

УДК 669.046:621.396.218

Выделение благородных металлов, содержащихся в золотосеребряном сплаве

А. Б. ЛЕБЕДЬ, Д. Ю. СКОПИН, Г. И. МАЛЬЦЕВ

ОАО “Уралэлектромедь”,
ул. Ленина, 1, Верхняя Пышма 624091 (Россия)

E-mail: mgi@elem.ru

(Поступила 14.08.12)

Аннотация

Исследован процесс получения благородных металлов (золото, серебро, платина, палладий) и теллура, включающий следующие технологические стадии: растворение золотосеребряного сплава в азотнокислых растворах в присутствии нитрата аммония под давлением газовой фазы; очистка растворов выщелачивания сорбцией (от платины и палладия) и гидролитическим осаждением (от меди и теллура); электроэкстракция серебросодержащих растворов с получением катодного серебра; кондиционирование и аффинаж золотого шлама; электроэкстракция элюатов, содержащих платиноиды; получение теллуrowого концентрата. Установлены количество и вид линейно независимых реакций растворения исходного сплава, выявлены основные компоненты для стехиометрического описания химических превращений в системе. Дана математическая оценка количественных изменений многокомпонентной гетерогенной системы с участием поливалентного азота.

Ключевые слова: золото, серебро, платина, палладий, азотная кислота, нитрат аммония, оксид азота, молекулярный азот, химическая реакция, стехиометрический фактор, электроэкстракция, аффинаж

ВВЕДЕНИЕ

Благородные металлы, не подверженные коррозии и окислению, широко используются в машиностроении. Золотое покрытие толщиной менее 1 мкм наносят на поверхности космических кораблей и спутников для отражения инфракрасной радиации, на некоторые внутренние детали для защиты от перегрева и коррозии. Тончайшую пленку благородных металлов наносят изнутри и снаружи на кожухи авиационных двигателей самолетов высотной авиации. В качестве антикоррозийного покрытия благородные металлы используют при производстве труб, вентилях и емкостей специального назначения. Разработан широкий ассортимент золотосодержащих пигментов для покрытия металлов, в частности для плакирования стальных труб, предназначенных для транспортировки агрессивных веществ. Очень светлый и не темнеющий со

временем сплав состава 80 % Pd + 20 % Ag применяют для изготовления шкал астрономических и навигационных приборов. На научные и промышленные цели идет около 90 % всех платиновых металлов, остальное – в ювелирную отрасль [1–3]. Производство благородных металлов высокорентабельно [4], что стимулирует модернизацию существующих и разработку новых технологий переработки, включая аффинаж золотосеребряного сплава.

Цель работы – совершенствование технологии получения серебра, золота, платины, теллура и палладия при переработке золотосеребряного сплава для расширения сферы использования благородных металлов в машиностроении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оптимизации процесса серебряного аффинажа и выявления в системе $\text{NO}(\text{r}) - \text{N}_2(\text{r}) -$

$\text{H}^+(\text{p}) - \text{NH}_4^+(\text{p}) - \text{NO}_3^-(\text{p}) - \text{H}_2\text{O}$ (система I) закономерностей процесса дефиксации связанного азота – взаимодействия оксида азота с ионами аммония в азотнокислых растворах в гидротермальных условиях – использована установка из двух автоклавов, соединенных газопроводом [5]. Один автоклав предназначен для получения оксида азота NO, другой – для исследований. Материал автоклавов – титан марки ВТ 1-0, объем жидкой фазы составлял 0.7 дм³, газовой фазы – 1.0 дм³. Автоклав для исследований оборудован электрообогревом и приводом для перемешивания растворов. Температуру растворов автоматически поддерживали на заданном уровне ($T \pm 1.5$) К с помощью контактного термометра.

Для получения NO в первый автоклав загружали медь марки М00К, раствор азотной кислоты с концентрацией 4 моль/дм³ и нагревали систему до 373 К [6]. Второй автоклав с исследуемым раствором герметизировали, вакуумировали и нагревали до заданной температуры. При достижении в первом автоклаве уровня давления 1.65–1.7 МПа во второй автоклав подавали газовую смесь следующего состава, %: NO 96.8–97.0, NO₂ 3.0–3.2. Условия проведения экспериментов: исходная концентрация NH₄⁺ 0.182, HNO₃ – 0.185 моль/дм³, парциальное давление NO 0.378 МПа, температура 373 К, частота вращения мешалки 18 с⁻¹. Через пробоотборник с интервалом в 15 мин отбирали раствор для анализа NH₄⁺ [7] и HNO₃ [8].

Исследование закономерностей в системе $\text{NO}(\text{r}) - \text{N}_2(\text{r}) - \text{H}^+(\text{p}) - \text{NH}_4^+(\text{p}) - \text{NO}_3^-(\text{p}) - \text{Ag}^+(\text{p}) - \text{Ag} - \text{H}_2\text{O}$ (система II) проводили при следующих условиях: в стакан автоклава (1.5 дм³) загружали пластину серебра (СрА-1, ГОСТ 28595–90) размером 100 × 100 × 8 мм, заливали 1 дм³ раствора, содержащего 3.32 моль/дм³ HNO₃ и 0.723 моль/дм³ NH₄NO₃, герметизировали и вакуумировали систему, нагревали до 378 К. При достижении избыточного давления в системе 0.05 МПа отбирали исходную пробу, последующие отборы проб для анализа NH₄⁺, HNO₃, Ag⁺ [9] проводили с интервалом в 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известные схемы серебряного аффинажа [10, 11], использующие электроаффинажное (растворимый анод), обладают рядом недостатков: интенсивное выделение оксидов азота в процессе приготовления исходного электролита; большое количество металла (~15 %) в незавершенном производстве – отработанном электролите, анодных остатках и др. Альтернативой “классическому” аффинажу служит электроэкстракционное извлечение серебра из азотнокислых растворов (нерастворимый анод) в технологии комплексной переработки золотосеребряного сплава [12]. После растворения серебра из состава золотосеребряного сплава раствор выщелачивания подвергают двухстадийной очистке: сначала проводят сорбционную (от платиноидов) и гидrolитическую (от меди и теллура) очистку, затем электроэкстракцию серебросодержащего электролита, получают марочное серебро. После регенерации сорбента из элюата методом электроэкстракции выделяют концентрат металлов платиновой группы. Золотосодержащий шлам после выщелачивания серебра поступает на операцию аффинажа с получением марочного золота. Из гидратного кека после гидrolитической очистки серебросодержащего электролита выделяют теллуровый концентрат.

Для осуществления реакции дефиксации связанного азота с целью подавления выделения оксидов азота растворение серебра осуществляют в присутствии нитрата аммония.

Взаимодействие в системе II – многостадийный процесс, который протекает по нескольким реакциям (последовательному, параллельному, сопряженному маршрутам) и характеризуется неоднозначной математической зависимостью между количественными изменениями исходных и промежуточных компонентов гетерогенной системы с участием поливалентного азота. Определение количества и вида линейно независимых реакций и основных компонентов для стехиометрического описания химических превращений при растворении золотосеребряного сплава в азотнокислых растворах с нитратом аммония позволит оптимизировать процесс пригото-

ния серебрясодержащего раствора для электроэкстракции.

В случае, когда нельзя однозначно предсказать стадийный характер химических превращений на основе теоретических предположений, для каждого возможного механизма строится соответствующая кинетическая модель. По результатам эксперимента выделяется модель, наилучшим образом отражающая опытные данные в выбранной области экспериментирования. Таким образом, механизм и кинетику сложной химической реакции определяют по следующей схеме [13, 14]:

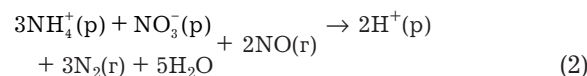
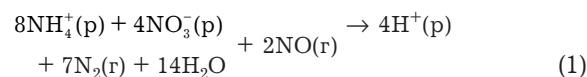
- формирование возможных механизмов протекания сложной многостадийной реакции и построение кинетической модели для каждого из них;

- качественный анализ конкурирующих механизмов протекания реакции и оценка свойств решений уравнений кинетических моделей;

- планирование стартовых и прецизионных экспериментов с целью получения оценок кинетических констант моделей с необходимой точностью;

- дискриминация моделей; планирование дискриминирующего эксперимента; выбор механизма реакции и ее кинетической модели, наиболее точно отражающей результаты эксперимента.

В ходе исследований установлено, что возможные химические взаимодействия в системе I описываются стехиометрическими уравнениями реакции дефиксации связанного азота:



Термодинамическая вероятность протекания реакций (1) и (2) обусловлена отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса: $-\Delta G = 2454$ и 1014 кДж/моль соответственно.

Химические реакции ($r = 1, \dots, R$) характеризуются глубиной ξ_r , приращением числа молей Δn_k и стехиометрическими коэффициентами ν_{kr} для всех компонентов ($k = 1, \dots, K$) в каждой реакции r . Для расчета глубины линейно независимых реакций ξ_r достаточно иметь сведения по числу R приращений Δn_k ключевых компонентов k . На основании дан-

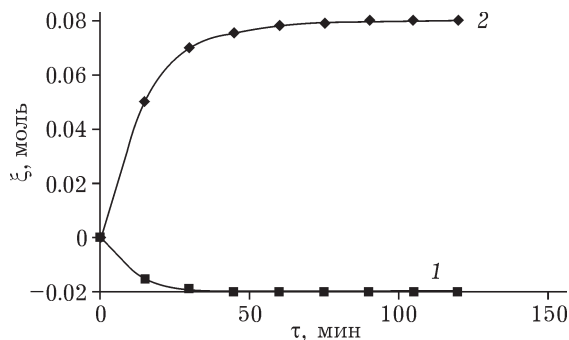


Рис. 1. Зависимость глубины реакции ξ от продолжительности процесса τ : 1, 2 – реакции (1) и (2) соответственно.

ных о величине ξ_r можно рассчитать все приращения Δn_k [15].

Используя в качестве ключевых компонентов системы I ионы NH_4^+ и H^+ , рассчитаны значения глубины реакций (1) и (2) в разные моменты времени с начала процесса. Значения $\xi_{(1)}$ убывают в течение 30 мин с 0 до -0.02 моль, что указывает на протекание реакции (1) в “обратном” направлении, когда исходные реагенты реакции (1) реагируют по стехиометрии реакции (2). Значения $\xi_{(2)}$ возрастают в течение 90 мин с 0 до 0.08 моль (рис. 1).

С помощью экспериментальных данных для NH_4^+ и H^+ выявлена зависимость изменения состава системы от продолжительности процесса τ , которая варьировала в пределах $0-105$ мин (рис. 2). Видно, содержание компонентов системы изменяется в следующих пределах, моль: NH_4^+ $0.183-0.092$, H^+ $0.185-0.239$, NO $0.122-0.004$, N_2 $0.005-0.118$, NO_3^- 0.386 .

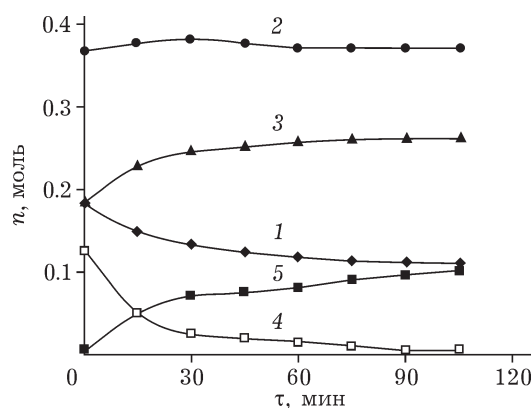


Рис. 2. Зависимость содержания компонентов системы n от продолжительности процесса τ : 1 – NH_4^+ , 2 – NO_3^- , 3 – H^+ , 4 – N_2 .

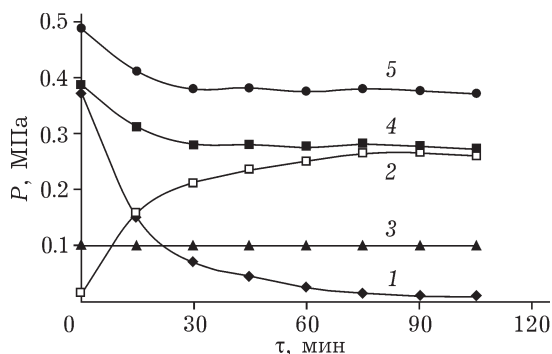


Рис. 3. Зависимость давления газов P в системе от продолжительности процесса τ : 1 – NO, 2 – N_2 , 3 – H_2O , 4 – $\Sigma(NO, N_2)$, 5 – $\Sigma(NO, N_2, H_2)$.

Постоянное количество NO_3^- в системе указывает на формальное участие нитрат-ионов в процессах взаимодействия компонентов.

Общее и парциальное давление газов в системе рассчитывали, исходя из количества NO и N_2 в газовой фазе в данный момент времени, по формуле

$$P = \sum_k n_k V^{-1} RT$$

где $R = 8.3144$ кДж/(моль · К).

Установлена зависимость изменения парциального давления газообразных компонентов системы от времени (рис. 3). Видно, что за период 0–45 мин от начала процесса давление NO уменьшается от 0.4 до 0.001 МПа, а давление N_2 , напротив, возрастает от 0 до 0.24 МПа.

Распределение NO и N_2 между жидкой и газовой фазами определяется константами равновесия (константа Генри K_H), характеризующими взаимодействие в системе в данный момент времени:

$$K_{H(NO)} = P_{NO(r)} N_{NO(ж)} \quad (3)$$

$$K_{H(N_2)} = P_{N_2(r)} N_{N_2(ж)} \quad (4)$$

где $P_{NO(r)}$, $P_{N_2(r)}$ – парциальные давления компонентов газовой фазы; $N_{NO(ж)}$, $N_{N_2(ж)}$ –

молярные доли компонентов системы в жидкой фазе.

Значения глубины продвижения реакций (1), (2) противоположны по знаку, поэтому исходные компоненты реакции (1) преимущественно взаимодействуют по механизму реакции (2) ввиду меньших кинетических затруднений. Стехиометрический анализ показал, что количество исходных частиц сопрягаемой реакции (1) меньше аналогичного показателя для сопрягающей реакции (2) в 2.3 раза [16, 17].

Определены равновесные значения глубины реакций (1), (2) для исходных концентраций ($C_{i,0}$) и парциальных давлений ($P_{i,0}$) компонентов системы следующего состава, г/дм³: NH_4^+ 3.3, NO_3^- 22.8, H^+ 0.18, NO 0.378, N_2 0.015. Для реакций (1) и (2) они составили -0.077 и 0.3698 моль соответственно и совпадают по знаку с величинами ξ_i , рассчитанными из кинетических характеристик. Исходя из значений $C_{i,0}$, $P_{i,0}$, $\xi_i^{равн}$, определены равновесные концентрации и парциальные давления компонентов системы (табл. 1).

Равновесное парциальное давление оксида азота близко к нулю из-за недостатка компонента, что подтверждает сдвиг равновесия реакции в сторону образования продуктов до полного расходования исходного количества NO.

Экспериментально установлено, что при взаимодействии оксида азота с компонентами системы в течение 0–90 мин с начала процесса концентрация ионов аммония уменьшается, а количество ионов водорода увеличивается, что приводит к равновесному отношению $\Delta n(H^+) / \Delta n(NH_4^+) \approx 1$.

Взаимодействие в равновесной системе описывается уравнением реакции

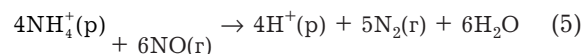


ТАБЛИЦА 1

Значения равновесных параметров компонентов системы I

Параметры системы	Компоненты				
	$NH_4^+(p)$	$NO_3^-(p)$	$H^+(p)$	NO(r)	$N_2(r)$
Количество, моль	0.102	0.368	0.266	0	0.107
Концентрация, моль /дм ³	0.128	0.46	0.333		
Парциальное давление, МПа				0	0.407

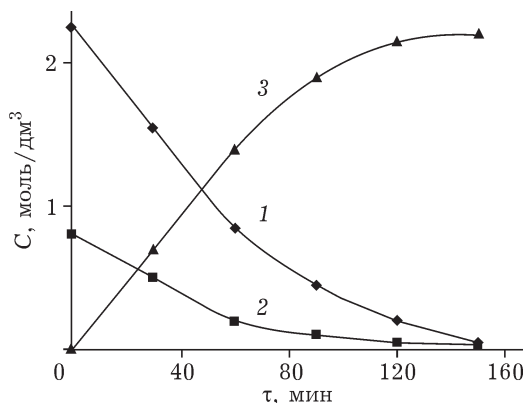
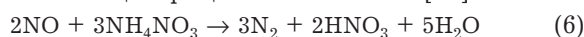
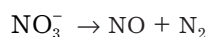


Рис. 4. Зависимость концентрации C HNO_3 (1), NH_4^+ (2), Ag^+ (3) от продолжительности процесса τ .

Уравнение (5) отличается от полученного ранее на основании анализа только равновесных концентраций компонентов [18]:



Исследование закономерностей в системе II показало, что при растворении металлического серебра, протекающего с выделением продуктов восстановления нитрат-ионов (преимущественно NO [19]) по реакции



по мере приближения к равновесному состоянию концентрации ионов аммония и азотной кислоты уменьшаются, а ионов серебра – возрастают (рис. 4).

Ионы аммония взаимодействуют с оксидом азота (II) по реакции дефиксации связанного азота $\text{NH}_4^+ + \text{NO} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ регенерируя ионы водорода и вызывая растворение дополнительного количества металлического серебра (табл. 2).

По мере приближения системы к равно-

весному состоянию отношений $\left| \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}} \right|$, $\left| \frac{\Delta n_{\text{Ag}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}} \right|$

непрерывно возрастали в интервалах 2.041–2.720 и 2.063–2.834 соответственно; отноше-

ние $\left| \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{Ag}^+}} \right|$ достигало минимума через 105 мин

с начала процесса, что учитывалось при построении и анализе стехиометрической модели химических превращений, определении числа и вида линейно независимых реакций.

Для системы II получены три линейно независимых уравнения реакций: уравнения (1) и (2), идентичные для системы I, и уравнение $3\text{Ag}^0 + \text{NO}_3^-(\text{p}) + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ag}^+(\text{p}) + \text{NO}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (7) соответствующее реакции серебра с азотной кислотой. Термодинамическая вероятность протекания реакции (7) подтверждается отрицательным значением изменения свободной энергии Гиббса: $-\Delta G = 70$ кДж/моль.

При условии выбора в качестве основных компонентов ионов H^+ , NH_4^+ , Ag^+ рассчитаны глубины реакций (1), (2), (6): значения $\xi_{(1)}$ убывают в интервале 60–150 мин с 0 до -0.29 моль, а значения $\xi_{(2)}$ и $\xi_{(6)}$ постоянно возрастают в течение 150 мин с 0 до 0.76 и 0.97 моль соответственно (рис. 5). Таким образом, компоненты сопрягающей реакции (1) взаимодействуют по сопрягаемым реакциям (2) и (6), протекающим при меньших кинетических осложнениях.

Экспериментально выявлена зависимость количества компонентов системы II от време-

ТАБЛИЦА 2

Отношения приращений компонентов в открытой системе II

Время, мин	Приращения количества компонентов, моль			Соотношения приращений		
	$-\Delta n_{\text{NH}_4^+}$	$-\Delta n_{\text{H}^+}$	Δn_{Ag^+}	$\left \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}} \right $	$\left \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_{\text{Ag}^+}} \right $	$\left \frac{\Delta n_{\text{Ag}^+}}{\Delta n_{\text{NH}_4^+}} \right $
30	0.333	0.679	0.686	2.041	0.990	2.063
60	0.632	1.341	1.366	2.122	0.982	2.161
90	0.754	1.756	1.896	2.340	0.931	2.513
105	0.786	2.000	2.152	2.545	0.929	2.738
120	0.786	2.013	2.164	2.562	0.930	2.755
150	0.786	2.137	2.226	2.720	0.960	2.834

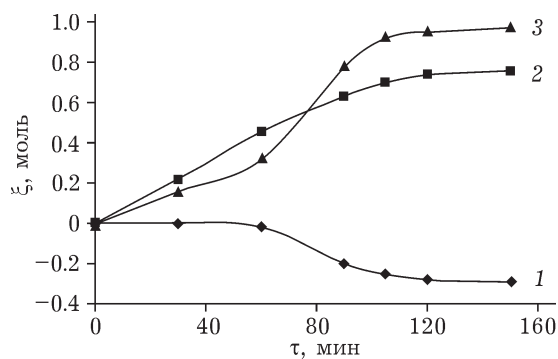


Рис. 5. Зависимость глубины продвижения реакций ξ (1), (2) и (6) от продолжительности процесса τ : 1–3 – реакции (1), (2), (6) соответственно.

ни при следующем исходном составе системы, моль: NH_4^+ 0.805, NO_3^- 3.025, H^+ 2.22, N_2 0.005, Ag^0 7.238, NO 0, Ag^+ 0 (рис. 6).

Экспериментальные значения для ионов H^+ , NH_4^+ , Ag^+ удовлетворительно совпадают с расчетными значениями (см. табл. 2): за 90 мин с начала опыта количество ионов аммония уменьшилось на 94 %. В интервале 120–150 мин количество NH_4^+ асимптотически приближается к нулю, а содержание N_2 за этот период возросло на 9.8 % от максимального уровня. После 150 мин с начала процесса растворение серебра протекало по уравнению реакции (7) без дефисации связанного азота с выделением газа NO .

Нитрат-ионы участвуют в процессе растворения в качестве окислителя серебра. Показано, что отношение $\Delta n(\text{Ag}^+)/\Delta n(\text{NO}_3^-)$ в интервале времени 0–150 мин возрастает с 2 до 3, что свидетельствует о растворении серебра, причем сначала с дефисацией связанного азота, а затем – без дефисации.

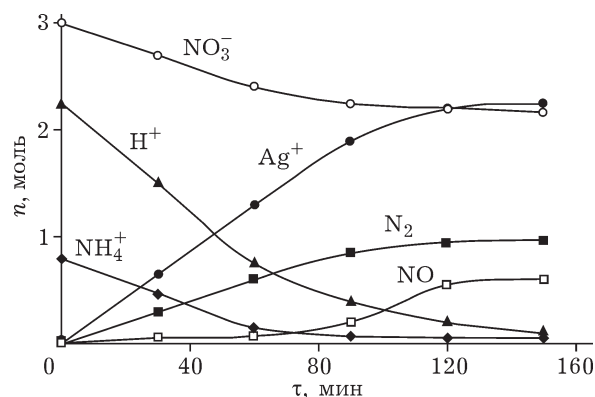


Рис. 6. Зависимость содержания компонентов системы от продолжительности процесса τ .

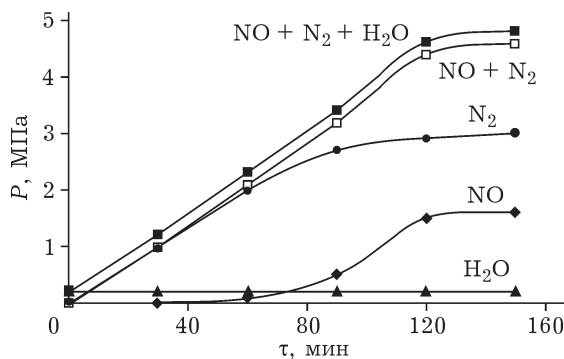


Рис. 7. Зависимость парциального и общего давления газов в системе от продолжительности процесса.

Расчитанные количества NO и N_2 позволили теоретически определить изменение парциального и общего давления газов при условии замкнутости системы и постоянства объема: 1.6 МПа для NO и 3 МПа для N_2 (рис. 7).

В эксперименте при постоянном давлении 0.05 МПа содержание NO в газовой фазе за период 90–120 мин от начала процесса составило 0.02–0.625 моль/дм³, что свидетельствует о беспрепятственном протекании дефисации связанного азота в начальный период растворения серебра (0–90 мин) при достаточном количестве ионов NH_4^+ в системе.

Для ранее указанных начальных условий системы II определены равновесные значения глубин реакций (1), (2) и (6), которые составили –2.305, 6.174 и 0.759 моль соответственно и совпадают по знаку с величинами ξ_i , рассчитанными из кинетических характеристик. Исходя из значений исходных количеств компонентов и равновесных глубин реакций, определены равновесные концентрации и парциальное давление компонентов системы (табл. 3).

Равновесная концентрация ионов NH_4^+ равна нулю; относительно малое остаточное количество ионов H^+ обусловлено их участием в растворении серебра, после израсходования ионов аммония, что подтверждает сдвиг равновесия реакции (7) в сторону образования продуктов до полного расходования исходных компонентов.

Для изучения поведения компонентов в изолированной системе проведен эксперимент по растворению серебра при температуре 373–378 К в растворе с исходной концентрацией, NH_4^+ 0.99, HNO_3 0.52 моль/дм³ (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3

Равновесные параметры компонентов системы II

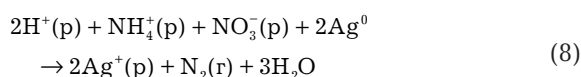
Параметры системы	Компоненты					
	NH ₄ ⁺ (p)	NO ₃ ⁻ (p)	H ⁺ (p)	Ag ⁺ (p)	NO(г)	N ₂ (г)
Количество, моль	0	2.114	0.036	2.278	1.046	0.716
Концентрация, моль/дм ³	0	2.349	0.4	2.531		
Парциальное давление, МПа					3.55	2.19

ТАБЛИЦА 4

Соотношения приращений компонентов в изолированной системе II

Время, мин	Приращения количества компонентов, моль			Соотношения приращений		
	-Δn _{NH₄⁺}	-Δn _{H⁺}	Δn _{Ag⁺}	$\left \frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta n_{NH_4^+}} \right $	$\left \frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta n_{Ag^+}} \right $	$\left \frac{\Delta n_{Ag^+}}{\Delta n_{NH_4^+}} \right $
30	0.538	0.267	0.541	2.019	0.996	2.028
60	0.786	0.390	0.790	2.013	0.995	2.024
90	0.910	0.452	0.919	2.011	0.990	2.031

Видно, что по мере приближения к равновесию отношения приращений ионов NH₄⁺, H⁺, Ag⁺ в разных сочетаниях остаются практически постоянными (~2, ~1, ~2 соответственно), а это позволяет свести все взаимодействия в системе к одной реакции. При условии, что Δn(H⁺) = Δn(Ag⁺), 2Δn(NH₄⁺) = Δn(Ag⁺), все взаимодействия в замкнутой системе II описываются уравнением



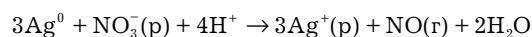
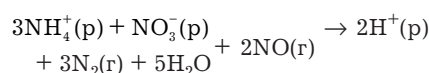
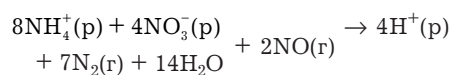
Отсутствие в уравнении (8) оксида азота – промежуточного продукта взаимодействия – обусловлено тем, что, выделяясь при растворении серебра, он участвует в дефиксации связанного азота согласно уравнениям (1), (2).

Полное взаимодействие компонентов в изолированной от окружающей среды системе II в любой момент времени с начала процесса описывается тремя линейно независимыми уравнениями реакций (1), (2) и (6).

Выводы

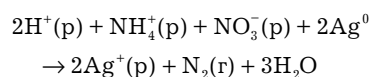
1. Основополагающая стадия технологии получения благородных металлов – растворение золотосеребряного сплава, которое

протекает в неравновесной системе NO(г) – N₂(г) – H⁺(p) – NH₄⁺(p) – NO₃⁻(p) – Ag⁺(p) – Ag – H₂O (система II), включает дефиксацию связанного азота и описывается тремя линейно независимыми реакциями:



Эти реакции характеризуются отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса и могут протекать с образованием продуктов до полного расходования исходных реагентов.

2. В равновесной системе II результирующие взаимодействия описываются одним стехиометрическим уравнением реакции



Для расчета изменения содержаний всех компонентов системы (II) достаточно контролировать количество ионов NH₄⁺, H⁺, Ag⁺.

3. Выполненные исследования показали принципиальную возможность получать сереб-

росодержащие растворы (электролиты) без образования значительных количеств экологически вредных оксидов азота. Разработанная и внедренная технология с электроэкстракционным извлечением серебра обеспечивает получение серебра и золота высших марок, а также концентратов металлов платиновой группы и теллура при комплексной переработке золотосеребряного сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Погодин А. Благородные металлы. М.: Знание, 1979. 186 с.
- 2 Венецкий С. И. В мире металлов. М.: Metallurgia, 1988. 167 с.
- 3 Лебедев Ю. А. О редких и рассеянных: Рассказы о металлах. М.: Metallurgia, 1986. 234 с.
- 4 Цветные металлы. Рынки, цены... // Обзор рынков цветных металлов, цены, тенденции. Каталог предприятий. Аналитика: <http://www.infogeo.ru/metals> (дата обращения 25.11.2010).
- 5 Скопин Д. Ю. Совершенствование подготовки азотно-кислых растворов в технологии аффинажа серебра: Дис... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2002. 166 с.
- 6 Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1992. 592 с.
- 7 Клыгин А. Е., Смирнова Е. Д., Завражнова Д. М. // Журн. неорган. химии. 1979. № 15. С. 79–81.
- 8 Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 386 с.
- 9 Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
- 10 Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В. Metallurgia благородных металлов. М.: Metallurgia, 1987. 432 с.
- 11 Prior H., Hefellin S. // Symp. of New Techn. Proc. Vienna, 1997. P. 368–372.
- 12 Лебедь А. Б., Скороходов В. И., Плеханов К. А., Мاستюгин С. А., Набойченко С. С. // Сб. инф. материалов 2-й Междунар. конф. "Благородные и редкие металлы. БРМ-97". Ч. 1. Донецк, 1997. С. 163.
- 13 Щербакова Э. С., Бугаевский А. А., Карпов И. К. Математические вопросы исследования химических равновесий. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1978. 232 с.
- 14 Писаренко Е. В., Писаренко В. Н. // Программные продукты и системы. 2007. № 2. С. 58–60.
- 15 Булатов Н. К., Лундин А. Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 364 с.
- 16 Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 460 с.
- 17 Standart G. L. // Chem. Eng. Sci. 1965. Vol. 20. P. 611–614.
- 18 Терещенко Л. Я., Позина М. Б., Башлачева Н. Н. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42, Вып. 12. С. 2678–2683.
- 19 Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1988. 465 с.