# ОПЫТ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

*Ф. Маршак*

Физико-химическая лаборатория I МГУ

Получение солей тяжелых металлов растворением в кислотах (главным образом в азотной) сопровождается выделением вредных окислов, а также сопряжено с удорожанием процесса в связи с необходимостью употреблять избыточное количество кислоты для перевода металла в окись.

Способы же электролитического получения солей, основанные на смешении продуктов электролиза внутри электролизера, не получили достаточного распространения вследствие возникновения на электродах добавочных сопротивлений и побочных процессов, вызываемых накоплением продуктов электролиза. Метод двойных проточных диафрагм, разработанный по идее А. И. Шпитальского,[1] дает возможность использовать анодное растворение металлов для получения их солей без избыточных расходов азотной кислоты. С другой стороны применение метода электролиза с двойными проточными диафрагмами устраняет побочные процессы, сопровождающие обычные способы электролитического получения солей.

В основу метода положены следующие принципы.

Продукты электролиза, не смешиваясь в ванне, должны постоянно выводиться наружу проточным электролитом. Полная изоляция катодных и анодных продуктов электролиза внутри ячейки достигается противотоком электролита, движущимся навстречу ионам — лучше всего осуществляемым при разделении ячейки двумя диафрагмами. Только вне ячейки продукты электролиза смешиваются и дают окись металла. Этим способом не только устраняется засорение электролитической ячейки, но достигается и непрерывность процесса.

Метод двойных проточных диафрагм всесторонне исследован в Физ.-хим. лаборатории МГУ З. А. Иофа[2] применительно к растворению свинца и получению свинцовых соединений.

Настоящая работа имела целью применить метод двойных проточных диафрагм к получению солей серебра.

## Условия работы

Электролитическая ванна типа фильтрпресса состояла из 5 пропарафиненных деревянных рам, зажатых между двумя стенками и отделенных друг от друга асбестовыми диафрагмами. Два крайних и среднее пространства, служившие соответственно для двух катодных и анодной камеры, снабжены трубками для вытекания анолита и католита, промежуточные междиафрагменные пространства снабжены трубками для притока электролита. Общая емкость ячейки — 1 *л*. Аноды из чистого серебра (99,99%) и два катода из меди имели поверхность в 120 *см*$^2$.

При выборе электролита остановились на фторидах (KF), хлоратах ($NaClO_3$) и перхлоратах ($NaClO_4$), серебряные соли которых хорошо растворимы. Схема электролиза и дальнейшие операции сводятся к следующему.

Раствор соли, служащий этектролитом, поступает в междиафрагменные камеры, просачиваясь оттуда в обе стороны в анодное и катодное пространства с определенно рассчитанной скоростью. В последних раствор, подвергаясь электролизу, накопляет продукты электролиза: на аноде растворимую соль серебра, на катоде — щелочь до желаемой концентрации и затем вытекает в качестве анолита и католита. Анолитный и католитный растворы вне ячейки смешиваются и дают окись серебра. Осадок окиси серебра отфильтровывается, отмывается от электролита, затем растворяется в кислоте ($HNO_3$) и дает соль серебра. Регенерированный электролит вновь поступает в электролитическую ванну.

Просачиваясь через диафрагму в обе стороны и создавая противодействие движущимся $Ag^{\cdot}$-ионам содной стороны и OH-ионам — с другой, электролит должен обладать минимум той скоростью, которой обладают движущиеся навстречу под действием тока ионы.

Линейную скорость ионов можно рассчитать, зная абсолютную из данных Kohlrausch'a, плотность тока и удельную электропроводность данного раствора. В наших условиях при плотности тока, равной 0,02 $A/см^2$, и удельной электропроводности для $\sim$ 1,5 н. раствора $NaClO_3$, равной 0,083 обр. ом (электропроводности хорошо растворимых хлоратных солей мало отличаются друг от друга), линейная скорость ионов серебра приближенно равна:
0,000559 (*см*/сек)·0,24 (вольт/*см*)·60·60 = 5,0 *мл*/час, где 0,000559 — абсолютная скорость $Ag^{\cdot}$ в секунду. Следовательно общая скорость вытекания анолита при площади электродов в 120 $см^2$:

$$0{,}5 \cdot 120 = 60 \text{ } мл.$$

Силу электрического поля считаем в среднем всюду одинаковой.

По отношению к скорости $OH'$-иона те же рассуждения дают при скорости $OH'$ равной по Kohlrausch'y 0,001892 *см*/сек.:

$$0{,}001892 \cdot 0{,}24 \cdot 60 \cdot 60 = 1{,}6 \text{ } см/час.$$

Отсюда минимальная скорость вытекания католита равна:

$$1{,}6 \cdot 120 = 192 \text{ } мл/час.$$

Необходимое количество электролита, в среднем протекающее в междиафрагменное пространство, должно быть таким образом по меньшей мере равно:

$$60 \text{ } мл/сек. + 192 \text{ } мл = 252 \text{ } мл/час.$$

При производстве опыта, на ряду со скоростью вытекания растворов, нами учитывалось: напряжение на бортах ванны, количество шлама на анодах, концентрация ионов серебра в анолите и щелочность в католите*.

## Данные опыта

1. Электролиз. Табл. 1 дает сводку ряда опытов, в которых электролитом служит раствор KF, и представляет одновременно некоторую проверку наших приближенных расчетов с минимальной скоростью вытекания анолита.

При минимальной скорости анолита 80 *мл*, близкой к вычисленной (60 *мл*), не было замечено проникновения $Ag^{\cdot}$-ионов в катодное пространство (это наблюдалось бы по помутнению католита вследствие образования окиси серебра).

---

* При определении $Ag^{\cdot}$-иона в случае AgF мы заменили индикатор — железоаммонийные квасцы — хромовокислым калием, так как фтор с железом образуют комлексное соединение.

При определении $ClO'_3$ обычным восстановлением титрованным раствором закиси железа приходилось предварительно удалять серебро осаждением во избежание реакции:

$$Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} = Ag + Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

ТАБЛИЦА 1

Электролит KF 7—8%; плотность тока 0,02 А/см²

| № оп. | Длительн. э-за в часах | Общее колич. прошедш. А/час. | Напряжение на клеммах ванны | | Средн. температура | Скорость вытекания | | Максимальная концентрация | | Выход тока по убыли анода в % | Колич. шлама в процентах по отношению к растворившемуся серебру | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | в начале опыта | в конце опыта | | анолита | католита | анолита | католита | | | |
| | | | | | | *мл* в час. | | в *г*-экв./*л* | | | | |
| 1 | 3 | 14,4 | 3 | 3,1 | 19 | 330 | 700 | — | 0,22 | 99,2 | 5 | Анолит и католит прозрачны |
| 2 | 5,50 | 17,35 | | 3,2 | 15 | 300—200 | 500 | 0,44 | 0,28 | 94 | | |
| 3 | 4 | 19,4 | 3,0 | 3,0 | 25 | 120 | 370 | 0,51 | | 100,4 | | В анолите муть Тонкая пленка на аноде |
| 4 | 5 | 21,2 | 3,21 | 3,1 | 26 | 300—180 | 400 | 0,75 | 0,33 | 100 | | |
| 5 | 5,5 | 26,4 | 3,1 | 3,9 | 25 | 90 | 200 | 1,21 | 0,9 | 105 | 3 | |
| 6 | 6 | 29 | 2,6 | 3,8 | 26 | 80 | 240 | 1,3 | — | — | | |
| 7 | 4 | 19,1 | 2,3 | 2,3 | 42 | 200—500 | 400—900 | 0,4 | 0,32 | 100 | 2,1 | |

Дальнейшее уменьшение скорости затруднено было тем, что уже при 80 *мл* начинались выкристаллизовывание AgF и образование твердой пленки на аноде. Одновременно опыты показали, что средняя концентрация анолита в 0,7 н. еще вполне обеспечивает нормальный ход электролиза.

По данным таблицы 1 можно заключить, что раствор фтористого калия может служить вполне приемлемым электролитом для анодного растворения серебра, как при подогреве, так и при комнатной температуре: низкое напряжение держится в течение всего электролиза (графа 3 и 4), побочные процессы на аноде не наблюдаются.

В следующих опытах, в которых электролитом служил раствор $NaClO_3$, обнаружились некторые аномалии анодного растворения серебра (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Электролит $NaClO_3$—16%; сила тока 4,8 А; плотность тока—0,02 А/*см*²

| № оп. | Время от начала опыта | Напряжение на краях ванн | Температура в °С | Скорость вытекания анолита *мл* в час | Скорость вытекания католита *мл* в час | Выход тока в процентах | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 м. | 4,15 V | 13 | 250 | 2000 | 56 | На аноде выделяются пузырьки кислорода |
| | 2 ч. | 4,45 V | 16 | 420 | 1850 | | |
| | 3 ч. | 4,75 V | 18 | 230 | 1800 | | |
| 2 | 5м. | 3,4 V | 17 | — | — | — | На аноде выделяются пузырьки |
| | 1 ч. 26 м. | 4,03 V | — | — | — | 76 | |
| | 1 ч. 30 м. | после трехмин. перерыва 3,25 V | | | | | |
| | | 3 90 | | | | | |
| | 2 ч. 12 м. | 4,0 | 22 | | | | |
| | 3 ч. | 4,0 | | | | | |
| 3 | 5м. | 3,2 V | 19 | 180 | 800 | | |
| | 1 ч. 26 м. | 3,85 | 24 | 150 | 1200 | 56 | Перерыв тока 3 м. |
| | | после трехмин. перерыва 3,45 | | | | | |
| | 3 ч. 4 м. | 3,75 V | 25 | 170 | 1200 | | |

Как видно из табл. 2, с первых моментов электролиза устанавливается высокое, непрерывно растущее напряжение. Появление пузырьков кислорода на аноде и неполный выход по сравнению с теоретическим свидетельствуют о частичной пассивности серебра.

Характерно, что если ненадолго прервать ток (на 1—3 мин.) и затем вновь его включить, напряжение вначале показывает значительно более низкие значения, чем до перерыва, но затем быстро начинает расти.

При повышении температуры до 40° явления пассивности серебра прекращаются, и нормальный ход электролиза обеспечен.

В случае электролиза, начатого при комнатной температуре и продолженного при 40°, высокая поляризация серебра однако сохраняется.

Помимо влияния температуры мы испытали такое действие депассиваторов на анодную растворимость серебра, добавляя KF к основному электролизу ($NaClO_3$), в количестве, равном: 0,17%, 0,5%, 2,5%.

В первых двух случаях, в присутствии 0,17% и 0,5% KF еще явно выделялся кислород; в последнем случае в присутствии 2,5% KF кислород на аноде хотя и выделялся, но непрерывно растущее напряжение свидетельствовало о высокой поляризации анода. Выход тока соответственно равен 78% (для 0,17% KF), 93% (для 0,5% KF) и 100% (для 2,6% KF). Таким образом, хотя KF и производил некоторое депассивирующее действие, но оно заметно проявлялось только в том случае, если концентрация KF достигала значительной величины, близкой к той концентрации, которая достаточна, чтобы вести электролиз с чистым раствором KF.

Третий испытанный нами электролит — $NaClO_4$ — обнаружил по существу те же особенности при электролизе, что и $NaClO_3$, но в несколько более слабой степени. Кислород хотя и не выделялся, но наличие сильной поляризации сказывалось в растущем напряжении, которое доходило до 3,9 V, а после двухминутного перерыва падало на 0,6—0,7V (с 3,8 до 3,1).

Таким образом растворение серебра вполне нормально протекает в растворе KF. В растворе $NaClO_4$ серебро растворяется количественно, но сопровождается возрастанием напряжения. В хлоратном же растворе серебро частично пассивируется, на ряду с растворением серебра происходит выделение кислорода.

О возможном пассивировании серебра имеется краткое упоминание в работе Eisenreich'a,[5] который нашел, что в сильно концентрированных растворах нитратов и фторидов серебряный анод пассивируется, покрываясь пленкой $AgNO_3$ или $Ag_2F$. Но он имеет в виду только механическую пассивность, которая обнаружена и у нас в растворах KF, когда мы замедлили скорость вытекания анолита и доводили среднюю концентрацию серебра в нем до 1,3 н. В этом случае достаточно было поскоблить анод, чтобы достигнуть падения напряжения. Пассивность же, наблюденная нами в растворах хлората, имеет несколько иной характер. Никакой видимой пленки в этом случае не было замечено. Соскабливание анодов в противоположность первому случаю, к снижению напряжения не приводило. В данном случае мы имеем явление так называемой химической пассивности, обусловленной, возможно, способностью серебра покрываться окислами серебра, аналогично металлам: Pt, Ni, Fe.

О том, что электролиз серебра в некоторых случаях сопровождается появлением оксидов, имеются некоторые указания в литературе. Так, при электролизе $AgClO_3$ и $AgNO_3$ появляются окислы серебра, которые выделяются вместе с $AgClO_3$ или $AgNO_3$ в виде $2Ag_3O_4 \cdot AgNO_3$; $3\,Ag_2O_3 \cdot AgClO_3$.[6]

Имеются указания и о том, что серебро с большой поверхностью дает пленки, которые ступенчато переходят в высокие окислы. Возможно, что в данном случае такой поверхностью служил серебряный шлам (количество которого доходит до 6%).

Происхождение шлама в случае анодов из чистого серебра в нашем случае объясняется способностью серебра к самокомплексованию:[7]

$$Ag_2^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Ag + Ag^{\cdot}$$

Мелко-распыленное серебро — шлам — по аналогии с образованием низковалентных ионов Cu, $Pb^{\cdot}$, $Cd^{\cdot}$ и др.

II. Регенерация. При правильной регенерации надо избегать избытка анолита или католита, так как в первом случае в электролит пройдут ионы серебра, которые впоследствии (при возвращении электролита в электролитическую ячейку) будут разряжаться на катоде, уменьшая выход щелочи, а во втором случае электролит может оказаться настолько щелочным, что избыток гидроксильных ионов может повести к вторичным процессам на аноде, именно к выделению кислорода.

После отделения от окиси фильтрат не должен давать осадка ни с анолитом, ни с католитом. В нашем случае моментом нейтрализации считалось

получение слабой опалесценции при добавлении NaOH или $AgNO_3$ к двум разным порциям регенерата.

Для регенерации был необходим избыток анолита в 7—10% против эквимолекулярного, возможно, вследствие образования некоторого количества двойной соли серебра.

Регенерацию целесообразнее вести при комнатной температуре. Повышение температуры (до 60—80°) приводит к проникновению некоторого количества $Ag^+$-ионов в фильтрат очевидно вследствие растворимости образующейся в небольшом количестве двойной серебряной соли. Разрушение и удаление растворимой соли из окиси легко происходят промыванием последней после декантации и фильтрования горячим католитом, а затем водой. Промытая окись легко растворяется в эквивалентном количестве азотной кислоты.

После выпаривания и выкристаллизации получается кристаллический $AgNO_3$.

Описанный нами метод дает возможность получить соли не только электролитическим растворением чистого серебра, но позволяет использовать также серебряные аноды с примесью меди. Из анолита, содержащего примесь медной соли, возможно высадить всю медь в виде гидрата обработкой соответствующим избытком готовой окиси серебра и затем уже осаждать окись серебра из полученного таким образом чистого анолита.

## Выводы

1. Исследована возможность получения соли серебра анодным растворением.

2. Употребление двойной диафрагмы и проточного электролита позволяет изолировать продукты электролиза внутри ячейки и этим предупредить засорение электролитической ванны и электродов. Соединением продуктов электролиза вне ячейки получается окись серебра и регенерированный электролит.

3. В качестве электролитов испытаны растворы KF, $NaClO_4$ и $NaClO_3$.

4. В растворах $NaClO_3$, при плотности тока, равной 0,02 А/*см*$^2$ и при комнатной температуре, серебро частично пассивируется (выход тока в течение 2-3 часов падает до 50—60%). При температуре, близкой к 40°, явления пассивности исчезли.

5. В растворах $NaClO_4$ явной пассивности не наблюдалось, но высокое напряжение свидетельствует о наличии анодной поляризации.

6. В растворах фтористого калия серебро растворяется нормально.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Е. И. Шпитальский, № 12606; 23 XI 1926; Е. И. Шпитальский, З. А. Иофа. А. В. Командин, В. В. Монбланова Труды IV Менделеевского съезда (1925) 76.—2. З. А. Иофа, Ж. Пр. Х. VIII 397, (1935).—3. Писаржевский, Ж. Р. Ф. Х. О. 35, 1204 (1904).—4. Eisenreich, Z. phys. Ch. 76, 643 (1911).—5. Rosé, Z. an. Ch. 44, 259 (1905).—6. Guntz, C. r. 110, 1337 (1890); Wöhler, Z. anorg. Ch., 61 (1909); Ragleigh, Phyl. Trans. 175. 432 (1884).

Поступило в Редакцию
19 февраля 1936 г.

## L'OBTENTION DES SELS D'ARGENT PAR LA MÉTHODE ÉLECTROLYTIQUE.

*F. Marshak*

On a étudié le moyen d'obtenir des sels d'argent par la méthode de la dissolution anodique.

L'emploi d'un diaphragme double et d'un électrolyte courant permet d'isoler les produits de l'électrolyse à l'intérieur de la cellule et d'empêcher de cette manière l'engorgement du bain électrolytique et des électrodes. En fusionnant les produits de l'électrolyse hors de la cellule on obtient l'oxyde d'argent et un électrolyte régénéré.

On a éprouvé en qualité d'électrolytes des solutions de KF, de $NaClO_4$ et de $NaClO_3$.

Avec des solutions de $NaClO_3$, à une densité du courant de 0,02 A/cm² et à température ordinaire, l'argent devient partiellement passif (le rendement du courant décroît pendant 2-3 heures jusqu'a 50—60%). A une temperature de 40° environ les phénomènes de la passivité disparaîssent.

Avec des solutions de $NaClO_4$ on n'observe pas de passivité visible, mais la haute tension témoigne la présence d'une polarisation anodique.

Avec des solutions de la fluorure de potassium l'argent se dissout normalement.