

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Jan KOWALCZYK.

**Elektrolityczne wydzielanie srebra, ołowiu i cynku z roztworów ich soli  
w cieczy Diversa**

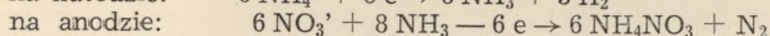
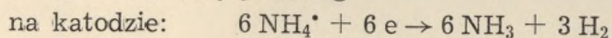
**Электrolитическое выделение серебра, свинца и цинка из растворов  
их соли в жидкости Диверса**

**Electrolytic Deposition of Silver, Lead and Zinc in Divers' Liquid**

Ciekły amoniak azotanu amonu — substancja, którą uzyskuje się przez nasycenie bezwodnego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  suchym gazowym amoniakiem przy 760 mm Hg w temp. poniżej  $26^\circ$ , zwana od nazwiska swego odkrywcy cieczą Diversa — jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wielu indywidualów chemicznych. Pierwsze prace nad rozpuszczalnością soli w ciekłym amoniaku azotanu amonu zawdzięczamy Diversowi (1). Badania jego miały charakter wybitnie jakościowy.

W Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS przeprowadzono ilościowe pomiary rozpuszczalności ponad 100 soli nieorganicznych; wyniki tych badań wkrótce zostaną przekazane do druku. Stwierdzono także, iż ciecz Diversa jest cieczą silnie jonizującą rozpuszczone sole oraz że sama przewodzi w znacznym stopniu prąd elektryczny. W dotychczasowych publikacjach, które ukazały się z Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS, wykorzystano te własności cieczy Diversa, stosując ją jako ciecz podstawową i zarazem rozpuszczalnik w pomiarach polarograficznych (2, 3) i amperometrycznych (4). Możliwość wykonania tego rodzaju pomiarów wskazuje jednoznacznie, iż można by również zastosować ciecz Diversa do elektrolitycznego wydzielania metali z roztworów ich soli w cieczy Diversa. T a f t i B a r h a m (5) wykazali, że niektóre metale mogą być wydzielane elektrolitycznie z roztworów ich soli w ciekłym amoniaku. Nikt natomiast nie podjął prób zastosowania cieczy Diversa jako medium elektrolizy soli me-

tali. Należy nadmienić, że Divers poddawał elektrolizie sam czysty amoniak azotanu amonu i stwierdził, że w procesie tym na katodzie wydzielano wodór a na anodzie azot, przy czym stosunek objętości wydzielonych gazów wynosił 3:1. Procesy elektrodowe przy elektrolizie cieczy Diversa mają następujący przebieg



Elektroliza przeto cieczy Diversa przebiega w sposób identyczny jak i elektroliza roztworów wodnych niektórych kwasów ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  itp.), tzn. iż rozkładowi właściwie ulega wyłącznie sam rozpuszczalnik. Z punktu widzenia teorii Franklina i Germana ciecz Diversa należy uważać jako analog kwasu w układzie ciekłego amoniaku, odpowiada zatem w układzie wodnym roztworowi kwasu azotowego.

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, w jakim stopniu ciecz Diversa może być wykorzystana jako rozpuszczalnik przy procesach elektrolizy oraz czy wydajności prądowe są zgodne z prawem Faradaya. Interesujące też było zagadnienie, czy ciecz Diversa zastosowana jako medium elektrolizy wykaże większe podobieństwo do ciekłego amoniaku czy też do roztworów wodnych kwasu azotowego.

#### CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

Ciecz Diversa otrzymano przez nasycenie suszonego w suszarce próżniowej (około 600 mm Hg) przez kilka dni w temp. 60—70°C ch. cz. azotanu amonu amoniakiem osuszonym za pomocą KOH. Proces nasycania przeprowadzono w łaźni lodowej we flaszki Wulffa, przy czym gazowy amoniak był doprowadzany i odprowadzany przez kolumny wypełnione stałym KOH. Ciecz w ten sposób uzyskana była całkowicie bezbarwna i przezroczysta. Stosunek mas  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wynosił 2,9 : 1. Sporządzono przez odważki chemicznie czystych soli następujące roztwory:

0,1 n, 0,01 n  $\text{PbSO}_4$

0,35 n, 0,1 n, 0,01 n  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

0,1 n, 0,01 n  $\text{ZnSO}_4$

0,1 n, 0,01 n  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

Pomiary przeprowadzono, stosując zwykły układ elektrolizy: katodę tworzyła blaszka miedziana o powierzchni 8 cm<sup>2</sup> lub blaszka platynowa o powierzchni 2 cm<sup>2</sup>; anodą była zawsze blaszka platynowa o powierzchni 1 cm<sup>2</sup>; jako naczynie elektrolityczne użyto zlewki 100 ml ze szkła Pyrex. W celu przeprowadzania procesu elektrolizy w temperaturze 0°C, bez możliwości dostępu wilgoci, został skonstruowany specjalny termostat lodowy ze szczelną komorą, w której umieszczano naczynie elektrolityczne wraz z elektrodami. Poprzez komorę w czasie pomiarów stale był przepuszczany suchy gazowy amoniak. Roztwory elektrolizowane były miesza-

ne za pomocą motoru elektrycznego umieszczonego na zewnątrz termostatu z szybkością około 300 obrotów na minutę. Okienko w ścianie komory termostatu oraz 5-woltowa żarówka w jej wnętrzu pozwalały na obserwację obu elektrod podczas elektrolizy.

Elektroliza czystej cieczy Diversa wykazała, że przy napięciu około 1,5 V na katodzie pojawiają się małe pęcherzyki wodoru, silnie przylegające do jej powierzchni, na anodzie zaczyna się wydzielać azot. Zwiększenie przyłożonego napięcia do 1,75 V powodowało, że gazy na obu elektrodach wydzielały się bardzo energicznie. Jeżeli ciecz elektrolizowana nie była mieszana, to wokół anody tworzył się krystaliczny osad azotanu amonu, gdy natomiast podczas elektrolizy nie był doprowadzony amoniak z zewnątrz, po pewnym czasie cała ciecz krzepła.

Elektroliza sporządzonych roztworów soli ołowiu wykazała, iż przy napięciu 2 V i gęstości prądu  $3 \text{ mA/cm}^2$  we wszystkich przypadkach na katodzie osadza się ołów w postaci puszystej gąbki, którą wydzielający się równocześnie wodór odrywał od elektrody. Kłaczki metalicznego ołowiu oderwane od elektrody rozpuszczały się w cieczy Diversa; zwiększenie napięcia i natężenia prądu nie dawały widocznych zmian jakości powłoki ołowiu. Na anodzie nie stwierdzono powstawania  $\text{PbO}_2$ .

Elektroliza przygotowanych roztworów siarczanu cynku wykazała, że przy napięciu 2,6 V i gęstości prądu  $3 \text{ mA/cm}^2$  na katodzie pojawiał się tylko szary nalot metalicznego cynku, natomiast przy zwiększeniu napięcia do 3 V oraz zwiększeniu gęstości prądu do  $8 \text{ mA/cm}^2$  na katodzie wydzielał się cynk w postaci gąbczastej, odpadający bardzo łatwo od elektrody i natychmiast rozpuszczany przez ciecz Diversa.

Elektroliza sporządzonych roztworów siarczanu srebra wykazała, że przy napięciu 0,3 V i gęstości prądu  $0,4 \text{ mA/cm}^2$  na miedzianej katodzie srebro wydzielało się w postaci lekko zadymionego lustra; zastosowanie elektrody platynowej powodowało tworzenie się wizualnie bardziej trwałych warstw.

Elektroliza równomolarnej mieszaniny 0,01 n roztworów siarczanów srebra, ołowiu i cynku dała w wyniku na katodzie miedzianej przy napięciu 0,9 V i gęstości prądu  $7 \text{ mA/cm}^2$  powłokę srebra, w której analitycznie nie stwierdzono obecności ani ołowiu ani cynku. Postacie, w jakich wydzielały się elektrolitycznie cynk lub ołów z roztworów cieczy Diversa, uniemożliwiały przeprowadzenie ilościowych badań wydajności prądowej. Wykonalne to natomiast było dla roztworów srebra.

W obwód elektrolityczny wprowadzono szeregowo kulometr srebrowy (według Müllera; katodę tworzył tygiel platynowy a anodę 6 cm drut srebrny spiralnie zwinięty, o średnicy 1 mm; roztwór elektrolitu stanowił 10% roztwór  $\text{AgNO}_3$ ), przy zwiększaniu, w miarę upływu czasu trwania elektrolizy, przyłożonego napięcia od 0,3 V do 1,0 V i gęstości prądu

w granicach 7 do 4 mA/cm<sup>2</sup> uzyskano dla roztworów Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w cieczy Diversa następujące wyniki:

Ilość Ag w próbce g	Czas elektro- lizej min	Ilość otrzymanego s r e b r a		Ilość srebra w kulo- metrze g	Wydajność prądowa %
		g	%		
0,0282	240	0,0231	81,9	0,0315	73,5
0,0302	240	0,0228	75,5	0,0344	66,3
0,0232	240	0,0163	70,3	0,0331	54,2
0,0321	270	0,0243	75,6	0,0325	74,8
0,0278	240	0,0151	43,5	0,0286	42,3
0,0316	240	0,0284	89,9	0,0331	85,9

Katodę platynową, pokrytą w czasie pomiaru elektrolitycznie srebrem, wyjmowano z roztworu pod napięciem, opłukiwano kilkakrotnie wodą następnie alkoholem etylowym, potem suszono i ważono. Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że wydajności prądowe przy elektrolizie roztworów Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> są bardzo niskie, co można między innymi wytłumaczyć również dużą aktywnością chemiczną samej cieczy Diversa.

Taft i Barham stwierdzili, że ołów z roztworów azotanu ołowiu w ciekłym amoniaku wydziela się katodowo w postaci „clusters of nodules”, tzn. szyszkowatych narośli, z roztworów octanu ołowianego w postaci drobno krystalicznej, z roztworów lekko zakwaszonych azotanem amonu (1 n Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 1 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) otrzymali powłoki gładkie, jednolite i przylegające do katody. Natomiast z kwaśnych roztworów wodnych, zakwaszonych kwasem azotowym, ołów uzyskuje się w postaci PbO<sub>2</sub> na anodzie. Należało się spodziewać podobnych wyników w wypadku stosowania cieczy Diversa jako medium elektrolizy roztworów soli ołowiu; gdy tymczasem nasze pomiary wykazały iż ołów elektrolizowany z roztworów jego soli w cieczy Diversa osadza się katodowo, co można wytłumaczyć silną solwatyzacją jonów ołowianych amoniakiem, uniemożliwiająca powstawanie, mimo czynnika utleniającego jakim są jony NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, anionów ołowianowych.

Elektroliza roztworów azotanu cynku w ciekłym amoniaku z dodatkiem azotanu amonu w ilości do 8 g na 100 ml ciekłego NH<sub>3</sub> daje wg Tafta i Barhama osad katodowy jasny, gładki, zbity i przylegający. Z wodnych roztworów kwaśnych otrzymuje się cynk katodowo w postaci gąbczastej. Nasze pomiary wykazały, że w przypadku zastosowania cieczy Diversa jako medium do elektrolizy soli cynku zachowuje się ona ta, jak silnie zakwaszony roztwór wodny.

W przypadku elektrolizy soli srebra z silnie kwaśnych roztworów wodnych otrzymuje się na ogół zbite osady katodowe. Taft i Barham uzyskali w ciekłym amoniaku ciemne, kruche osady srebra. W naszym przypadku podczas elektrolizy soli srebra w cieczy Diversa uzyskano osady katodowe w formie zbitego, przydymionego lustra srebra.

Powyższe dane wskazują, iż ciecz Diversa zastosowana jako medium do procesów elektrolizy wykazuje specyficzne dla siebie własności.

#### P I S M I E N N I C T W O

1. Divers E.: Phil. Trans. **163**, 359 (1873); Proc. Roy. Soc. **21**, 109 (1873).
2. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **IX**, 1 (1954).
3. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **XI**, 5 (1956).
4. Hubicki W., Groszek H.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **XI**, 3 (1956).
5. Taft R., Barham H.: J. Phys. Chem., **34**, 929 (1930).

#### Р Е З Ю М Е

Авторы провели электролиз растворов соли серебра, свинца и цинка в жидкости Диверса и выказали, что в случае соли серебра на медном катоде при напряжении 0,3 V и плотности тока  $0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  выделяется серебро в виде ясного осадка.

В случае электролиза соли свинца при напряжении 2 V и плотности тока  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  выделяется на катоде свинец в виде пористого осадка; слитых осадков свинца получить не удалось.

Электролиз растворов серноокислого цинка в жидкости Диверса ведет при напряжении 2,6 V и плотности тока  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  к выделению тонкого слоя очень пористого металлического цинка, не прилегающего к электроду и сейчас же растворяемого в применяемой жидкости.

Выход по току ни в коем случае даже серебра не составлял 100%.

#### S U M M A R Y

The authors carried out at 0°C electrolytic deposition of silver, lead and zinc from the solutions of their salts in Divers liquid, i.e. in liquid ammonium nitrate ammoniate. It was shown that silver at the voltage 0.3 V and current-density  $0.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  is deposited in the shape of a bright metallic mirror.

The cathodic deposition of lead starts at about 2 V and the deposits obtained are of a spongy character at 3 mA. cm<sup>-2</sup>. Even had experimental conditions been varied compact metallic deposits could not have been obtained.

Electrolysis of ZnSO<sub>4</sub> solution starts at 2.6 V and there appears on the cathode a grey deposit of very spongy metallic zinc which does not adhere to the surface of the electrode and dissolves easily in Divers' liquid. The current efficiency was never 100% even in the case of silver electrolysis.