣法联合使用以确定平衡固相。

结 果 和 讨 论

根据折光指数和溶度数据绘制了体系在 30°C 时的折光指数-组成(干盐)图和溶度图(图 1、2)。AgCl 溶度可从溶度积常数($K_{sp}=1.56 \times 10^{-10}$, 25°C)求得, 在图 2 示意图上以 G 点表示。可以看到, 折光指数曲线和溶度曲线均由四支组成, 分别与 CS(NH₂)₂、Ag[CS(NH₂)₂]₃Cl、Ag[CS(NH₂)₂]₂Cl、AgCl 的结晶相对应。在图 2 中, 转变点 F、溶度点 G 和顶点 H₂O 已不可分辨, 固液联线的一端似有交顶点的趋势。为把它们区分开, 画出了局部放大图和示意图。纯组分溶度和无变点溶液组成及有关折光指数见表 1。

上述结果表明, 在 AgCl-CS(NH₂)₂-H₂O 系统中可生成 Ag[CS(NH₂)₂]₃Cl 和 Ag[CS(NH₂)₂]₂Cl 两种固、液异组成溶解的配合物。两个配合物都是无色晶体, 经用滤纸吸干后低温(<50°C)干燥, 然后在空气中放置。数小时后, Ag[CS(NH₂)₂]₂Cl 呈微灰色,

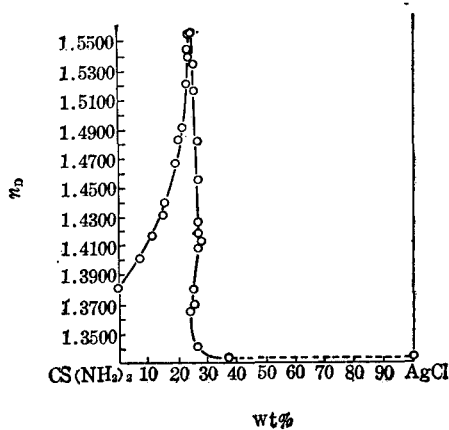


图1 三元体系 $\text{AgCl-CS(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ 饱和溶液折光指数曲线(30°C)

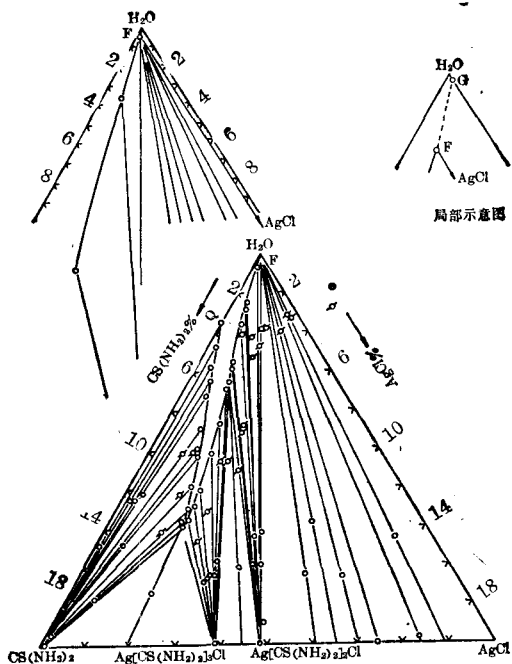


图2 三元体系 $\text{AgCl-CS(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ (30°C) 溶度图
○—液相点或湿渣点组成; ●—合成复体组成

$\text{Ag[CS(NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ 在数日后仍无变化。为证实该两种配合物的存在, 表 2、3 列出 X 射线衍射数据, 此类数据未见到文献报道。

表1 $\text{AgCl-CS(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系(30°C) 纯组分的溶度、无变点液相组成及折光指数值

点	液相组成(wt%)		平衡固相	n_D
	AgCl	$\text{CS(NH}_2)_2$		
Q 溶度点	0.00	17.89	$\text{CS(NH}_2)_2$	1.3798
E 双饱和点	17.13	53.14	$\text{CS(NH}_2)_2 + \text{Ag[CS(NH}_2)_2]_3\text{Cl}$	1.5507
D 转变点	9.14	23.84	$\text{Ag[CS(NH}_2)_2]_3\text{Cl} + \text{Ag[CS(NH}_2)_2]_2\text{Cl}$	1.4124
F 转变点	0.21	0.35	$\text{Ag[CS(NH}_2)_2]_2\text{Cl} + \text{AgCl}$	1.3330
G 溶度点	可计算	0.00	AgCl	1.3319

表2 $\text{Ag[CS(NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ 相区固相 X 射线衍射数据

I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d
49	10.942	5	4.266	14	2.920	8	2.395	3	1.929
100	9.612	9	4.123	6	2.844	4	2.345	5	1.867
31	8.029	24	4.051	9	2.789	10	2.310	3	1.848
17	6.625	17	3.892	38	2.737	3	2.252	5	1.831
14	6.028	3	3.655	35	2.670	4	2.228	4	1.819
8	5.742	7	3.546	8	2.636	6	2.188	4	1.749
37	5.099	21	3.427	10	2.602	4	2.119	4	1.735
18	4.793	14	3.215	15	2.566	4	2.051	3	1.701
6	4.654	82	3.160	7	2.539	16	2.004	3	1.475
28	4.546	5	3.082	8	2.503	5	1.985		
10	4.406	4	3.028	5	2.426	5	1.965		

表 3 $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}$ 相区固相 X 射线衍射数据

I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d
18	9.849	6	4.164	9	3.167	5	2.494	6	2.016
100	7.675	2	3.950	2	3.089	3	2.407	4	1.964
2	6.244	2	3.844	6	2.985	5	2.350	3	1.937
4	5.926	9	3.729	3	2.892	7	2.303	4	1.906
3	5.560	2	3.596	14	2.770	1	2.263	3	1.857
3	5.115	4	3.454	7	2.700	3	2.217	1	1.723
8	4.901	2	3.362	3	2.628	2	2.119	2	1.602
15	4.627	12	3.269	2	2.585	2	2.051		

本工作为中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Стрелец, Н. Л.; Гюннер, Э. А.; Орлянская, А. К.; Юганова, Т. В., *Ж. неорганич. химии*, **1967**, *12*, 2407.
 [2] 王勤和, 陆大钧, 罗永勤, 何源龙, 邵景仁, 向顺华, *化学学报*, **1987**, *45*, 272.
 [3] Cyganski, A., *Talanta*, **1978**, *25*, 52.

Study on Ternary System $\text{AgCl}-\text{CS}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ at 30°C

Lu Da-Jun* He Yuan-Long Shao Jing-Ren Wang Qin-He

(Xian Institute of Metallurgy and Construction Engineering, Xian)

Abstract

The solubilities and the refractive indices of the saturated solutions in the title ternary system at 30°C have been investigated and the corresponding equilibrium diagram has also been constructed. The results indicated that there are four solid phases in this system: two original components AgCl and $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, two incongruent solubility complexes $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3\text{Cl}$ and $\text{Ag}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}$. In order to confirm the presence of the two complexes, the X-ray diffraction data are also given.