

В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ НИТРАТА И АММИАКАТА

Описанная нами в следующей статье (стр. 196) методика, дополненная измерением электропроводности растворов солей в автоклавах в процессе восстановления водородом при повышенных давлении и температуре, была использована для выяснения механизма и условий полного восстановления водородом серебра из растворов AgNO_3 и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, а также из суспензий AgCl . Результаты опытов с растворами AgNO_3 приводятся, после краткого обзора литературных данных, в первой части данного сообщения, результаты опытов с $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ — во второй.

1. Восстановление серебра водородом из растворов AgNO_3

Возможность частичного восстановления серебра водородом при атмосферном давлении из растворов нитрата была давно установлена многими авторами: Бекетовым [1], Фавром [2], Бруннером [3], Пелле [4], Русселеем [5], Филиппсом [6], Лидсом [7], Туммелем [8], и подробно изучена в условиях повышенного давления Вейбелем [9]. Факт частичного восстановления серебра водородом не вызывает никаких сомнений, но вопросы о механизме этого процесса и о возможности полного осаждения водородом серебра из раствора AgNO_3 ввиду образования HNO_3 в ходе процесса оставались до сих пор не выясненными. По этим вопросам существуют в литературе совершенно противоречивые мнения. Например, по данным Русселя, за 6 мес. действия водорода на раствор AgNO_3 , содержащий в 20 мл 4.104 г серебра, получается в осадке не более 2%, в то время как, по данным Лидса, за 36 час. действия водорода на раствор AgNO_3 в осадке было получено до 10% серебра. По данным Русселя, наблюдалось образование AgNO_2 как промежуточного продукта при восстановлении AgNO_3 , в то время как Лидс указывает только на образование точно эквивалентного осажденному серебру количества HNO_3 . Поляк и Туммель так же, как Лидс, не замечали в своих опытах, в противоположность данным Русселя, никаких промежуточных продуктов при восстановлении растворов ляписа водородом. Пелле также приводит данные, противоречиеющие Русслю, а именно: указывает, что очищенный водород совершенно не действует на раствор AgNO_3 при комнатной температуре. Только при 80° Пелле получал небольшой осадок серо-желтого цвета и тем в большем количестве, чем более концентрирован был исходный раствор AgNO_3 . Автор объясняет результаты своих опытов тем, что водород восстанавливает только Ag_2O , всегда содержащуюся в качестве примеси в AgNO_3 , раствор которого поэтому всегда имеет щелочную реакцию. При подкислении раствора AgNO_3 несколькими каплями раствора HNO_3 водород, по данным Пелле, не осаждает металла. Как видно из приведенных данных, мнения авторов о ходе и механизме процесса восстановления серебра из раствора

AgNO_3 водородом при атмосферном давлении очень противоречивы. Сопоставим для иллюстрации этого положения некоторые выводы Русселя и Пелле.

По Русселю:

1. Нейтральный раствор AgNO_3 при действии H_2 при атмосферном давлении и комнатной температуре:
Дает осадок Ag .
2. Из кислого раствора AgNO_3 , содержащего 17,5 % свободной HNO_3 , водород восстанавливает серебро при комнатной температуре.
3. При восстановлении растворов AgNO_3 водородом получается, кроме серебра и HNO_3 , AgNO_2 в качестве продукта побочной реакции.

По Пелле и другим авторам:

1. Не дает осадка Ag .
2. Из подкисленного несколькими каплями раствора AgNO_3 водород не восстанавливает серебра ни при комнатной, ни при повышенной температуре (до 80°).
3. AgNO_2 не получается и не может получиться, так как он не может существовать в присутствии HNO_3 .

Таковы выводы из некоторых литературных данных о восстановлении серебра водородом при атмосферном давлении.

Вопросом о восстановлении AgNO_3 водородом под давлением занимался Н. Н. Бекетов, наблюдавший осадок металлического серебра при действии водорода под давлением в несколько атмосфер на раствор AgNO_3 в запаянных трубках при комнатной температуре. Других литературных указаний о действии H_2 под давлением на растворы AgNO_3 не имеется.

Исходя из этого, наши опыты ставили целью: во-первых, выяснение вопроса о ходе процесса и промежуточных продуктах при восстановлении растворов AgNO_3 водородом под давлением; и, во-вторых, выяснение возможности полного осаждения серебра из растворов AgNO_3 водородом под давлением, чего ранее ни одним автором не наблюдалось вследствие обратного растворения осадка в образующейся HNO_3 .

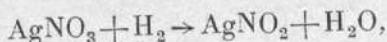
Все наши опыты ставились по описанной на стр. 196 методике в автоклавах с размешиванием раствора при давлении H_2 до 100 ат и температуре от 18 до 200°. Кроме того, ряд опытов был поставлен в автоклаве с электропроводами с измерением электропроводности раствора AgNO_3 в ходе восстановления его водородом под давлением при повышенной температуре.

Приведем лишь отдельные данные опытов по измерению электропроводности растворов AgNO_3 в ходе восстановления Ag водородом под давлением, изображенные на фиг. 1.

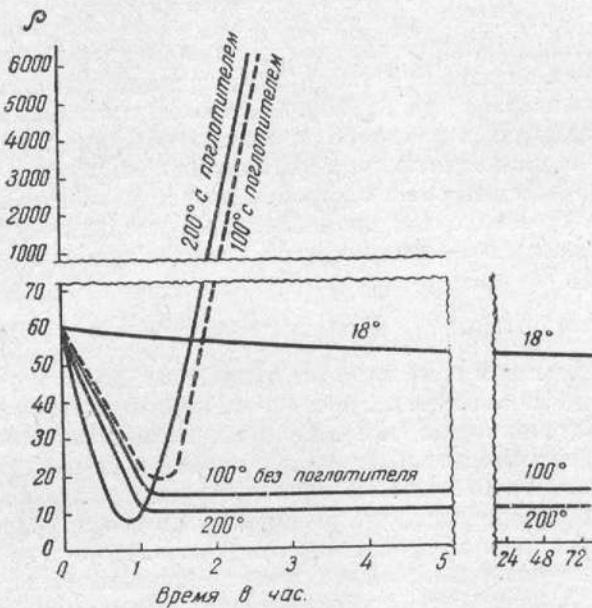
Из полученных нами данных, частично изображенных на фиг. 1, можно притти к следующим выводам о ходе и полноте осаждения серебра из растворов AgNO_3 при повышенном давлении.

1. При комнатной температуре, в соответствии с данными большинства авторов, работавших при атмосферном давлении H_2 , серебро лишь частично восстанавливается из растворов AgNO_3 . В отличие от указаний Пелле серебро, осажденное чистым электролитическим водородом под давлением, представляет собой чистый металл 999.9 пробы. Количество восстановленного водородом серебра из AgNO_3 при комнатной температуре, при давлении 100 ат с непрерывным размешиванием, за 72 часа не превышало у нас 15% исходного содержания его в растворе. Кривая фиг. 1, показывающая изменение удельного электросопротивления в обратных омосантиметрах при восстановлении раствора AgNO_3 водородом при комнатной температуре, указывает на медленный ход и затухание процесса. Это объясняется обратным растворением серебра в выделяющейся при восстановлении азотной кислоте. Наряду с осадком металлического серебра и с образованием азотной кислоты мы наблюдали

так же, как и Руссель, образование кристаллов AgNO_2 , а также окислов азота, что указывает на побочный процесс восстановления,



причем из AgNO_2 под действием HNO_3 выделяется азотистая кислота, из последней получаются окислы азота.



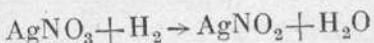
Фиг. 1. Измерение сопротивления раствора AgNO_3 в ходе восстановления водородом

2. При температуре 100° и давлении H_2 100 ат характер изменения электросопротивления раствора в ходе восстановления AgNO_3 водородом аналогичен кривой при комнатной температуре, с тем отличием, что уже в течение первого часа реакции электросопротивление раствора сильно падает, т. е. электропроводность повышается за счет освобождения ионов водорода в результате осаждения серебра. Повышение температуры восстановления до 200° еще более ускоряет процесс, но так же, как при более низкой температуре, процесс восстановления не доходит до конца, о чем говорит факт нахождения в растворе ионов серебра (небольшого, правда, количества в 0.01%). Полноты осаждения серебра можно достигнуть при условии удаления окислов азота из сферы реакции, например, путем абсорбции их щелочью, находящейся в том же автоклаве, где происходит восстановление, но в другом сосудике, отдельном от сосуда с AgNO_3 .

3. Ход восстановления AgNO_3 водородом по кривой электросопротивления в случае применения поглотителей окислов азота совершенно отличен от восстановления без поглотителей. Как видно из фиг. 1, при 100 и 200° с применением поглотителей электросопротивление раствора AgNO_3 сперва быстро падает в результате образования HNO_3 , но затем довольно быстро достигает большой величины, т. е. электропроводность раствора сильно уменьшается. Такой ход кривых объясняется следующим образом: после восстановления



и



реагируют между собой продукты первых двух стадий:



но HNO_2 , непрочная при таких температурах, выделяет окислы азота, которые и поглощаются постепенно щелочью из газовой фазы, образуя прочные по отношению к водороду нитраты и нитриты натрия. Кроме того, повидимому, может протекать также процесс восстановления окислов азота до аммиака, присутствие которого обнаружено нами в жидкой и газовой фазе в опытах при 150 и 200°, когда достигается полнота осаждения серебра из раствора AgNO_3 . Образованием аммиака и исчезновением ионов водорода в растворе и можно объяснить перелом кривой и затем сильное уменьшение электропроводности раствора. Полученные нами данные по восстановлению серебра из раствора AgNO_3 согласуются с данными качественных опытов Вейбеля [9], наблюдавшего образование аммиака при восстановлении нитратов под давлением водородом.

2. Восстановление серебра из растворов его аммиакатов

Первым и единственным автором, указавшим на возможность восстановления серебра из аммиачных растворов, не считая патентных указаний по этому вопросу, является Н. Н. Бекетов, осуществивший в стеклянной трубке взаимодействие водорода под давлением в несколько атмосфер с аммиачным раствором AgCl . Из описания этого опыта Бекетовым неизвестно, какое давление водорода развивалось в его трубке, какова была концентрация серебра и аммиака. Известно лишь, что в течение нескольких дней в трубке появлялся серый осадок, по внешнему виду напоминающий серебро. Других указаний по этому вопросу в литературе не имеется.

В нашем исследовании ставилась задача — выяснить вопрос возможности полного осаждения серебра из растворов его аммиачных комплексов и по возможности объяснить механизм процесса восстановления. Как известно, в аммиачном растворе AgCl в зависимости от концентрации аммиака и от температуры могут существовать следующие комплексные соли: $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$; $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Из этих соединений при обычных условиях растворения AgCl в NH_3 в растворе получается, главным образом, двухаммиачное комплексное соединение, состав которого изображается обычно в виде $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, так как оно диссоциирует в растворе следующим образом:



В свою очередь комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ в незначительной степени может диссоциировать далее



Известно, что повышение температуры вызывает смещение этого равновесия в сторону выделения аммиака и, следовательно, в сторону увеличения концентрации ионов серебра. Можно предполагать, что в атмосфере водорода под давлением в результате восстановления серебра по обычной схеме $\text{Ag}^+ + \text{H} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$ можно добиться полного осаждения серебра из аммиачных растворов. Наши опыты, как видно из табл. 1, указывают на справедливость этого положения. Результаты этих опытов по влиянию температуры на ход процесса осаждения серебра из аммиачных растворов представлены на фиг. 2.

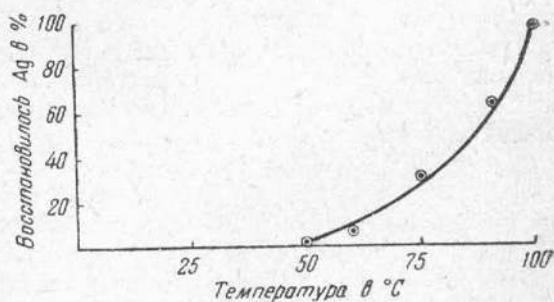
Приведенные результаты опытов при давлении H_2 в 50 ат показывают, что при комнатной температуре за 5 час. не получается серебра в осадке, как наблюдал Бекетов при неизвестном давлении H_2 в течение нескольких суток. При комнатной температуре вместо металла в осадке замечается лишь небольшое количество серо-фиолетовых кристаллов, оказавшихся аммиакатом серебра $Ag(NH_3)_2Cl$. Начиная с 60° , осаждается металлическое серебро. Относительная скорость восстановления серебра быстро возрастает с температурой, и уже при 100° в течение 1 часа выделяется в осадок 99.5% Ag; при 125° и выше наблюдается полное осаждение серебра за 15 мин. Роль давления H_2 при восстановлении серебра из аммиаката характеризуется данными, приведенными в табл. 2 и на фиг. 3. В этой же таблице приводятся данные нескольких опытов по восстановлению суспензий $AgCl$ в NH_4OH при различной температуре. Методика указанных опытов была прежней, но вместо чистого раствора $Ag(NH_3)_2Cl$ бралась навеска $AgCl$ от 10 до 100 г и в смеси с NH_4OH , без предварительного растворения, подвергалась действию водорода под давлением.

Опыты с растворами серебра (табл. 2 и фиг. 3) показывают, что при температуре 100° повышение давления от 1 до 10 ат вызывает большой рост относительной скорости осаждения серебра из аммиачных растворов, а именно: за 1 час при атмосферном давлении H_2 осаждается 6.5% Ag, а при 10 ат — 86.2 Ag. Дальнейшее повышение давления сопровождается небольшим ускорением выделения серебра, не достигающим 100-процентного выделения в течение часа при давлении H_2 75 ат. Такой характер влияния давления можно объяснить достижением оптимальной насыщенности раствора водородом при 10 ат, достаточной для обеспечения восстановления Ag. Опыты по восстановлению суспензий $AgCl$ в NH_4OH показывают, что из такой суспензии металлическое серебро можно восстановить полностью при соответствующих температурных условиях (выше 125°). Процесс сводится, повидимому, к постепенному растворению $AgCl$ в NH_4OH и последующему осаждению Ag из раствора $Ag(NH_3)_2Cl$. Об этом свидетельствует тот факт, что если проводить процесс без достаточно энергичного размешивания и позволить

Таблица 1

Условия опытов: давление водорода 50 ат; раствор $AgCl$ в 100 мл NH_4OH уд. в. 0.91 с содержанием 4.2 г Ag; размешивание 400 об/мин.

Температура, $^\circ C$	Продолжительность размешивания, часы	Получено серебра в осадке, %	Примечание
18	1	Нет	
18	5	»	
50	1	»	
60	1	8.4	
75	1	34.4	
90	1	62.6	
100	1	99.5	
115	1	99.8	
125	1	100	
150	0.5	100	
175	0.25	100	



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость осаждения серебра из раствора $Ag(NH_3)_2Cl$ при давлении водорода 50 ат

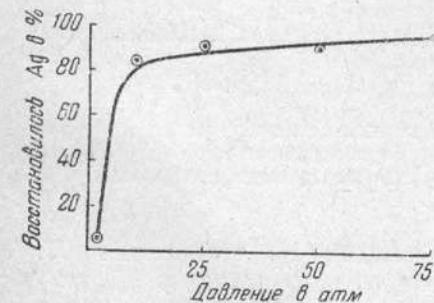
Фиг. 2. Влияние температуры на скорость осаждения серебра из раствора $Ag(NH_3)_2Cl$ при давлении водорода 50 ат

Таблица 2

Исходный материал	Содержание серебра в опыте, г	Объем аммиака, мл	Давление водорода, ат	Температура, ° С	Продолжительность, часы	Серебро в осадке, %
Раствор $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$. . .	4.2	100	1	100	1	6.5
То же	4.2	100	10	100	1	86.2
» »	4.2	100	25	100	1	89.3
» »	4.2	100	50	100	1	89.9
» »	4.2	100	60	100	1	92.8
» »	4.2	100	75	100	1	96.5
Суспензия AgCl с NH_4OH (уд. в. 0.91)	10	100	20	100	1	91.4
То же	10	100	20	115	1	98.1
» »	10	100	20	125	1	100
» »	30	100	20	150	1	100
» »	35	100	20	200	0.5	100
» »	101.2	750	20	125	2.5	99.7

образоваться плотной пленке металла на поверхности хлористого серебра, которое уже не может раствориться в NH_4OH , то в результате этого получится смесь осадков из Ag и AgCl , что нами неоднократно наблюдалось при недостаточно хорошем размешивании при наличии значительных количеств AgCl и небольшом количестве NH_4OH . В этом случае и в растворе остается некоторое количество ионов серебра; наоборот, при

хорошем размешивании, когда не остается твердого AgCl , в осадке получается чистое Ag , и в растворе нет ионов Ag . О необходимости перехода AgCl в раствор для осаждения из него металла водородом свидетельствует также тот факт, что из водной суспензии AgCl при указанных условиях водород не восстанавливает металла. Поскольку без H_2 не происходит термического распада $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ до металла и поскольку не получается других продуктов, как, например, Ag_2O или AgOH , при восстановлении водородом растворов AgCl в NH_4OH , мы вправе считать правильной приведенную схему процесса, состоящего в восстановлении ионов серебра водородом.



Фиг. 3. Влияние давления водорода на скорость осаждения серебра из раствора $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ при температуре 100°

При исследовании процесса растворов, содержащих соли других металлов и теллура, выяснилось, что из азотнокислых растворов выделить чистое серебро не удается, так как при повышенной температуре восстанавливаются и другие металлы.

восстановления серебра водородом из растворов, содержащих соли других металлов, в частности, меди, железа

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие водорода под давлением до 100 ат при температуре до 200° на растворы AgNO_3 и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, а также на суспензии AgCl в аммиачных растворах, с измерением электропроводности растворов в ходе процесса.

2. На основании полученных экспериментальных данных подтверждена схема восстановления серебра и доказана, в соответствии с положением серебра в ряду напряжений, возможность полного восстановления серебра водородом под давлением при соответствующих условиях.

Поступило в редакцию
20 апреля 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бекетов. Монография «О явлениях взаимного вытеснения элементов из их соединений» (1865).
2. Faugé. C. R. **51**, 1027 (1860).
3. Brunner. Pogg. Ann. **122**, 163 (1864).
4. Pellet. C. R. **75**, 1132 (1864).
5. Russell. Chem. News **28**, 277 (1873).
6. Phillips. Amer. Chem. Journ. **20**, 253 (1894).
7. Leeds. Berichte d. d. ch. Ges. **9**, 1456 (1876).
8. Tummel. Berichte **16**, 2435 (1893).
9. Weibel. Диссертация. Цюрих (1923).