

Barbara KOŁODZIEJ*

Zbigniew ADAMSKI*

ELEKTROCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI MAŁYCH SKUPISK ATOMÓW METALI I ICH ROLA W ROZTWARZANIU METALI I SIARCZKÓW METALI

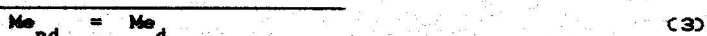
W prezentowanej pracy podano właściwości elektrochemiczne małych skupisk metali. Wykazano wpływ woltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej w stężonych roztworach chlorków na obniżenie jej potencjału równowagowego. Na podstawie analizy SEM wykazano tworzenie się drobnych skupisk cząstek srebra i miedzi na powierzchni roztwarzanego srebra i ziarnach ługowanych siarczków srebra i miedzi. Wyjaśniono na podstawie właściwości elektrochemicznych małych skupisk atomów metali wpływ jonów miedzi i srebra na intensyfikację procesu ługowania srebra i siarczków metali.

1. Wstęp

Jest rzeczą dobrze znaną, że małe cząstki materii mają właściwości odmienne od właściwości cząstek tej samej materii stanowiącej fazę objętościową [1]. Henglein [2], badając procesy radiolizy wykazał, że małe skupiska atomów - klastery takich metali jak srebro, miedź, złoto posiadają nadzwyczajne właściwości katalityczne co uzasadniał jakościowo obliczając przesunięcie w wartościach potencjałów odpowiednich układów. Ross porównywał elektrochemiczne właściwości klastarów platyny osadzonej na nośniku grafitowym ze znanym zachowaniem się litej elektrody platynowej [3]. Badania Konstantinowa i Malinowskiego [4] wykazały różnice w elektrochemicznych właściwościach litego srebra w porównaniu do jego drobnych skupisk powstających na błonie fotograficznej i tworzących tzw. obraz ukryty. Różnice we właściwościach srebra prowadziły często do zaburzeń w procesie obróbki błony filmowej polegające na zanikaniu uprzednio utrwalonego na niej obrazu. Teoretyczne rozważania Pilletha [5] pozwoliły na wyznaczenie różnicy potencjałów między metalem w stanie zdyspersgowanym a tym samym metalem w stanie niezdispersgowanym.

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Pileth zaproponował model ogniwa elektrochemicznego w którym jedno półogniwo (1) zawiera metal w stanie niezdyspergowanym Me_{nd} , drugie półogniwo (2) metal w stanie zdyspergowanym Me_d , oba w równowadze z solwatowanymi swoimi jonami Me_{solv}^{z+} . Reakcją zachodzącą w ogniwie jest reakcja przejścia 1 mola metalu ze stanu niezdyspergowanego w stan zdyspergowany (reakcja 3).



Napięcie takiego ogniwa $\Delta\epsilon_D$ przedstawia równanie:

$$\Delta\epsilon_D = \epsilon_d - \epsilon_{nd} = -\Delta G_D / zF \quad (4)$$

Do wyznaczania swobodnej energii procesu dyspersji Pileth wykorzystał znane równanie Kelvina [5]:

$$\Delta G_D = \frac{2\gamma V_M}{r} \quad (5)$$

w którym γ jest napięciem powierzchniowym tworzących się sferycznych skupisk cząstek metalu o objętości molowej V_M , r jest promieniem sferycznych skupisk.

Wyznaczone przez Piletha wartości $\Delta\epsilon_D$ w zależności od promienia hipotetycznych klasterów wykazały, że różnice w wartościach $\Delta\epsilon_D$ są zauważalne wówczas, jeżeli skupiska tworzących się cząstek metalu są mniejsze od 100Å. Henglein [2] z kolei na podstawie energii swobodnej sublimacji wyznaczył wartości potencjałów dla pojedynczych atomów srebra i miedzi pozostających w równowadze z jonami Ag^+ i Cu^+ . Potencjały te wynoszą odpowiednio -1,8V i -2,7V i należy je traktować jako najniższe wartości w możliwym przedziale wartości potencjałów zależnych od wielkości utworzonych skupisk cząstek metali.

2. Cel pracy

Celem prezentowanej pracy jest:

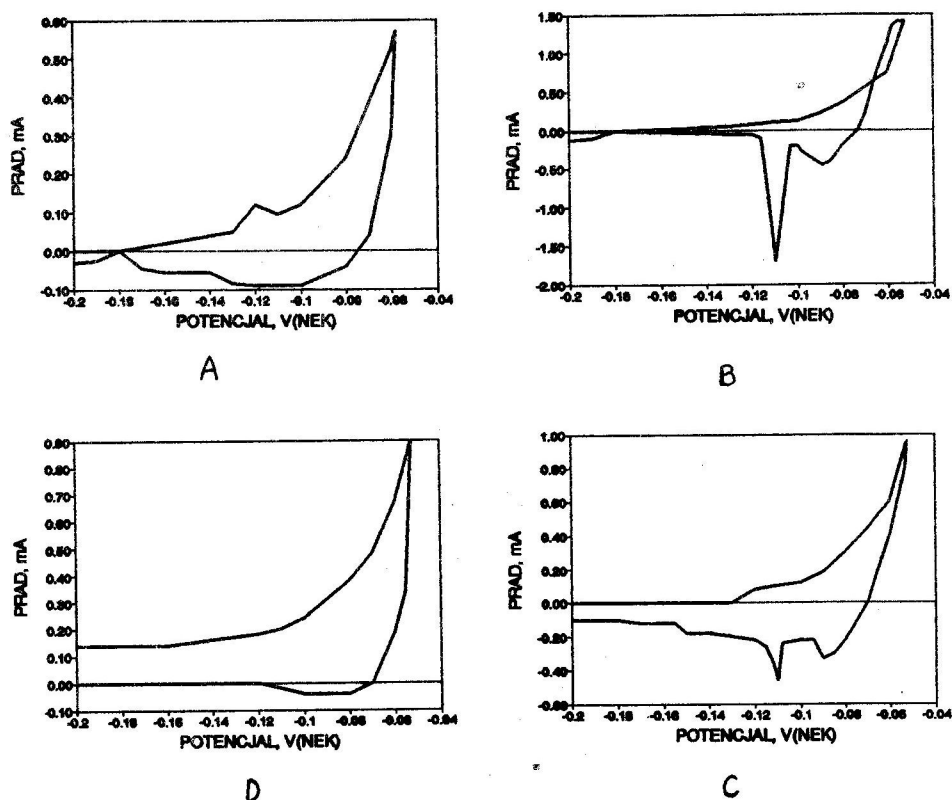
- wykazanie wpływu woltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej w stężonych roztworach chlorków na obniżenie jej potencjału w stosunku do wartości przed aktywacją i interpretacja tego zjawiska w aspekcie tworzenia na powierzchni elektrody klasterów srebra,
- wykazanie (na podstawie SEM) tworzenia się drobnych skupisk cząstek srebra, miedzi na powierzchni roztwarzanego srebra i na ziarnach ługowanych siarczków srebra i miedzi.

- wyjaśnienie na podstawie właściwości elektrochemicznych małych skupisk atomów metalu wpływu jonów miedzi i srebra na intensyfikację procesu ługowania srebra i siarczków metali.

3. Wpływ woltamperometrycznej aktywacji elektrody srebrnej na jej potencjaicjał

Doświadczenia nad wpływem aktywacji anodowej elektrody srebrnej na wartość jej potencjału prowadzono w dokładnie odtlenionym stężonym roztworze chlorków zawierającym 1M HCl i 3M NaCl. Aktywacja anodowa elektrody srebrnej polegała na poddaniu jej kolejnym anodowo-katodowym cyklom woltamperometrycznym od potencjału -200mV do ustalonej "górnej" granicy potencjału wynoszącej odpowiednio -59mV, -52mV i -40mV i z powrotem do -200mV. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 10mVsek^{-1} . Wszystkie wartości potencjałów podawane są w stosunku do potencjału nasyconej elektrody kalomelowej. Odpowiednie woltamperogramy przedstawiono na rysunkach 1a -d. Po każdym cyklu chromowoltamperometrycznym mierzono potencjał elektrody srebrnej w tym samym roztworze, w którym zachodziła polaryzacja. Te pozornie nieznaczne różnice w "górnym" wartościach potencjałów dają bardzo duże różnice w przebiegach kolejnych krzywych woltamperometrycznych. I tak, podczas polaryzacji anodowej srebra od -200 do -59mV wykonano 5 cykli polaryzacji anodowo-katodowej uzyskując idealną powtarzalność krzywych woltamperometrycznych, przebiegi krzywych są zawsze takie same jak na rys. 1a. Natomiast mierzony po każdym cyklu potencjał elektrody był bardzo niestabilny i zmieniał się od -190mV do -200mV.

Podniesienie "górnej" wartości potencjału polaryzacji do -52mV (rys. 1b) powoduje, że przebieg krzywej woltamperometrycznej jest różny od poprzedniego prezentowanego na rys.1a. Zmiana kierunku polaryzacji (od -53mV do -200mV) powoduje, że prąd jest wyższy od tego jaki rejestrowany był podczas wzrostu potencjału. Jest to zgodnie z poglądem prezentowanym przez Angerstein-Kozłowską, zjawisko charakterystyczne dla procesu nukleacji [6]. W procesie nukleacji zarodki nowej fazy w tym wypadku AgCl tworzą się ciągle, jeżeli tylko wartość prądu anodowego jest większa od 0. W obszarze prądów katodowych pojawiają się dwa charakterystyczne piki, mniejszy P_{c1} (0,45mA) przy około -90mV i znacznie większy P_{c2} (1,7mA) przy -100mV. Taki przebieg krzywej woltamperometrycznej powtarzalny był dla dwóch cykli polaryzacji. Potencjał elektrody między cyklem 1 a 2 i 3 a 4 wynosił odpowiednio -195mV i -183mV. Trzeci cykl polaryzacji w części anodowej niczym szczególnym nie odróżniał się od cyklu 1 i 2. Istotne różnice występują po zmianie kierunku polaryzacji. Prąd osiąga niższe wartości od tych jakie obserwowano przy wzroście potencjału do -52mV. Taki przebieg świadczy o braku procesu



Rys.1. Krzywe woltamperometryczne dla srebra

- a) od -200mV do -59mV; b) od -200mV do -52mV, 1,2 cykl;
 c) od -200mV do -52mV, 3,4,5 cykl; d) od -200mV do -52mV, 8 cykl.

Fig.1. Voltamperometric curves for silver

- a) from -200mV to -59mV; b) from -200mV to -52mV, 1,2 cycle;
 c) from -200mV to -52mV, 3,4,5 cycle; d) from -200mV to -52mV, 8 cycle.

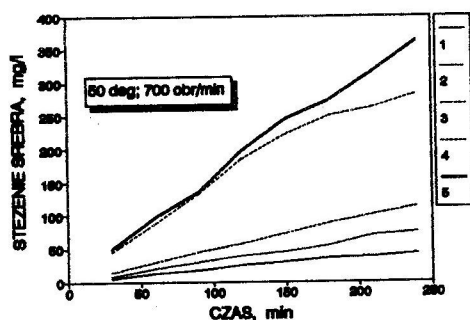
nukleacji. W części katodowej krzywej pikom P_{c1} i P_{c2} odpowiadają znacznie niższe wartości prądów w porównaniu do cyklu 1 i 2. Potencjał elektrody po 3 cyklu polaryzacji wynosił -190mV. Przebiegi cyklu 4 i 5 różniły się od poprzednich coraz mniejszymi wartościami prądów w części katodowej i coraz słabszymi pikami P_{c1} i P_{c2} . Charakterystyczne były dwa następne cykle 6 i 7. W całym zakresie zmian potencjału (od -200mV do -52mV i z powrotem) nie obserwowano przepływu prądu. Takie zjawisko świadczy o pasywacji powierzchni elektrody srebrnej warstwą produktów nieprzewodzących. Po dwóch cyklach bezprądowych ósmy kolejny cykl

polaryzacji okazał się cyklem generującym stosunkowo wysoki prąd anodowy (w porównaniu do cyklu od 1 do 5), prąd katodowy w cyklu powrotnym przyjmuje jeszcze niższe wartości niż w cyklach 1 do 5 i na krzywej praktycznie nie obserwuje się pików P_{c1} i P_{c2} . Znamienne jest, że po cyklu 8 potencjał elektrody obniżył się do wartości -360mV i nie zmieniał się po kilku następnych cyklach polaryzacyjnych. Kolejne podwyższenie "górnej" wartości potencjału do -40mV daje przebieg krzywej woltamperometrycznej zbliżony do krzywej 1 przebiegu rejestrowanej dla zakresu polaryzacji od -200mV do -52mV (rys.1b). Jedynie prądy pików P_{c1} i P_{c2} są znacznie wyższe. Potencjał pików P_{c1} jest zawsze stały i wynosi od -87mV do -90mV , zaś potencjał P_{c2} przesuwają się w kierunku niższych wartości potencjałów. Kolejnych sześć cykli polaryzacji daje idealną powtarzalność krzywych woltamperometrycznych a rejestrowany po każdym cyklu potencjał elektrody jest stały, powtarzalny i wynosi -190mV .

Z przeprowadzonych i przedstawionych wyżej doświadczeń wynika następujący wniosek. Istnieje pewien zakres potencjałów, w prezentowanych doświadczeniach wynosi on od -200mV do -52mV , przy których anodowa polaryzacja elektrody srebrnej a następnie katodowa redukcja utworzonych w procesie anodowym produktów prowadzi do powstania na powierzchni elektrody drobnych cząstek metalicznego srebra. Zgodnie z rozważaniami Pilletha [3] i teoretycznymi obliczeniami Hengleina [2] obniżanie potencjału aktywowanej woltamperometrycznie w roztworach chlorkowych elektrody srebrnej do -360mV spowodowane jest utworzeniem na powierzchni elektrody klasterów srebra w których występuje ono w stanie zdyspergowanym.

4. Rola drobnych skupisk srebra i miedzi w procesie roztwarzania srebra w roztworze chlorku żelaza (III)

Systematyczne badania nad roztwarzaniem srebra w roztworze chlorku żelaza(III) oraz chlorku miedzi(II) przy stałym sumarycznym stężeniu jonów chlorkowych wynoszącym 4M wykazały, że roztwarzanie srebra w roztworach chlorku miedzi(II) jest zawsze znacznie efektywniejsze niż w odpowiednich roztworach chlorku żelaza(III) [7]. Stąd wniosek o szczególnym wpływie jonów Cu(II) na proces roztwarzania srebra. Potwierdzają to badania roztwarzania srebra w roztworach chlorku żelaza(III) zawierającego określone stężenie chlorku miedzi(II). Odpowiednie krzywe kinetyczne roztwarzania srebra w temperaturze 50°C w następujących roztworach: 10^{-3}M FeCl_3 , 10^{-3}M CuCl_2 , $10^{-3}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$, 10^{-2}M FeCl_3 , $10^{-2}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$ (we wszystkich roztworach $\Sigma [\text{Cl}^-] = 4\text{M}$) przedstawiono na rys 2.



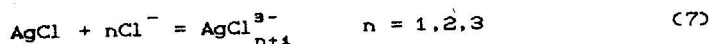
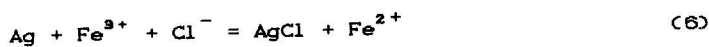
Rys. 2. Wpływ stężenia FeCl_3 i CuCl_2 na roztworzenie srebra; temp. 50 C, $\Sigma[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$.

- 1- 10^{-2}M FeCl_3 ,
- 2- 10^{-3}M CuCl_2
- 3- $10^{-3}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$
- 4- 10^{-2}M FeCl_3 ,
- 5- $10^{-2}\text{M FeCl}_3 + 10^{-3}\text{M CuCl}_2$

Fig. 2. Effect of FeCl_3 and CuCl_2 concentration on the digestion of silver; 50 C, $\Sigma[\text{Cl}^-] = 4\text{M}$.

Najlepsze roztworzenie srebra osiągano w roztworach będących mieszaniną chlorku żelaza (III) i chlorku miedzi(II). Analiza skaningowa powierzchni ługowanego w powyższych roztworach srebra wykazała istotne różnice w strukturze utworzonej na srebrze warstewki produktów przejściowych. Uwidacznia to rysunek 3. W roztworach chlorku miedziowego powierzchnia srebra pokryta jest pojedynczymi aglomeratami cząstek, a w roztworze będącym mieszaniną FeCl_3 i CuCl_2 wyróżnić można nawet pojedyncze kryształy. Natomiast w roztworze chlorku żelaza tworząca się warstewka jest wyraźnie gąbczasta.

Korzystny wpływ jonów Cu(II) na roztworzenie srebra w roztworach FeCl_3 a także różnice w postaci tworzącej się warstewki produktów pośrednich wyjaśniono przyjmując niżej podany mechanizm roztworzenia srebra



Tworząca się gąbczasta warstewka AgCl całkowicie pokrywa powierzchnię elektrody (rys. 3c). Obserwowany przyrost wylugowanego srebra (rys. 2, krzywa 4) osiągany jest dzięki dyfuzji jonów chlorkowych oraz jonów żelaza(III) poprzez warstewkę AgCl do powierzchni elektrody, oddyfundowaniu jonów Fe(II) i rozpuszczaniu AgCl z utworzeniem odpowiednich form kompleksowych srebra.

W przypadku gdy obecne są w roztworze jony Cu(II) proces roztworzenia przebiega inaczej - produktami pośrednimi są trudno rozpuszczalne - chlorek srebra i chlorek miedzi(I):



Rys. 3.

Zdjęcie skaningowe powierzchni elektrody srebrnej po roztworzeniu jej w następujących roztworach w 50°C (powiększenie $\times 3000$).

a) 10^{-2} M CuCl_2 ,

b) 10^{-2} M FeCl_3 + 10^{-3} M

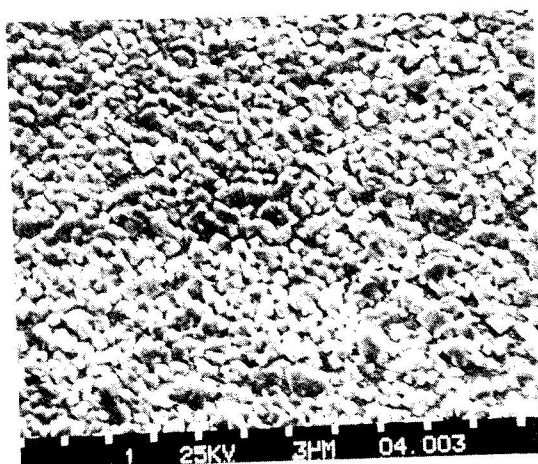
CuCl_2

c) 10^{-2} M FeCl_3

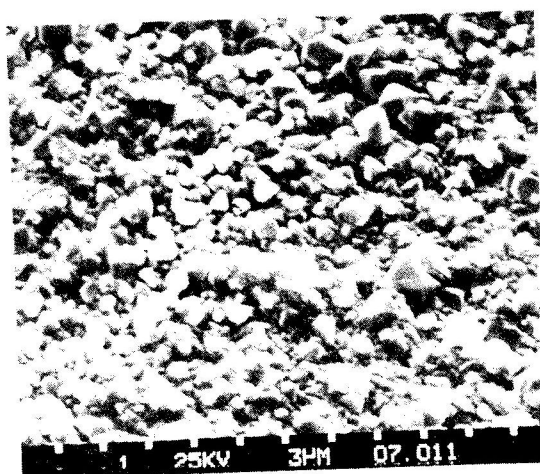
Fig. 3.

Scanning electrode micrograph of the silver surface after digestion in the following solutions at 50°C (magnif. $\times 3000$)

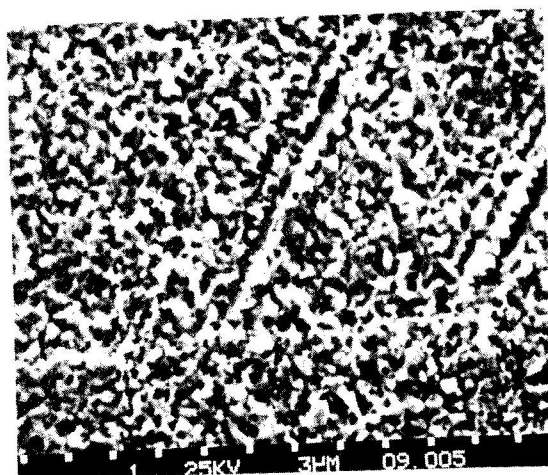
A



B



C



Chlorek miedzi(II) łatwo ulega reakcji dysproporcjonowania [8]:



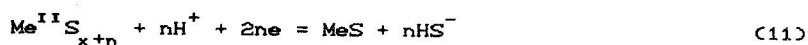
tworząc drobne skupiska cząsteczek miedzi Cu_d . Cząsteczki te zgodnie z uprzednio prowadzonymi rozważaniami charakteryzują się niskim potencjałem i stąd ich właściwości redukcyjne w stosunku do AgCl :



Tworzące się na powierzchni warstwy produktów przejściowych srebro Ag_d w stanie zdyspergowanym reaguje z jonami Fe(III) i Cu(II) zgodnie z reakcją (8), a powstający chlorek srebra z jonami chlorkowymi tworzy odpowiednie rozpuszczalne kompleksy AgCl_{n+1}^{n-} (reakcja 7). Tworzącą się w wyniku reakcji (8) warstwę produktów przejściowych nazwać można "warstwą dynamiczną". Dynamiczny charakter warstewki polega na ciągłym "wypompowywaniu" chlorku srebra tworzącego się na powierzchni elektrody przez drobne cząstki miedzi metalicznej, tworzeniu klasterów srebra, a następnie reagowaniu utworzonych klasterów srebra z jonami Fe(III) i Cu(II) zawartymi w roztworze roztwarzającym.

5. Warstewki produktów przejściowych na powierzchni ługowanych minerałów siarczkowych

Zgodnie z założeniami Nicola [9] obecność w minerałach siarczkowych niestechiometrycznych związków typu $\text{Me}_x^{\text{II}}\text{S}_{x+n}$ powoduje, że rozpuszczanie ich zachodzi zgodnie z reakcjami:

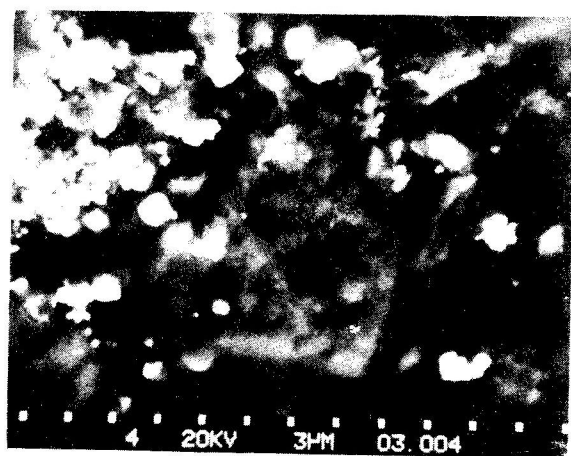


Reakcja rozpuszczania takich minerałów hamowana jest na skutek powstawania elementarnej siarki, która blokuje powierzchnię rozpuszczanego ziarna minerału:



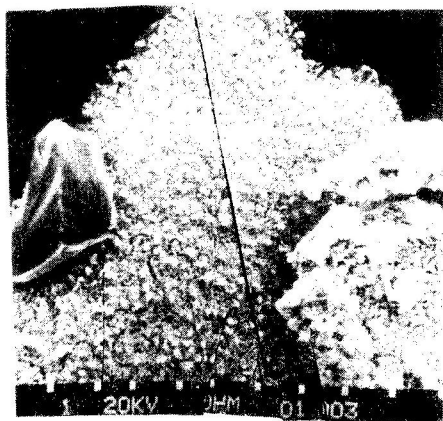
Niekorzystny proces powstawania warstewki siarki elementarnej można wyeliminować prowadząc ługowanie przy tak niskim potencjale redoks roztworu by uniemożliwić ón przebieg reakcji (13) i (14). W takich warunkach uzyskuje się praktycznie całkowite rozpuszczenie ługowanych minerałów siarczkowych. Pokazane to zostało w cyklu prac dotyczących ługowania sfalerytu, pirytu, chalkopiryty i syntetycznego Ag_2S w kwasie solnym w warunkach redukcyjnych [10-13].

Ługowanie siarczków w roztworach kwasu solnego charakteryzującym się niskim potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym pozwala na osiągnięcie

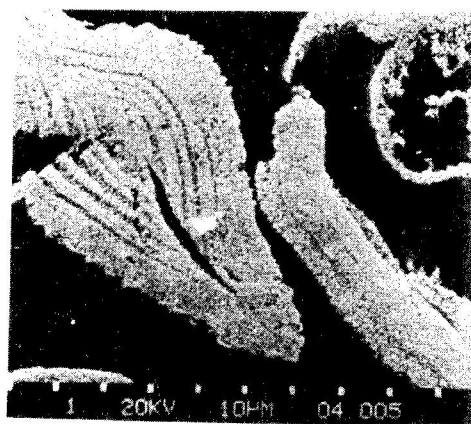


Rys. 4. Zdjęcie skaningowe ziaren chalkopirytu po ługowaniu w warunkach redukcyjnych (powiększenie x 3000)

Fig. 4. SEM photograph of chalcopirite grains after leaching under reductive conditions (magnified x 3000)



A



B

Rys. 5. Zdjęci skaningowe siarczku srebra po ługowaniu w warunkach redukcyjnych (powiększenie x 3000) a) - ziarno, b) - zgląd metalograficzny.

Fig. 5. SEM photograph of silver sulphide after leaching under reduction conditions (magnified x 3000) a) - grains, b) - polished cross-section.

dwóch efektów. Pierwszym efektem jest wyeliminowanie tworzenia się na powierzchni ziarna minerału warstewki produktu przejściowego jakim jest siarka elementarna. Drugim zjawiskiem mającym miejsce podczas ługowania siarczku metali w warunkach redukcyjnych jest redukcja jonów tych metali, których potencjał normalny jest wyższy od potencjału redoks roztworu ługującego. Jony metali których możliwa jest redukcja do metalu mogą pochodzić bądź z samego siarczku ługowanego bądź mogą być dodawane do roztworu ługującego w celu zwiększenia efektywności ługowania [14]. Drobne cząstki metalu powstającego w procesie redukcji pozostają częściowo w roztworze ługującym a częściowo osadzają się na powierzchni ługowanego minerału siarczku. Przy czym osadzanie cząstek metalu szlachetnego na powierzchni siarczku zależy od potencjału mieszanego charakterystycznego dla określonego siarczku w określonym roztworze.

W prezentowanej pracy zwrócono uwagę na wyniki analizy skaningowej powierzchni ziarn naturalnego chalkopiryty i syntetycznego siarczku srebra ługowanych roztworami kwasu solnego o potencjale redoks około -220mV (SHE) [13]. W przypadku chalkopiryty na podstawie przeprowadzonej mikroanalizy rentgenowskiej stwierdzono, że w czasie ługowania na powierzchni ziaren chalkopiryty pojawiają się skupiska miedzi metalicznej. Przedstawia to rys.4. Średnicę utworzonych skupisk cząstek miedzi można jedynie oszacować jako wielkości nie przekraczające 60Å.

W przypadku ługowania syntetycznego siarczku srebra (roztwór jak wyżej) analizie SEM poddano wyredukowane srebro w postaci dwóch próbek. Jedną stanowi produkt bezpośrednio po ługowaniu Ag_2S , drugą próbką był przygotowany z tegoż produktu zgląd metalograficzny. Uzyskane zdjęcia skaningowe przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Wyniki analizy zarówno SEM jak i dokonane mikrosondą rentgenowską są następujące:

- 1) uzyskany po ługowaniu Ag_2S produkt stanowi czyste srebro (siarki nie wykryto) w postaci aglomeratów,
- 2) wielkość poszczególnych aglomeratów srebra odpowiada w przybliżeniu średniej wielkości ziarna Ag_2S poddawanego ługowaniu,
- 3) aglomeraty utworzone są przez drobne bardzo regularne skupiska srebra, których średnica nie przekracza 100Å.

Przedstawione wyżej wyniki analizy produktów przejściowych jak i końcowych produktów ługowania w warunkach redukcyjnych chalkopiryty i siarczku srebra wskazują na tworzenie się w wyniku procesu redukcji drobnych skupisk cząsteczek miedzi i srebra. Wyznaczone średnice tych skupisk są na tyle małe, że można traktować je jako fazę dyspergowaną o specyficznych właściwościach elektrochemicznych niższa wartość potencjału elektrochemicznego układu:

Me_d (w stanie zdyspergowanym) / Me^{z+} w porównaniu do potencjału elektrochemicznego układu Me_{nd} (w stanie niezdypergowanym) / Me^{z+} . Obniżenie

potencjału elektrochemicznego zależy od średnicy utworzonych skupisk atomów czy to srebra czy miedzi. Jeżeli do tworzących się w roztworach chlorków klastków srebra odnieść można wyznaczoną doświadczalnie w paragrafie 3 prezentowanej pracy wartość potencjału wynoszącą -360mV (SCE), to wartość ta jest na tyle mała, że tworzące się skupiska cząstek srebra powinny odgrywać istotną rolę w stabilizacji warunków redukcyjnych ługowania. Rola klastków metali szlachetnych w stabilizacji warunków redukcyjnych ługowania siarczków może być dwójaka. Klastery takie z uwagi na niski potencjał elektrochemiczny są silnymi czynnikami redukującymi i mogą skutecznie zapobiegać reakcjom tworzenia siarki elementarnej dostarczając potrzebne do reakcji (11) elektrony. Ponadto klastery srebra czy miedzi mogą powodować wypieranie wodoru z wody wg reakcji:



Przebieg reakcji (15-17) powoduje, że ziarna minerałów na których znajdują się drobne skupiska wyredukowanej miedzi czy srebra pozostają podczas ługowania jakby w ochronnej atmosferze wodoru. Taka rola tworzących się na powierzchni minerałów siarczkowych skupisk czy to srebra czy miedzi wydaje się być istotna w tych procesach dla których, potwierdzono korzystny wpływ powyższych jonów dodawanych do roztworów ługujących na wydajność ługowania [14].

6. Podsumowanie

W pracy przedstawiono rozważania teoretyczne dotyczące różnicy potencjałów redoks między układami $\text{Me}_d/\text{Me}^{z+}$ a $\text{Me}_{nd}/\text{Me}^{z+}$ gdzie metal występuje bądź w stanie zdyspergowanym w postaci klastków bądź w stanie niezdypergowanym. Zgodnie z rozważaniami Pilletha i Hengleina [2,3] w skrajnym przypadku potencjały układów Ag_d/Ag^+ i Cu_d/Cu^+ mogą wynosić odpowiednio $-1,8\text{V}$ i $-2,7\text{V}$ vs SHE. Obniżenie wartości potencjałów elektrochemicznych powyższych układów zależy od promienia tworzących się klastków. Znaczne obniżenie wartości potencjałów występuje już wówczas gdy promień tworzących się skupisk metalu jest mniejszy niż $100\text{\AA}$.

Celem potwierdzenia rozważań teoretycznych przedstawiono wyznaczoną doświadczalnie wartość potencjału elektrody srebrnej aktywowanej wolamperometrycznie w kwaśnych roztworach chlorków ($1\text{M HCl} + 3\text{M NaCl}$). Wartość potencjału elektrody srebrnej poddawanej kilkakrotnej polaryzacji anodowo-katodowej zmieniała się od -190mV aż do wartości

-380mV(SCE). Ta niska wartość potencjału elektrochemicznego aktywowanej elektrody srebrnej świadczy o powstawaniu na powierzchni elektrody małych skupisk cząstek srebra. Drobne skupiska cząstek srebra tworzą się w wyniku katodowej redukcji produktów (AgCl , AgCl_2^{2-}) powstających w procesie anodowym. Potwierdzając zatem analizą SEM obecność małych skupisk cząstek czy to srebra czy miedzi na powierzchni roztwarzanego litego srebra oraz na ziarnach ługowanych minerałów i uwzględniając specyficzne właściwości utworzonych klasterów podjęto próbę wyjaśnienia:

- wpływu jonów miedzi(II) na intensyfikację procesu roztwarzania srebra w chlorkowych roztworach utleniaczy (FeCl_3),
- wpływu związków miedzi i srebra dodawanych bądź obecnych w roztworach ługujących na wydajność ługowania minerałów siarczkowych.

I tak, w przypadku roztwarzania srebra zaproponowano istnienie na powierzchni srebra "dynamicznej" warstewki produktów przejściowych CuCl , Cu_2Cl_2 , Ag_2Cl_2 , AgCl , które dzięki wzajemnemu reagowaniu prowadzą do ciągłego odsłaniania roztwarzanej powierzchni srebra. W przypadku ługowania minerałów siarczkowych obecność na powierzchni ługowanych ziarn klasterów czy to miedzi czy srebra z uwagi na ich obniżoną wartość potencjału elektrochemicznego powoduje powstawanie wokół ziarna minerału ochronnej strefy redukcyjnej, która nawet w roztworach utleniaczy nie dopuszcza do tworzenia się na powierzchni ziarna blokującej warstewki siarki (wg reakcji 13,14).

Literatura

1. J. Bourdon, "Growth and Properties of metal clusters", Elsevier, Amsterdam, 1980.
2. A. Henglein, The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (A γ -radiolysis study), Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 556(1977).
3. W. J. Pilleth, Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and thier role in surface enhanced., J. Phys. Chem. 86, 3166-3170 (1982).
4. J. Konstantinov, J. Malinowski, Size and developability of latent image specks., J. Photogr. Sci., 23, 1(1975).
5. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, New York, 1982.
6. H. Angerstein-Kozłowska, Computer simulation of the kinetic behaviour of surface reactions driven by a linear potential sweep. Part III. Monolayer formation by a nucleation and growth mechanism, B. E. Conway, J. Klinger, J. Electroanal. Chem. 87, 301-320(1987).
7. B. Kołodziej, Digestion of silver in acidic ferric chloride and copper chloride solutions., Hydrometallurgy, 20, 219-233(1988).
8. K. Shaw, J. H. Espenson, Reaction involving copper(II) in perchlorate

solution., Inorg. Chem. 7, 1619(1968).

9. P. D. Scot, M. J. Nicol, National Institute of Metallurgy, Report 1858, Randburg 1976.
10. B. Kołodziej, Z. Adamski, Wpływ tytanu na ługowanie sfalerytu roztworami kwasu solnego w temperaturach podwyższonych., Fizykochem. Problem. Mineralurgii, 18, 293-301(1987).
11. B. Kołodziej, Z. Adamski, Roztworzenie pirytu w roztworach kwasu solnego w obecności tytanu., Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 20, 239-250(1988).
12. B. Kołodziej, Z. Adamski, Dissolution of sphalerite in aqueous hydrochloric acid solution under reduction conditions., Hydrometallurgy, 24, 393-406(1990).
13. B. Kołodziej, Z. Adamski, Wzbogacanie polimetalicznych surowców siarczkowych metodą ługowania w warunkach redukcyjnych., Fizykochem. Probl. Mineralurgii, 22, 161-171(1990).
14. J. D. Miller, H. Q. Portillo, Silver catalysis in ferric sulfate leaching of chalkopiryte., XII International Mineral Processing Congress, Warszawa 1979, 691-742.

Abstract

Kołodziej B., Adamski Z., 1991. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and thier role in digestion of metal and sulphide metals. Physicochemical Problems of Mineral Processing; 24: 159-171 (polish text).

On the basis of equations describing the shift of the redox potential of small metal particles with size, the electrochemical properties of these particles are discussed. The influence of these properties on the potential of the silver electrode after the voltamperometric activation in acidic chloride solution was presented. The results are used to explain observation in connection with

- the greater effectiveness of digestion of silver in CuCl_2 or $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3$ solutions than in the case of FeCl_3 solution.
- the influence of the presence of copper and silver compounds in leaching solutions on the intensification of dissolution process of the sulphide minerals.

СОДЕРЖАНИЕ

Б. Колодзей, З. Адамски, 1991. Электрохимические свойства небольших скопления атомов металлов и их роль в растворении металлов сульфидов металлов. Физикохимические вопросы обогащения. 24; 159-171.

В работе представлено электрохимические свойства небольших скопления атомов металлов. Доказано влияние вольтамперометрической активации серебрянного электрода в концентрированных растворах хлорида на понижение ей равновесного потенциала. На основе SEM-анализа доказан возникновение небольших скопления частиц серебра и меди на поверхность растворяющегося серебра и зернах выщелачиваемых сульфидов серебра меди. На основе электрохимических свойств небольших скопления атомо металлов объяснено влияние ионов меди и серебра на интенсификации процесса выщелачивания серебра и сульфидов металлов.