

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246534 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **418629**

(22) Data zgłoszenia: **2016.09.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2018.03.12 BUP 06/2018**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.10 WUP 06/2025**

(51) MKP:

C01G 5/00 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET WARSZAWSKI, Warszawa, PL
JOŽEF STEFAN INSTITUTE, Ljubljana, SI

(72) Twórca(-y) wynalazku:

WOJCIECH ADAMCZYK, Stalowa Wola, PL
PIOTR POŁCZYŃSKI, Grodzisk Mazowiecki, PL
RAFAŁ JURCZAKOWSKI, Brwinów, PL
PIOTR LESZCZYŃSKI, Warszawa, PL
WOJCIECH GROCHALA, Warszawa, PL
ZORAN MAZEJ, Ig, SI

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Karol Fijałkowski, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób elektrosyntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II)

PL 246534 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrochemicznej syntezy soli srebra(II) o wysokiej czystości.

Znane są związki zawierające srebro(II). Ze względu na zawartość atomów srebra na +2 stopniu utlenienia związki te wykazują bardzo silne właściwości utleniające. Standardowy potencjał redoks pary Ag(II)/Ag(I) wynosi około 2 V względem standardowej elektrody wodorowej [A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, „*Standard potentials in aqueous solution*”, Marcel Dekker INC., Nowy York, Bazylea, 1985], a potencjał formalny może osiągnąć prawie 3 V w środowisku kwaśnym [Chem. Comm., 49 (2013) 7480].

Ze względu na bardzo silne właściwości utleniające, związki zawierające srebro(II) muszą być przechowywane w bezwodnej atmosferze ochronnej w naczyniach wykonanych z perfluorowanych materiałów syntetycznych. W przeciwnym razie dochodzi do rozkładu związków srebra(II) do odpowiednich związków srebra(I) lub o mieszanej wartościowości Ag(II/I) [P. J. Malinowski, „*Synteza i charakterystyka fizykochemiczna wybranych tlenowych pochodnych dwuwartościowego srebra*”, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 2012].

Związki srebra(II) zawierają aniony odporne na utlenianie, zwykle aniony zawierające fluor [Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 2742], ale znane są również związki srebra nie zawierające atomów fluoru, czyli np. siarczan(VI) srebra(II), AgSO_4 [Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 1683; zgłoszenie patentowe PL.416026] i hydrat siarczanu(VI) srebra(II), $\text{AgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [zgłoszenie patentowe P.418465]. Znane są także sole srebra(II) będące pochodnymi kwasów nieorganicznych. Spośród nich można wymienić przykładowo: fluorosiarczan(VI) srebra(II), $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ [Eur. J. Inorg. Chem., 16, (2011) 2499], difluoroortofosforan(V) srebra(II) i srebra(I), $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ [Dalton. Trans., 44 (2015) 19478], trifluorometanosulfonian (triflan) srebra(II), $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [CrystEngComm, 13 (2011) 6871], fluorek srebra(II), AgF_2 [J. Phys. Chem. Solids, 32 (1971) 1641], hexafluoroantymonian(V) srebra(II), $\text{Ag}(\text{SbF}_6)_2$ [J. Chem. Soc., (1987) 2379], hexafluoroantymonian(V) srebra(I) i srebra(II), $\text{Ag}_3(\text{SbF}_6)_4$ [Dalton. Trans., 44 (2015) 10957], i inne. Postuluje się otrzymanie metodą metatetyczną nadchloranu srebra(II), $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ i azotan(V) srebra(II), $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ [P. J. Malinowski, „*Synteza i charakterystyka fizykochemiczna wybranych tlenowych pochodnych dwuwartościowego srebra*”, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 2012].

Sole srebra(II) mogą, w zależności od budowy występujących w nich anionów, znaleźć zastosowanie jako fluorujące odczynniki chemiczne lub silne utleniacze. Znane jest zastosowanie siarczanu(VI) srebra(II) [zgłoszenie patentowe PL.416026] oraz hydratu siarczanu(VI) srebra(II) [zgłoszenie patentowe PL.418465] jako silnych środków utleniających nie wydzielających fluoru, fluorowodoru, ani żadnych innych toksycznych związków chemicznych, które można stosować jako selektywne czynniki utleniające w syntezie organicznej lub do utylizacji odpadów węglowodorowych i materiałów niebezpiecznych. Produktami redukcji tych odczynników jest wodorosiarczan(VI) srebra(I), rzadziej dwusiarczan(VI) srebra(I).

Zgłoszenie nr P.416026 z 4 lutego 2016 r. dotyczy elektrochemicznej metody syntezy siarczanu(VI) srebra(II), pozwalającej na uzyskanie materiału wolnego od zanieczyszczeń. Metoda ta polega na elektrolizie siarczanu(VI) srebra(I) lub wodorosiarczanu(VI) srebra(I) w roztworze kwasu siarkowego(VI). Elektrolizę prowadzi się w wodnym roztworze kwasu siarkowego(VI), o stężeniu 95–100% w atmosferze obojętnej w układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodę pracującą stanowi elektroda wykonana z domieszkowanego tlenku cyny: ITO albo FTO, elektrodę pomocniczą stanowi elektroda wykonana z węgla szklistego, FTO, ITO lub z blachy metalu szlachetnego, a elektrodę odniesienia stanowi elektroda pierwszego lub drugiego rodzaju o zerowym potencjale dyfuzyjnym względem kwasu siarkowego(VI), przykładowo nasycona elektroda siarczanowo srebrowa w 100% kwasie siarkowym(VI) o potencjale 815 mV względem standardowej elektrody wodorowej (NHE).

Zgłoszenie nr P.418465 z 25 sierpnia 2016 r. obejmuje metodę syntezy monohydratu siarczanu(VI) srebra(II), pozwalającą na uzyskanie związku srebra(II) niewrażliwego na wodę i wilgoć atmosferyczną, który może być przechowywany w warunkach normalnych w powietrzu atmosferycznym. Jest to pierwszy znany trwały związek chemiczny zawierający jednocześnie jony srebra Ag(II) i cząsteczki wody koordynacyjnej w obrębie jednej fazy krystalicznej. Monohydrat siarczanu(VI) srebra(II) zachowuje wszelkie pożądane cechy charakterystyczne dla związków srebra(II) (tj. wysoki potencjał redoks, aktywność chemiczną w kontakcie z węglowodorami, itp.) przy jednoczesnej odporności na działanie wody. Syntezę monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) prowadzi się poprzez kontrolowaną ekspozycję siarczanu(VI) srebra(II) na działanie wody. Do syntezy monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) wykorzystuje się siarczan(VI) srebra(II) wytworzony dowolną metodą. Najlepszy produkt otrzymuje się wykorzystując siarczan(VI) srebra(II) o dużych kryształitach otrzymany metodą elektrochemiczną [zgłoszenie patentowe P.416026].

Istnieje niezaspokojone zapotrzebowanie na metodę syntezy innych soli srebra(II) o dużej czystości. Rozwiązanie według wynalazku zapewnia takie metody, eliminując jednocześnie niedogodności znane ze stanu techniki.

Istota wynalazku

Sposób elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II), charakteryzuje się tym, że w aparaturze szklanej przemytej 10% roztworem kwasu nadtlenosiarkowego(VI) w kwasie siarkowym(VI), a następnie przemytej dejonizowaną i destylowaną wodą, i wysuszonej w temperaturze 150°C, w atmosferze obojętnej argonu lub azotu albo w atmosferze ochronnej heksafluorku siarki(VI), lub w mieszaninie tych gazów, w temperaturze w zakresie od -50°C do +150°C, korzystnie w temperaturze +20°C, prowadzi się elektrolizę odpowiedniej soli srebra(I) lub wodorosoli srebra(I) w roztworze kwasu zawierającego ten sam anion co elektrolizowana sól, o stężeniu większym niż 80%, stosując układ trójelektrodowy, gdzie jako elektrodę pracującą stosuje się elektrodę wykonaną z domieszkowanego tlenku cyny: ITO albo FTO, jako elektrodę pomocniczą stosuje się elektrodę wykonaną z blachy srebrnej albo platynowej, a jako elektrodę odniesienia stosuje się nasyconą elektrodę siarczanowo srebrną w 100% kwasie siarkowym o potencjale 815 mV względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), przy czym elektrolizę prowadzi się w atmosferze obojętnej, korzystnie w atmosferze argonu lub azotu, z domieszką heksafluorku siarki(VI), przy potencjale wyższym niż 2,5 V względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), korzystnie przy potencjale w zakresie 2,6–4,6 V względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), a otrzymany produkt stały przemywa się stężonym kwasem zawierającym ten sam anion co elektrolizowana sól i suszy się pod obniżonym ciśnieniem, przy czym trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) otrzymuje się przez elektrolizę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(I) w 98% kwasie trifluorometanosiarkowym(VI) korzystnie w temperaturze +20°C.

Sposób elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) jest poniżej opisany szczegółowo z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia schemat układu elektrochemicznego do elektrochemicznej syntezy soli srebra(II) w aparaturze szklanej sposobem według wynalazku, gdzie WE to elektroda pracująca, CE to elektroda pomocnicza, a REF to elektroda odniesienia;

Fig. 2 przedstawia widmo spektroskopii Ramana, zarejestrowane przy wzbudzeniu promieniowaniem 632 nm, próbki triflanu srebra(II) z oznaczonymi zanieczyszczeniami, otrzymanej sposobem według wynalazku;

Fig. 3 przedstawia proszkowy dyfraktogram rentgenowski, zarejestrowane przy użyciu promieniowania kobaltowego $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$, próbki triflanu srebra(II) z oznaczonymi zanieczyszczeniami, otrzymanej sposobem według wynalazku.

Szczegółowy opis wynalazku

Sposób elektrosyntezy, według wynalazku, pozwala na otrzymanie soli srebra(II) zawierającej trifluorometanosulfoniany (*triflany*). Sól ta, zawierająca jony srebra(II), może być otrzymana w wyniku reakcji elektrolizy w czystym kwasie lub jego roztworach w rozpuszczalnikach, ponieważ zawiera aniony nieorganiczne, które są odporne na utleniające działanie jonów srebra(II) i potencjały silnie anodowe.

Elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II), tzw. *triflanu srebra(II)*, prowadzi się zgodnie z wynalazkiem w układzie elektrochemicznym zawierającym przynajmniej dwie elektrody: elektrodę pracującą i przeciwelektrodę (elektrodę pomocniczą). Dla lepszej kontroli potencjału prowadzonej reakcji stosuje się zwykle układ trójelektrodowy, gdzie trzecią elektrodą jest elektroda odniesienia.

Elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) prowadzi w roztworze kwasu zawierającego ten sam jon, co syntezowana sól srebra(II), tj. kwas triflikowy HSO_3CF_3 . Optymalnie stężenie roztworu stosowanego kwasu wynosi co najmniej 80%, korzystnie powyżej 95%. Dopuszczalnym zanieczyszczeniem kwasu jest woda, bezwodnik tego kwasu lub inny rozpuszczalnik tworzący roztwory odpowiedniej soli srebra(I) i tego kwasu, ewentualnie z dodatkiem elektrolitu.

Jako elektrodę pracującą stosuje się elektrodę wykonaną z domieszkowanego tlenku cyny (ITO, FTO). Jako elektrodę pomocniczą stosuje się elektrodę wykonaną z blachy srebrnej o rozwiniętej powierzchni rzeczywistej większej niż powierzchnia rzeczywista elektrody pracującej. Powierzchnię elektrody pomocniczej modyfikuje się przed prowadzeniem elektrolizy poprzez rozwijanie powierzchni rzeczywistej. Jako elektrodę odniesienia stosuje się np. nasyconą elektrodę siarczanowo srebrną (ang. *saturated silver sulfate electrode*) w 100% kwasie siarkowym(VI) o potencjale 815 mV względem standardowej elektrody wodorowej (*J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20689), lub inną elektrodę odniesienia o niewielkim lub zerowym potencjale dyfuzyjnym względem roztworu kwasu.

Elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) prowadzi się w atmosferze obojętnej w celu wyeliminowania możliwości kontaktu produktu z wilgocią atmosferyczną, ponieważ sole srebra(II) rozkładają się podczas niekontrolowanego kontaktu z wodą. Jako gaz ochronny stosuje się argon lub azot o wysokiej czystości. Zaobserwowano, że pokrycie powierzchni roztworu kwasów warstwą heksafluorku siarki(VI) dodatkowo zmniejsza ryzyko kontaktu syntezowanej soli srebra(II) z wilgocią atmosferyczną. Możliwe jest prowadzenie elektrosyntezy soli srebra(II) z wykorzystaniem czystego heksafluorku siarki(VI) jako gazu ochronnego.

Prekursorami syntezy jest sól srebra(I) zawierająca ten sam anion nieorganiczny co syntezowana sól srebra(II), tj. triflan srebra(I) AgSO_3CF_3 . Jest to niegroźny związek chemiczny, który jest łatwy do otrzymania i tani. Triflan srebra(I) dobrze rozpuszcza się w ciekłym kwasie triflikowym, co jest korzystne dla prowadzonego procesu.

Elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) prowadzi się przy silnie anodowym potencjale przekraczającym formalny potencjał redoks pary Ag(II)/Ag(I) , który w stężonych kwasach zawierających oksoaniony, fluoroaniony lub oksofluoroaniony wynosi ponad 2 V, przykładowo w 96% kwasie siarkowym(VI) potencjał redoks pary Ag(II)/Ag(I) wynosi około 2,6 V [Chem. Comm., 49 (2013) 7463].

Elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) prowadzi się w stężonych roztworach kwasu triflikowego o stężeniu powyżej 80%, przy czym zanieczyszczeniem kwasu jest woda, bezwodnik tego kwasu lub inny rozpuszczalnik tworzący roztwory odpowiednich soli srebra(I) i tego kwasu, ewentualnie z dodatkiem elektrolitu (sól o znaczącej jonowości, łatwo ulegającą dysocjacji elektrolitycznej w rozpuszczalnikach jonizujących). Optymalne warunki elektrosyntezy uzyskuje się przy stężeniu kwasu wyższym lub równym 95%. Wysokie stężenie kwasu jest niezbędne ze względu na konieczność zapewnienia wysokiej czystości środowiska reakcji w czasie prowadzenia procesu elektrosyntezy soli srebra(II). Z uwagi na trudności w otrzymaniu 100% kwasu, proces prowadzi się w kwasie o nieznacznie niższym stężeniu, który jest materiałem tanim i trwałym.

W wyniku elektrolizy otrzymuje się trifluorometanosiarczan(VI) srebra(II) w postaci ciała stałego tworzącego się na elektrodzie pracującej, które następnie opada na dno naczynia elektrochemicznego. Produkt elektrosyntezy przemywa się fluorowodorem (jak w przypadku syntezy siarczanu(VI) srebra(II)) lub czystym stężonym kwasem, w którym prowadzono elektrolizę, w celu odmycia substratów. Możliwe jest prowadzenie wielokrotnego przemywania, stosując za każdym razem roztwór kwasu, w którym prowadzono elektrolizę, o coraz większej zawartości wody. Po przemyciu produkt poddaje się suszeniu. Możliwe jest suszenie produktu pod próżnią.

Proces elektrosyntezy prowadzi się w temperaturze odpowiednio dobranej do konkretnej reakcji, w sposób zapewniający stan ciekły roztworu kwasu oraz stabilność termiczną otrzymanego produktu. Syntezę triflanu srebra(II) można prowadzić w temperaturze pokojowej.

Trifluorometanosiarczan(VI) srebra(II) otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się bardzo wysoką czystością i może być wykorzystywany jako selektywny czynnik utleniający w syntezie organicznej lub jako czynnik utleniający do utylizacji odpadów węglowodorowych i materiałów niebezpiecznych, takich jak Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne (ang. Persistent Organic Pollutants) rakotwórcze węglowodory poliaromatyczne, ścieki przemysłowe, odpady przemysłu jądrowego i inne.

Sposób elektrosyntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) według wynalazku pozwala na powtórne wykorzystanie produktów jego redukcji, co pozwala na cykliczne stosowanie tego materiału jako czynnika utleniającego bez konieczności ponoszenia dodatkowych nakładów materiałowych do jego syntezy. Głównym kosztem odtworzenia trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) jest koszt energii elektrycznej.

W wyniku prowadzenia elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) nie powstają żadne niebezpieczne związki chemiczne, które byłyby trudne do utylizacji. Sposób syntezy według wynalazku nie wymaga wykorzystania substratów otrzymywanych z wykorzystaniem niebezpiecznych odczynników chemicznych, takich jak pierwiastkowy fluor.

Sposób elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) według wynalazku pozwala na otrzymanie produktów o dużej czystości z wysoką wydajnością względem wykorzystanego ładunku elektrycznego. Sposób według wynalazku jest wysokowydajny i przyjazny środowisku.

Sposób elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) został poniżej przedstawiony w przykładzie wykonania.

Przykład 1. Przeprowadzono elektrosyntezę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II) (triflanu srebra(II)) sposobem według wynalazku. Elektrolizę prowadzono w aparaturze szklanej. Aparatura składała się ze szklanej czteroszylnej kolby sercowej. Aparatura została przemyta 10% roztworem

kwasu nadtlenu siarkowego(VI) w kwasie siarkowym(VI), następnie przemyta dejonizowaną i destyloowaną wodą, po czym została wysuszona w temperaturze 150°C. Zastosowano układ trójelektrodowy: elektroda pracująca (WE) wykonana była z domieszkowanego fluorem tlenku indowo-cynowego (FTO), elektrodę pomocniczą (CE) stanowiła blacha platynowa, elektroda odniesienia (REF): nasycona elektroda siarczanowo srebrowa w 100% kwasie siarkowym(VI) o potencjale 815 mV względem normalnej elektrody wodorowej (NHE). Elektrodę pracującą umieszczono bezpośrednio w szklanej kolbie, natomiast elektroda odniesienia i pomocnicza znajdowały się w szklanych rurkach oddzielonych od głównej przestrzeni reakcyjnej szklanymi spiekami. Do układu reakcyjnego wprowadzono roztwór trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(I) w 98% kwasie trifluorometanosiarkowym(VI). Układ reakcyjny szczelnie zamknięto i wprowadzono atmosferę ochronną heksafluorku siarki(VI). Elektrolizę prowadzono przy potencjale w zakresie 2,6–4,8 V względem normalnej elektrody wodorowej (NHE), w temperaturze +20°C. W trakcie prowadzenia procesu bezbarwna powierzchnia elektrody pracującej zabarwiła się na pomarańczowo, a następnie, w miarę kontynuowania procesu i zwiększania się grubości syntezowanego produktu – na kolor ciemnobrązowy. Po zakończeniu elektrolizy produkt dwukrotnie przemyto 98% kwasem trifluorometanosiarkowym(VI), który odparowano przy użyciu aparatury próżniowej. Otrzymany produkt poddano analizom spektroskopowym i strukturalnym. Wyniki analiz przedstawiono na rysunku, figury 2 i 3. Produkt reakcji zidentyfikowano jako trifluorometanosiarczan(VI) srebra(II). W produkcie nie wykryto znacznych ilości zanieczyszczeń.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób elektrochemicznej syntezy trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(II), **znamienny tym**, że w aparaturze szklanej przemytej 10% roztworem kwasu nadtlenu siarkowego(VI) w kwasie siarkowym(VI), a następnie przemytej dejonizowaną i destyloowaną wodą, i wysuszonej w temperaturze 150°C, w atmosferze obojętnej argonu lub azotu albo w atmosferze ochronnej heksafluorku siarki(VI), lub w mieszaninie tych gazów, w temperaturze w zakresie od -50°C do +150°C, korzystnie w temperaturze +20°C, prowadzi się elektrolizę odpowiedniej soli srebra(I) lub wodorosoli srebra(I) rozpuszczonej w roztworze kwasu zawierającego ten sam anion co elektrolizowana sól o stężeniu większym niż 80%, stosując układ trójelektrodowy, gdzie jako elektrodę pracującą stosuje się elektrodę wykonaną z domieszkowanego tlenku cyny: ITO albo FTO, jako elektrodę pomocniczą stosuje się elektrodę wykonaną z blachy srebrnej albo platynowej, a jako elektrodę odniesienia stosuje się nasyconą elektrodę siarczanowo srebrową w 100% kwasie siarkowym o potencjale 815 mV względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), przy czym elektrolizę prowadzi się w atmosferze obojętnej, korzystnie w atmosferze argonu lub azotu, z domieszką heksafluorku siarki(VI), przy potencjale wyższym niż 2,5 V względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), korzystnie przy potencjale w zakresie 2,6–4,6 V względem standardowej elektrody wodorowej (NHE), a otrzymany produkt stały przemywa się stężonym kwasem zawierającym sam anion co elektrolizowana sól i suszy się pod obniżonym ciśnieniem, przy czym trifluorometanosiarczan(VI) srebra(II) otrzymuje się przez elektrolizę trifluorometanosiarczanu(VI) srebra(I) w 98% kwasie trifluorometanosiarkowym(VI) korzystnie w temperaturze +20°C.

Rysunki

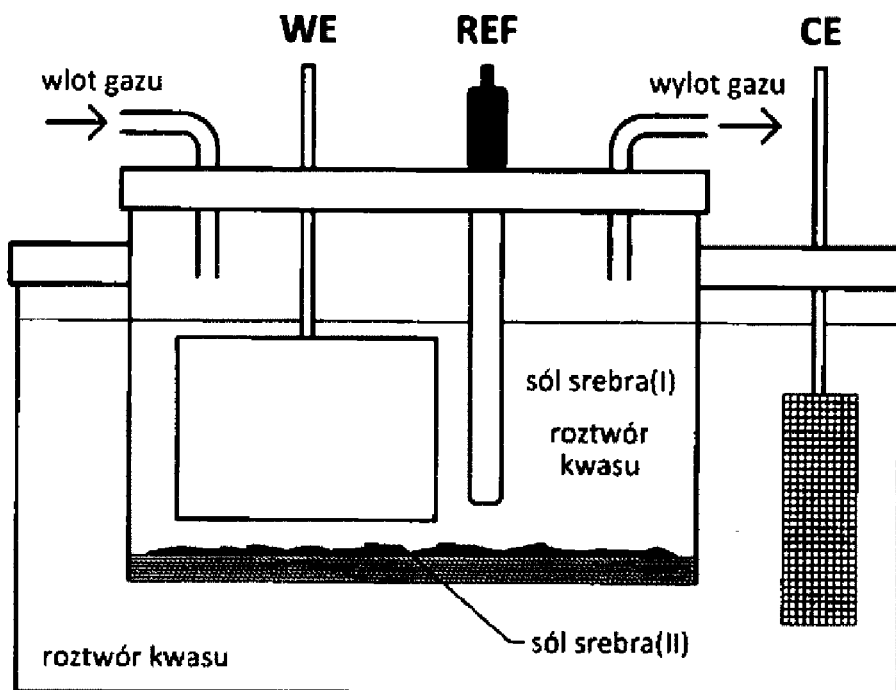


Fig. 1

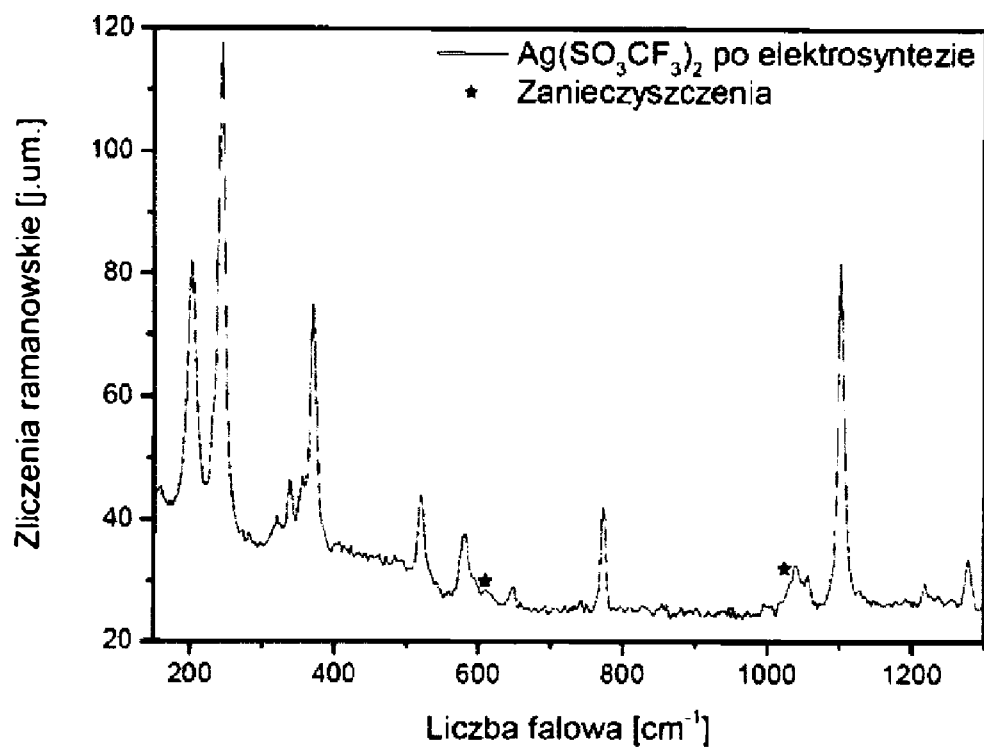


Fig. 2

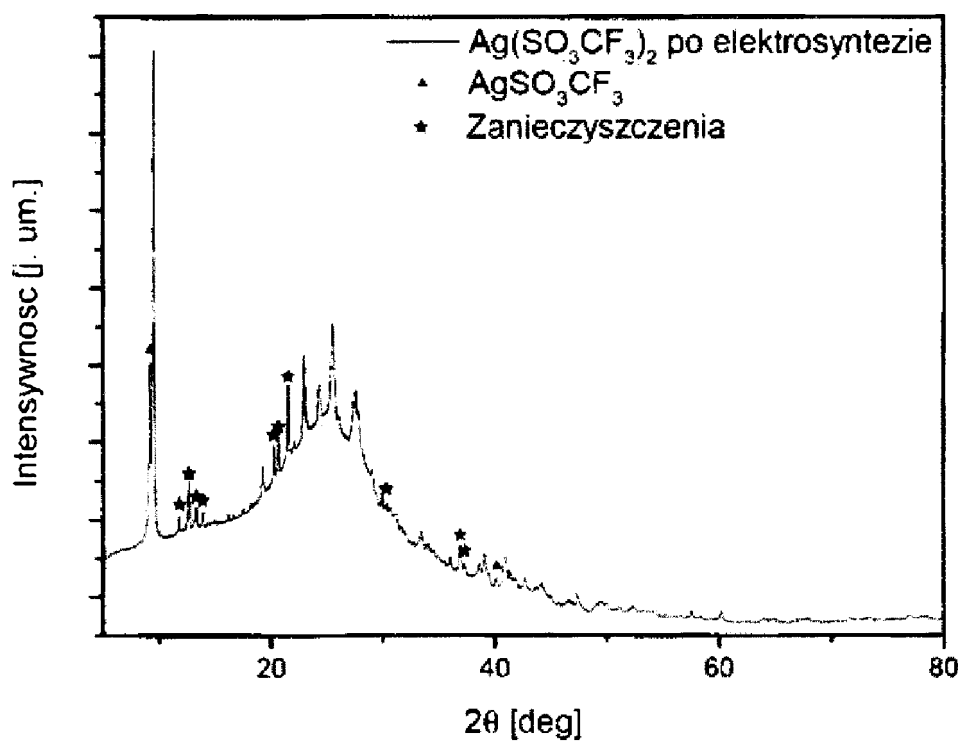


Fig. 3