

Kazimiera Grabińska

78
88
0.2
87.2
AP.

1810) 22 1042

STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM PREPARATÓW SREBRA
WYSOKIEJ CZYSTOŚCI



R-42

Praca wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej
Politechniki Śląskiej i przedstawiona Radzie
Wydziału Chemicznego w celu uzyskania stopnia
naukowego doktora

Promotor:

Doc. Dr Inż. Tadeusz Fukas

20-0-4

Gliwice, 1966 r.

S. 67
S. 69
S. 70

S. 73
S. 91

Katedra Geologii

546.57 (043)

STUDIA NAZ OBRZEMIANEK TRZEMIAZOWYCH

WISZNY 1950



R-45

Praca wykonana w Katedrze Geologii i Geografii
Instytutu Geologicznego i Geografii
Instytutu Geologicznego w celu uzyskania stopnia
doktora

Pracownik:
Doc. dr hab. Antoni Łozka

R-D-10/66

Spis treści

str.

Rozdział I - Wstęp 1

Rozdział II - Techniki otrzymywania substancji wysoko-
czystości 3

1. Teoretyczne wymagania dotyczące substancji
wysokiej czystości. 4
2. Techniki oczyszczania substancji przy otrzymy-
waniu substancji wysokiej czystości 7
3. Krótkie omówienie technik oczyszczania stosowa-
nych do otrzymywania substancji wysokiej
czystości, dotyczących otrzymywania srebra
wysokiej czystości. 8

 A. Wymagania dotyczące 8

 B. Wydzielanie metalogenów z substancji
 srebra z blaskiem srebra. 9

 C. Ekstrakcja z roztworów wodnych 10

 D. Wzrost jonów. 11

 E. Redukcja /blaskowy/ srebra 11

 F. Elektroliza. 12

 G. Srebrne topienie. 12

 H. Dwa techniki oczyszczania 13

 I. Srebro. 13

Rozdział III - Kryształizacja jako metoda czyszczenia
 na oczyszczania 15

1. Opis o procesie krystalizacji jako metody
 oczyszczania. 16
2. Techniki procesu krystalizacji. 16
- A. Wymagania - kryształizacja do srebra
 kryształizacji. 16

Spis treści

str.

Rozdział I	- Wstęp	1
Rozdział II	- Techniki otrzymywania substancji wysokich czystości.	3
1.	Teoretyczne zagadnienia dotyczące substancji wysokiej czystości.	4
2.	Techniki oczyszczania stosowane przy otrzymywaniu substancji wysokiej czystości	7
3.	Krótkie omówienie technik oczyszczania stosowanych do otrzymywania substancji wysokiej czystości, dotyczących otrzymywania srebra względnie związków srebra wysokiej czystości.	8
A.	Frakcjonowana destylacja	8
B.	Sublimacja	8
C.	Kryształizacja i indukowane strącanie	8
a.	Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z siarczkiem srebra.	8
b.	Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z tlenkiem srebra.	9
D.	Ekstrakcja z roztworów wodnych	10
E.	Wymiana jonowa.	11
F.	Redukcja /tlenków/ wodorem	11
G.	Elektroliza.	12
H.	Strefowe topienie.	12
I.	Inne techniki oczyszczania	13
J.	Wnioski.	13
Rozdział III	- Kryształizacja jako podstawowa technika oczyszczania	15
1.	Opinie o procesie kryształizacji jako technice oczyszczania.	16
2.	Podział procesu kryształizacji	19
A.	Przesycenie - charakterystyczna cecha wszystkich procesów kryształizacji.	19

	str.
B. Tworzenie zarodków krystalizacji	20
C. Wzrost kryształów	23
3. Warunki krystalizacji	26
A. Wpływ warunków krystalizacji na czystość substancji	26
B. Wpływ warunków krystalizacji na wielkość kryształów	31
4. Wnioski	33
Rozdział IV - Wstępne oczyszczenie surowców srebrowych	34
1. Przyrządy używane do stosowanych technik oznaczania zanieczyszczeń	35
A. Spektrograficzna technika analizy.	35
B. Spektrofotometryczne metody analizy.	36
C. Radiometryczna technika analizy.	36
D. Chronowoltamperometryczna metoda analizy	37
2. Odczytaniki i naczynia stosowane przy otrzy- mywaniu preparatów srebrowych wysokiej czys- tości	38
3. Surowce	39
A. Przeróbka zlepek srebrowych	39
a. Wnioski	45
B. Przeróbka szlomu srebrowego	45
a. Wnioski	47
C. Przeróbka zużytego utrwalacza	47
a. Wnioski	49
Rozdział V - Redukcja chlorku srebra	50
1. Redukcja chlorku srebra kwasem askorbinowym, chlorowodorkiem hydroksyloaminy i siarcza- nem hydrazyny	51
A. Wnioski	54
2. Redukcja chlorku srebra nadtlenkiem wodoru.	55
A. Wnioski.	55
Rozdział VI - Oczyszczanie azotanu srebra.	56
1. Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z siarczkiem srebra.	57
A. Wnioski.	60

2. Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z tlenkiem i węglanem srebra	61
A. Wnioski.	70
3. Oczyszczanie azotanu srebra przez strącanie go stężonym kwasem azotowym	72
A. Wnioski.	74
4. Oczyszczanie azotanu srebra od glinu jako zanieczyszczenia.	75
A. Wnioski.	80
Rozdział VII - Oczyszczanie azotanu srebra metodą krystalizacji z roztworów wodnych.	81
1. Krystalizacja azotanu srebra z roztworów wodnych przy zastosowaniu mieszania	82
2. Zastosowanie wstrząsania jako sposobu mieszania przy krystalizacji azotanu srebra z roztworów wodnych	84
Rozdział VIII - Oznaczenie małych ilości jonów miedzi/II/ obok bardzo dużego nadmiaru jonów srebra.	86
1. Literaturowy przegląd spektrofotometrycznych metod oznaczania małych ilości jonów miedzi/II/ obok jonów srebra	87
2. Zastosowanie techniki radiochemicznej do oznaczania wielkości współstrącania jonów miedzi/II/ z chlorkiem srebra	89
A. Wykonanie doświadczeń.	90
3. Omówienie spektrofotometrycznych metod oznaczania mikroilości miedzi w nasyconym roztworze chlorku srebra	92
A. Zastosowanie dwustyłodwutiokarbaminianu sodu /DDTK-Na/ do oznaczania miedzi.	92
a. Sporządzenie krzywej wzorcowej dla oznaczania miedzi metodą spektrofotometryczną przy pomocy DDTK-Na	93
b. Wnioski	97

B.	Zastosowanie soli sodowej kwasu 2,2'-dwucynchoninowego do spektrofotometrycznego oznaczenia jonów miedzi/I/ obok jonów srebra	97
2.	Otrzymanie	
a.	Sporządzenie krzywej wzorcowej dla oznaczenia miedzi metodą spektrofotometryczną przy zastosowaniu soli sodowej kwasu 2,2'-dwucynchoninowego.	98
b.	Wnioski	103
Rozdział IX - Badanie efektywności oczyszczania azotanu srebra metodą krystalizacji.		
		104
1.	Oznaczanie zawartości miedzi w kryształach azotanu srebra po pierwszej krystalizacji	105
2.	Oznaczanie zawartości miedzi w kryształach azotanu srebra wysokiej czystości /po drugiej krystalizacji/	107
A.	Wnioski.	107
Rozdział X - Badanie efektywności warunków krystalizacji na wielkość otrzymywanych kryształów.		
		108
Rozdział XI - Otrzymywanie srebra i chlorku srebra wysokiej czystości.		
		113
1.	Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości z roztworu azotanu srebra wysokiej czystości.	114
2.	Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości przy zastosowaniu proszku srebra jako anody	115
A.	Badanie czystości otrzymywanych preparatów srebra wysokiej czystości metodą	
B.	spektrograficzną	115
a.	Badanie czystości srebra wysokiej czystości otrzymywanego przez elektrolizę 50% roztworu azotanu srebra	115
	spektrometryczną	115

b. Badanie czystości srebra wysokiej czystości otrzymywanego elektrolitycznie przy zastosowaniu proszku srebra jako anody	115
3. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości.	119
A. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości z roztworu jednorodnego przez odparowywanie amoniaku	119
B. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości z roztworu jednorodnego przez b a r d z o powolne odparowywanie amoniaku.	120
C. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez utracanie go kwasem solnym z roztworów azotanu srebra wysokiej czystości	120
 Rozdział XII. - Przepisy otrzymywania preparatów srebra i niektórych związków srebra wysokiej czystości	
1. Otrzymywanie azotanu srebra wysokiej czystości.	125
A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania azotanu srebra wysokiej czystości	125
B. Wykonanie preparatu.	125
C. Badanie czystości produktu	126
2. Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości	127
A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania srebra wysokiej czystości.	127
B. Wykonanie preparatu.	127
C. Badanie czystości.	128
3. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości.	129
A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania chlorku srebra wysokiej czystości.	129

	str.
B. Wykonanie preparatu	129
a. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez strącanie go z roztworu jednorodnego przez odparowywanie amoniaku	129
b. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez strącanie kwasem solnym z roztworu azotanu srebra	130
C. Badanie czystości	130
Rozdział XIII - Wnioski końcowe	131
Rozdział XIV - Spis literatury	133
Rozdział XV - Streszczenie pracy	139

R O Z D Z I A Ł I

W ostatnich latach znaczenie substancji wysokiej czystości narodziło szczególne znaczenie ze względu na stosowanie ich w wielu dziedzinach nowoczesnej nauki i techniki.

Substancje te są bowiem niedzwanym materiałem do badań procesów jądrowych, do budowy reaktorów atomowych, otrzymywania izotopów promieniotwórczych, stopów ferrowych, lamelofarów, monokryształów optycznych i syntetycznych oraz półprzewodników /1-3/.

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej, jako jeden z problemów naukowo-badawczych, podjęto zadanie opracowania metod otrzymywania niektórych pierwiastków i ich związków **w y w s t ę p o t o c i**.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymywania srebra i jego związków wysokiej czystości sposobami osiągniętymi w zwykłej pracowni analitycznej.

W ostatnich latach zagadnienie substancji wysokiej czystości nabrało specjalnego znaczenia ze względu na stosowanie ich w wielu dziedzinach nowoczesnej nauki i techniki.

Substancje te są bowiem nieodzownym materiałem do badań procesów jądrowych, do budowy reaktorów atomowych, otrzymywania izotopów promieniotwórczych, stopów żaroodpornych, luminoforów, monokryształów optycznych i scyntylicyjnych oraz półprzewodników /1-8/.

W Katedrze Chemii Nieorganicznej, jako jeden z problemów naukowo-badawczych, podjęto zadanie opracowania metod otrzymywania niektórych pierwiastków i ich związków wysokiej czystości.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody otrzymywania srebra i jego związków wysokiej czystości sposobami osiągalnymi w zwykłej pracowni analitycznej.

1. ...

...

...

...

TECHNIKI OTRZYMYWANIA SUBSTANCJI WYSOKICH CZYSTOŚCI

...

Określenie 1.

- a/ Ślady
- b/ Mikroślady
- c/ Ultramicroślady
- d/ Submikroślady

Określenie 2.

- Klasa A
- Klasa B
- Klasa C

...

1. Teoretyczne zagadnienia dotyczące substancji wysokiej czystości

W związku z zagadnieniem substancji wysokiej czystości przed chemią preparatywną i analityczną stają nowe zadania a to: opracowywanie metod usuwania zanieczyszczeń oraz metod oznaczania śladowych ilości domieszek.

Chemia śladów zajmuje ostatnio jedno z czołowych miejsc w chemii analitycznej /2/.

Pojęcie "śladów" z biegiem czasu zmienia się, ponieważ coraz ostrzejsze wymagania "czystości" stawiane substancjom używanym do wyżej wymienionych celów, a w związku z ich oczyszczaniem i do odczynników, pociągają za sobą konieczność stosowania coraz czulszych metod prowadzących do wykrywania i oznaczania coraz to mniejszych ilości substancji zanieczyszczających.

W literaturze spotkano dwa sposoby określania zawartości zanieczyszczeń.

Określenie 1.

a/ Ślady	$10^{-1} - 10^{-3} \%$
b/ Mikroślady	$10^{-3} - 10^{-6} \%$
c/ Ultramikroślady	$10^{-6} - 10^{-9} \%$
d/ Submikroślady	$< 10^{-9} \%$ /9,10/

Określenie 2.

Klasa A	$10^{-2} \%$
Klasa B	$10^{-2} - 10^{-6} \%$
Klasa C	$< 10^{-6} \%$ /11/

W zależności od wymagań stawianych danej substancji, muszą być stosowane odpowiednie metody oczyszczania i odpowiednio czułe metody oznaczania /1,12-17/. Na przykład german stosowany jako półprzewodnik nie powinien zawierać więcej domieszek niż $10^{-9} \%$ /1,4,14,16/. Czystość taką można osiągnąć jedynie, stosując fizyczną metodę strefowego topienia do oczyszczania a jednocześnie do zagęszczania zanieczyszczeń. Efektywność

tego oczyszczania można oznaczać metodami aktywacyjnymi, gdyż te należą do najczulszych /1,12,13,16,17/. Metodami tymi można bowiem wykrywać nawet pojedyncze atomy /18/.

Z problemem czystości wiąże się również sprawa określania substancji bardzo czystych. Zagadnienie to omówił szczegółowo Minezewski /6/ w zastosowaniu do odczynników chemicznych.

Z wywodów tych wynika, że najdosowniejszą nazwą jest termin "odczynniki wysokiej czystości". Do oczyszczania substancji i zageęszczenia śladów są stosowane metody fizyczne i chemiczne /18/.

Do oznaczania śladów stosowane są trzy metody:

1. aktywacyjna
2. spektralna z fotometrią płomieniową
3. chemiczna z końcowymi stadiami:
 - a/ kolorymetrią /fluorymetrią/
 - b/ polarografią /1/.

Jak wynika z powyższego, otrzymywania substancji ^{czysto}wysokiej czystości nie należy traktować jako pracy preparatywnej, gdyż problemy związane z tym zagadnieniem rozpatruje się z dwóch punktów widzenia a to: preparatywnego połączonego ze specjalnymi metodami oczyszczania, oraz metod oznaczania śladów w produktach pośrednich i końcowych, niejednokrotnie po uprzednim zageęszczeniu /19/.

W procesach związanych z wymienionymi zagadnieniami analityk musi stosować prócz specjalnych metod oczyszczania i oznaczania również i specjalną metodykę pracy, chroniącą substancje oczyszczane przed tak zwanym "zakażeniem". Źródłem zakażeń mogą być: powietrze laboratoryjne, odczynniki, naczynia, woda, sączki bezpopiołowe a niejednokrotnie i sam wykonawca /2,6-8,11,20,21/.

Babko /11/ omawia bardzo szczegółowo wszystkie źródła zakażenia. Podaje, że skład powietrza laboratoryjnego zmienia się w zależności nie tylko od pory roku, ale również od pory dnia i nocy. Podaje też warunki, jakim powinna odpowiadać pracownia do prac z substancjami wysokiej czystości.

Wasilewska, Murawienko i Kondraszina /21/ stosują przy pracach związanych z substancjami wysokiej czystości specjalne szafki ze szkła organicznego, zaopatrzone w filtry powietrzne i przyrządy do ogrzewania. Dzięki tym urządzeniom wyeliminowali oni prawie całkowicie jako źródła zakażeń powietrze i materiał grzejnika.

Ostatnio w wielu krajach i w Polsce również produkuje się odczynniki wysokiej czystości /6-8/ a specjalnie kwasy, które dotychczas były jednym z głównych źródeł zakażeń.

B. Szafki

C. Filtry powietrzne i przyrządy do ogrzewania

D. Szafki z szkła organicznego

E. Wykrywanie zakażeń

F. Rozdzielanie zakażeń

G. Kształtowanie zakażeń

H. Struktura zakażeń

Wszystkie te prace zostały wykonane w ramach projektu "Wzrost wydajności i oszczędności w przemyśle chemicznym", w ramach którego prowadzone są badania nad metodami zwiększania wydajności i oszczędności w przemyśle chemicznym. Wyniki tych badań będą służyły do opracowania nowych metod i urządzeń, które pozwolą na zwiększenie wydajności i oszczędności w przemyśle chemicznym.

Pracami tymi kieruje Instytut Chemii, który jest odpowiedzialny za realizację projektu.

2. Techniki oczyszczania stosowane przy otrzymywaniu substancji wysokiej czystości

Techniki oczyszczania stosowane do otrzymywania substancji wysokiej czystości służą jednocześnie do zagęszczania, usuwania i oznaczania zanieczyszczeń.

Najczęściej używane są następujące procesy /22,23/:

- A. Frakcjonowana destylacja /24/
- B. Sublimacja
- C. Krystalizacja i indukowane strącanie /25-35/
- D. Ekstrakcja z roztworów wodnych /36-40/
- E. Wymiana jonowa /41-44/
- F. Redukcja /tlenków/ wodorem /45/
- G. Elektroliza /46,47/
- H. Strefowe topienie /24,48/

Zwykle do otrzymywania substancji wysokiej czystości stosuje się nie jeden z wymienionych procesów a kilka, w zależności od właściwości chemicznych i fizycznych oczyszczanego pierwiastka i pierwiastków zanieczyszczających.

Przeanalizowano możliwość zastosowania wymienionych procesów do oczyszczania azotanu srebra.

W literaturze nie spotkałem wyliczenia rozpuszczalności jako twórczyni oczyszczania przy otrzymywaniu azotanu srebra wysokiej czystości.

Sposób ten jest stosowany przez Zimo Industries /25/ w celu do otrzymania czystego produktu o krystalicznej strukturalnej właściwości.

W przypadku zanieczyszczenia azotanu srebra z zanieczyszczeniami...

W związku z indukowanym strącaniem substancji w stanie współstrącania słabych, były przeprowadzone...

3. Krótkie omówienie technik oczyszczania stosowanych do otrzymywania substancji wysokiej czystości, dotyczących otrzymywania srebra względnie związków srebra wysokiej czystości

A. Frakcjonowana destylacja

W Przemysłowym Instytucie Elektroniki /24/ przeprowadzane próby oczyszczania srebra metodą destylacyjną. Destylację prowadzono w próżni, w temperaturze 1200-1250°C, w ampułkach kwarcowych. Materiałem wyjściowym było srebro o czystości 99,9 % Ag.

Nie udało się jednak tą metodą usunąć Fe, Cu, Sn i Si, których obecność została stwierdzona spektrograficznie.

B. Sublimacja

Odnosnie tej techniki nie znaleziono w literaturze żadnej wzmianki dotyczącej stosowania sublimacji do oczyszczania srebra względnie związków srebra.

C. Krystalizacja i indukowane strącanie

W literaturze nie spotkano zastosowania krystalizacji jako techniki oczyszczania przy otrzymywaniu azotanu srebra wysokiej czystości.

Sposób ten jest stosowany przez firmę Engelhard Industries /25/ raczej do otrzymywania końcowego produktu o kryształach odpowiedniej wielkości.

a. Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z siarczkiem srebra

W związku z indukowanym strącaniem omówione zostanie współstrącanie siarczków, gdyż przepuszczany

gazowy siarkowodor nie wprowadzałby do roztworu azotanu srebra jakichkolwiek ubocznych zanieczyszczeń.

Usuwanie więc zanieczyszczeń przez częściowe strącanie jonów srebra w postaci siarczku, z którym miałyby współstrącić się siarczki innych metali, jest według Troickiego /26/ niemożliwe, gdyż iloczyn rozpuszczalności siarczku srebra jest dużo mniejszy od iloczynów rozpuszczalności siarczków metali zanieczyszczających, a w takich przypadkach wspomniany proces nie zachodzi.

Prócz tego Rudniew /27/ oraz Rudniew i Małofiejewa /28,29/ stwierdzili, że siarczek srebra ze wszystkich siarczków /przez nich badanych/ ma najmniej rozwiniętą powierzchnię i w związku z tym najmniejszą zdolność adsorbowania.

Odnosnie współstrącania przy pomocy nośnika zaznaczyć należy, że wprowadzenie go w formie soli jakiegoś pierwiastka nie jest wskazane, ponieważ powstałby nowy problem dodatkowego usuwania wprowadzonego zanieczyszczenia.

b. Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z tlenkiem srebra

Do techniki współstrącania można zaliczyć oczyszczanie roztworu azotanu srebra przy pomocy tlenku srebra /25,30-32/.

Według Troickiego /26/ z tlenkiem srebra powinny współstrącać się wszystkie wodorotlenki metali zanieczyszczających, ponieważ iloczyn rozpuszczalności tworzącego się na skutek hydrolizy wodorotlenku srebra /33-35/ wynosi $2 \cdot 10^{-8}$ /35/, czyli jest dużo większy od iloczynów rozpuszczalności wodorotlenków pierwiastków zanieczyszczających.

Bieżousow /31/ stosuje tlenek srebra do oczyszczania azotanu srebra od żelaza, Supniewski /32/ do usuwania miedzi, a firma Engelhard Industries /25/ stosuje go przy przemysłowej produkcji azotanu srebra o czystości 99,9999 % do usuwania zanieczyszczeń spowodowanych następującymi pierwiastkami: Fe, Cu, Pb, Sn, Si, Ca, Mg i innymi.

W niniejszej pracy starano się sprawdzić efektywność tego procesu na stężonych i rozcieńczonych roztworach azotanu srebra.

D. Ekstrakcja z roztworów wodnych

Ekstrakcja z roztworów wodnych może być stosowana do oddzielania głównego składnika lub usuwania zanieczyszczeń.

Do oczyszczania azotanu srebra ekstrakcją zastosować się nie da, gdyż według Morrisona i Freisera /36/ w każdym przypadku należy wprowadzić do roztworu cały szereg dość znacznych ilości odczynników, które stają się albo nowymi zanieczyszczeniami lub wywołują redukcję srebra.

Płaksin, Łaskorin i Sziwrin /37/ opracowali bezpośrednią ekstrakcyjną metodę otrzymywania złota i srebra z przemysłowych cyjankowych, alkalicznych roztworów /pH około 12/. Do ekstrakcji używali 10% roztwór technicznej n-oktylonminy w nafcie. Reekstrakcję prowadzili kwasem siarkowym 1-5%. Stężenie obu pierwiastków w roztworze wyjściowym było po około 8 mg/l. W reekstrakcie dochodzili do stężenia tych pierwiastków około 3 g/l.

Według autorów roztwór o takim stężeniu nadawał się już do elektrolizy, dzięki której można było otrzymać złoto i srebro wysokiej czystości. Autorzy przypuszczają, że metoda ich znajdzie zastosowanie w odpowiednich fabrykach.

W celach analitycznych do oddzielania jonów srebra od jonów ołowiu, bizmutu, miedzi, żelaza i innych pierwiastków, znane są również metody ekstrakcyjne z następną reekstrakcją. Postępowanie to znalazło zastosowanie do wagowego oznaczania srebra w postaci chlorku /38-40/.

E. Wymiana jonowa

Według Czmutowa /41/ niezwykle uboga literatura odnośnie zastosowania jonitów do rozdzielania jonów srebra i miedzi/II/ tłumaczy się tym, że istnieją znacznie łatwiejsze techniki rozdzielenia obu jonów.

Dodatkową trudność stanowi fakt częściowej redukcji jonów srebra na jonicie i konieczność wymywania kolumny bardziej stężonym kwasem azotowym, który powoduje utlenianie jonitu a więc szybkie jego zużycie /42/.

Bardzo trudne jest również usunięcie - zwłaszcza resztek srebra z jonitu /42/.

Metoda jonitowa znalazła jednak zastosowanie w analizie srebra /43,44/ i w przemyśle do odzyskiwania srebra z wód ściekowych /41/.

Płaksin i inni /37/ twierdzą, że ich metoda ekstrakcyjnego odzyskiwania złota i srebra z roztworów przemysłowych ma wyższość nad metodami jonitowymi, ponieważ ma łatwiejsze warunki reekstrakcji tych pierwiastków niż desorpcja z anionitów.

F. Redukcja /tlenków/ wodorem

Z zagadnieniem redukcji tlenków wodorem łączy się problem otrzymywania tlenku srebra wysokiej czystości.

Remy /45/ stwierdza, że nie łatwo otrzymać tlenek srebra pożądanej czystości, dlatego w przypadku otrzymywania srebra metalicznego wysokiej czystości należało by stosować inne metody redukcji, które mogłyby być używane do azotanu lub chlorku srebra wysokiej czystości.

G. Elektroliza

Van Arkel /46/ zaznacza, że ze względu na korzystny potencjał wydzielający, można dość łatwo, przez kilkakrotną elektrolizę, otrzymać "fizycznie czyste srebro", to znaczy takie, w którym spektralnie nie stwierdza się już śladów zanieczyszczeń Au, Cu i Fe. Radzi jednak zachować maksimum ostrożności, ponieważ jeszcze łatwiej można wprowadzić zanieczyszczenia w ciągu różnych operacji związanych z procesem elektrolizy.

Marczenko i Kasiura /47/ wykonali analizę srebra wysokiej czystości, otrzymanego metodą kilkakrotnej elektrolizy i stwierdzili w nim zawartość glinu $2 \cdot 10^{-3}$ %. Jak widać z powyższego, nie wszystkie pierwiastki dają się usunąć elektrolitycznie.

W niniejszej pracy elektroliza była stosowana nie do oczyszczania preparatów, a jedynie do otrzymywania metalicznego srebra wysokiej czystości z azotanu srebra wysokiej czystości.

H. Strefowe topienie

Strefowe topienie do oczyszczania azotanu srebra czystego firmy POCh zastosowali Gruszczyński i inni /24/ w Przemysłowym Instytucie Elektroniki. Stwierdzili oni efektywność metody odnośnie usuwania Cu, Pb, Si i Cr, które to zanieczyszczenia przemieszczają się w kierunku końca wlewka. Oczyszczanie jest mało skuteczne w stosunku do żelaza.

Gruszczyński i inni /24/ próbowali również zastosować strefowe topienie do oczyszczania srebra metalicznego. Próby skończyły się jednak niepowodzeniem przy zastosowaniu urządzenia grzewczego oporowego.

Metoda strefowego topienia była stosowana z powodzeniem przez Mosera, Burnhama i Tippinsa /48/ do otrzy-

wania dużych kryształów chlorku i bromku srebra o szczególnie wysokiej czystości.

I. Inne techniki oczyszczania

Tu warto by przytoczyć dwa sposoby oczyszczania, które nie znalazły się wśród metod podanych w pracach /22 i 23/, a które są stosowane przy otrzymywaniu azotanu srebra wysokiej czystości.

Pierwszy z nich - stosowany jeszcze w latach trzydziestych przez Mönigschmidt'a i Schlee'go /49/, polegał na kilkakrotnym strącaniu azotanu srebra stężonym kwasem azotowym.

I drugi - najnowszy - opatentowany przez Moede'go /30/ w 1960 roku, polega na naświetlaniu oczyszczanego roztworu azotanu srebra promieniami ultrafioletowymi, które powodują redukcję metali szlachetniejszych od srebra.

J. Wnioski

Odnosnie oczyszczania srebra i azotanu srebra, na podstawie danych z przytoczonej literatury można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Nie należy zajmować się metodami takimi jak: destylacja, ekstrakcja, wymiana jonowa, redukcja tlenków wodorem, elektroliza oraz strefowe topienie, ze względu na ich małą przydatność do osiągnięcia zamierzonego celu.
2. Należy natomiast przebadać współstrącanie zanieczyszczeń z siarczkiem i tlenkiem srebra, strącanie azotanu srebra stężonym kwasem azotowym oraz krystalizację, nie stosowaną dotychczas w celu otrzymywania azotanu srebra wysokiej czystości.

3. Dwa problemy oczyszczania azotanu srebra a to - zastosowanie tlenku glinu jako czynnika adsorbującego zanieczyszczenia oraz naświetlanie roztworu promieniami ultrafioletowymi - odłożono do późniejszego zainteresowania się nimi, gdyż oba te zagadnienia wymagają dłuższego opracowywania.

ROZWIĄZANIE ZADANIA WYKONANE PRZEZ DR. HENRIKĘ KUCYŃSKĄ

1. Opinie o procesie krystalizacji jako technice oczyszczania

Opinie o znaczeniu zastosowania procesu krystalizacji do oczyszczania substancji są różne.

Według Kullina /22/ krystalizacja jest procesem mało efektywnym. Do zastosowania służy się wtedy tylko, jeżeli nie tworzą się sole podwójne lub kompleksowe związków amfoterycznych z głównymi składnikami, to jest nie następuje skuteczenie domieszek do soli krystalizacyjnej zanieczyszczonego produktu.

Isaacs /23/ stwierdza, że proces krystalizacji stosowany do otrzymywania substancji wysokiej czystości ma ograniczone znaczenie, ale jednocześnie w celownictwie

KRYSTALIZACJA JAKO PODSTAWOWA TECHNIKA OCZYSZCZANIA

Wśród takich metod, przy stosowaniu których było by jak najbardziej możliwe odzyskanie, które jak wiadomo mogą być "środkami masowymi".

A więc na podstawie tych przesłanek można wysnuć wniosek, że w przypadku gdzie może być stosowana krystalizacja, oczyszczanie staje się łatwiejsze, ponieważ w czasie tego procesu mogą być wprowadzane do substancji zanieczyszczenia tylko z materiału katalizatora, powietrza i wody.

Zigdenowicz /50/ w przedmowie do angielskiego wydania Kullina /50/ pisze, że w dziedzinie otrzymywania substancji wysokiej czystości, w takim stopniu przypadają procesy krystalizacji w porównaniu konkurencji z innymi metodami rozdzielania i oczyszczania.

Kullin /50/ w przedmowie do angielskiego wydania podręcznika "Krystalizacja" pisze, że proces krystalizacji jest jednym z najciekawszych a jednocześnie i najbardziej interesujących do otrzymania i oczyszczenia substancji stałych.

Stądaje należy do w ostatnich latach podjęte z wielkim powodzeniem stosować krystalizację również do sub-

1. Opinie o procesie krystalizacji jako technice w stado
 przy oczyszczaniu. Dla destylacja, która przez długie lata
 była uważana za jedyny proces separacji trudno rozdzi-
 lają. Opinie odnośnie zastosowania procesu krystalizacji
 do oczyszczania substancji są różne. Wisk temperaturach.

Według Enselina /22/ krystalizacja jest procesem me-
 zo efektywnym. Do zastosowania nadaje się wtedy tylko,
 jeżeli nie tworzą się sole podwójne lub kompleksowe pier-
 wiastków zanieczyszczających z głównym składnikiem, to
 jest nie następuje wbudowywanie domieszek do sieci krys-
 talizacyjnej zasadniczego produktu. Obiektów można za stu-

Lange /23/ stwierdza, że proces krystalizacji stoso-
 wany do otrzymywania substancji wysokiej czystości ma
 ograniczone znaczenie, ale jednocześnie w zaleceniach
 podaje, że przy oczyszczaniu substancji powinno się wy-
 bierać takie metody, przy stosowaniu których było by
 jak najmniejsze zużycie odczynników, które jak wiadomo
 mogą być "źródłem zakażeń". Wiedzy narodziły się w latach,

A więc na podstawie tych przesłanek można wysnuć
 wnioski, że w przypadku gdzie może być stosowana krysta-
 lizacja, oczyszczanie staje się łatwiejsze, ponieważ
 w czasie tego procesu mogą być wprowadzane do substancji
 zanieczyszczenia tylko z materiału naczynia, powietrza
 i wody. Najczęściej metodą. Przeprowadzan porównanie 103

Wigdorowicz /50/ w przedmowie do rosyjskiego wyda-
 nia Mullina /50/ pisze, że w zagadnieniu otrzymywania
 substancji wysokiej czystości, w całym szeregu przypad-
 ków proces krystalizacji z powodzeniem konkuruje z inny-
 mi metodami rozdzielania i oczyszczania. 103.

Mullin /50/ w przedmowie do angielskiego wydania
 podręcznika "Krystalizacja" pisze, że proces krystali-
 zacji jest jednym z najstarszych a jednocześnie i naj-
 tańszych procesów otrzymywania i oczyszczania substan-
 cji stałych. Instytutu Chemicznych Kwalifikacji i Sztuki,

Podaje dalej, że w ostatnich latach poczęto z wiel-
 kim powodzeniem stosować krystalizację również do sub-

stancji, które w temperaturze pokojowej istnieją w stanie płynnym. Na przykład destylacja, która przez długie lata była uważana za jedyny proces separacji trudno rozdzielających się płynnych mieszanin węglowodorów, obecnie ustępuje miejsca krystalizacji w niskich temperaturach.

Według Mullina /50/ procesowi krystalizacji dotychczas poświęcono niewiele wydań książkowych.

W Anglii na przykład ten właśnie podręcznik /50/ jest jedyną monograficzną pracą tego typu.

Mullin /50/ tłumaczy to tym, że krystalizacja jest procesem, w którym jeszcze wiele problemów czeka na naukowe opracowanie.

Stale wykonywane są prace badawcze związane z zagadnieniami krystalizacji a zjazdy naukowe poświęcane problemom tego procesu świadczą o jego ważności w różnych dziedzinach nauki i techniki.

Mullin /51/ podaje krótki przegląd najnowocześniejszych prac referowanych na międzynarodowych zjazdach, poświęconych zagadnieniom krystalizacji oraz ogłoszonych w różnych czasopiśmiech. Nadmienia on również, że duży dorobek z dziedziny krystalizacji mają uczeni radzieccy.

Matz /52/ stwierdza, że krystalizacja jest młodą, rozwijającą się metodą. Przeprowadza porównanie jej z procesami: destylacji, absorpcji i ekstrakcji. Zauważa, że podobieństwo jest mniej niż różnic. Między wymienionymi procesami występuje jedna zasadnicza różnica: przy krystalizacji z oddzielaniem składnika łączy się powstawanie jednej nowej fazy - fazy stałej.

Kasatkin /53/ podaje, że krystalizacja jest jednym z ważniejszych sposobów otrzymywania substancji stałych w stanie czystym.

Brudź /54/ w sprawozdaniu z dziesięcioletniej działalności Instytutu Chemicznych Reaktywów zaznacza, że w związku z procesem krystalizacji, badania szły również w kierunku opracowywania teoretycznych, naukowych

podstaw oczyszczania substancji tym procesem.

Pozin /55/ stwierdza, że krystalizacja jest metodą nie tylko wydzielenia substancji, ale również i procesem jej oczyszczania. Kilkakrotne przekryształowanie niektórych soli może być najskuteczniejszym sposobem oczyszczenia.

2. Podział procesu krystalizacji

Krystalizacja jest procesem wydzielania fazy stałej z fazy ciekłej - roztworu.

Według Mullina /50/ proces krystalizacji składa się z trzech zasadniczych części.

1. Przechłodzenie lub przesycenie roztworu
2. Tworzenie zarodków krystalizacji
3. Wzrost kryształów

A. Przesycenie - charakterystyczna cecha wszystkich procesów krystalizacji

Przesycenie można osiągnąć przez oziębienie nasyconego roztworu, częściowe odparowanie rozpuszczalnika lub oba procesy razem, dodanie strącających substancji lub rozpuszczalników, które powodują zmniejszenie rozpuszczalności substancji krystalizowanej lub w wyniku reakcji chemicznej wywołują strącanie osadów.

Roztwór będący w równowadze z fazą stałą jest nią nasycony, ale można również otrzymać przesycony, którego stężenie będzie większe niż normalnie nasyconego /50,55-58/, musi się jednak zachować pewne warunki, a to powolne oziębianie roztworu w atmosferze wolnej od pyłu oraz niedozwolone są wstrząsy.

Oswald /50/ pierwszy zajmował się stanami nasyce-
nia i przesycenia roztworów i wprowadził następujące terminy:

- a/ stan labilny
- b/ stan metastabilny
- c/ stan stabilny.

Miers /50,56,57/ zajmował się także tym zagadnieniem, które ujął w formę wykresu, zależności stężenia roztworu od temperatury /50/.

I tak - stan labilny roztworu określił jako najmniej trwałą, którego przesyconie jest znaczne i samorzutne wytwarzanie zarodków krystalicznych jest prawdopodobne ale nie nieuniknione.

Natomiast stan roztworu metastabilny - przesycony, charakteryzuje się tym, że samorzutne wytwarzanie zarodków krystalicznych jest niemożliwe ale jest możliwy wzrost kryształów po dodaniu do takiego roztworu zarodków krystalicznych.

I wreszcie stan trzeci, stabilny - najtrwalszy, reprezentują roztwory nienasycone, w których nie jest możliwe ani samorzutne wytwarzanie zarodków krystalicznych ani wzrost kryształów.

Przesycenie charakteryzuje wielkość zwana współczynnikiem lub stopniem przesyconia, który jest wyrażony stosunkiem rzeczywistego stężenia substancji w danym roztworze w jakiegokolwiek temperaturze, do równoważnego stężenia tej substancji w czystym rozpuszczalniku w tej samej temperaturze.

Przesycenie można również podawać w procentach.

Stężenie wyraża się zwykle w sposób ogólnie przyjęty, to jest w częściach wagowych substancji na 100 części wagowych roztworu.

Została opracowana metoda oznaczania stopnia przesyconia na podstawie liniowej zależności między punktami wrzenia roztworu i rozpuszczalnika w zakresie niewysokich ciśnień dla różnych wielkości i odpowiadających im różnym stopniom przesyconia /50,56/.

B. Tworzenie zarodków krystalizacji

Samo przesyconie nie zawsze wystarcza do zapoczątkowania krystalizacji. W roztworze przesyconym muszą pojawić się stałe cząsteczki, które dadzą początek kryształom. Cząsteczki te są zwykle nazywane ośrodkami krystalizacji.

zacji, zarodkami krystalicznymi, zarodkami lub jądrami /50/.

Znane są dwa procesy tworzenia ośrodków krystalizacji. Homogeniczny czyli samorzutny i heterogeniczny - sztuczny, wywołany przyczynami zewnętrznymi.

Nie zawsze jednak można stwierdzić bezspornie, który z procesów miał miejsce.

Mechanizm samorzutnego tworzenia zarodków krystalizacji wewnątrz jednorodnej cieczy stanowi najmniej zrozumiałe /56/ i poznane /50,56/ stadium w powstawaniu nowej fazy.

Wytłumaczenia uporządkowania cząsteczek znajdujących się w przypadkowych położeniach w roztworze w regularną sieć krystaliczną i efektów energetycznych związanych z tym procesem podejmowali liczni badacze /50,57, 59/.

Powstały różne teorie, mniej lub więcej wyjaśniające to zjawisko /50,57/, badano wpływ różnych czynników na zarodkowanie /50,59/, wyprowadzono wzory między innymi dla obliczenia pracy potrzebnej do utworzenia zarodka oraz szybkości tworzenia zarodków, to jest ilość powstających ośrodków krystalizacji w jednostce czasu na jednostkę objętości.

W obu tych wzorach występuje wielkość "S" - przesylenie. Wartość ta znajduje się w mianowniku, co tłumaczy, że przy związanym przesyleniu jest potrzebna mniejsza praca i krótszy czas na utworzenie zarodka.

Niżej podano oba wzory.

1. Zmodyfikowany wzór Gibbsa-Thomsona /50/ w zastosowaniu do zarodków krystalizacji, stanowiący równanie na pracę potrzebną do ich utworzenia:

$$W = \frac{16\pi r^3 M^2}{3(RT\varrho \ln S)^2}$$

gdzie: r - promień zarodka

ϑ - ciężar właściwy zarodka (gęstość)

M - ciężar cząsteczkowy substancji krystalizowanej

S - przesylenie

2. Równanie na szybkość tworzenia zarodków krystalizacji, otrzymane z przekształcenia wzoru Arrheniusa na szybkość reakcji /50/:

$$N = A \cdot \exp \left[- \frac{16\pi\delta^3 M^2}{3R^3 T^3 \rho^2 (\ln S)^2} \right]$$

- gdzie: δ - energia powierzchniowa przypadająca na jednostkę powierzchni
 M - ciężar cząsteczkowy substancji krystalizowanej
 ρ - ciężar właściwy zarodka (gęstość)
 S - przesylenie

Z obu równań wynika, że wielkość przesylenia ma duży wpływ na proces zarodkowania.

Jeżeli jednak w roztworze przesyconym utworzy się ośrodek krystalizacji o takiej wielkości, którego stężenie będzie w równowadze z otaczającym środowiskiem, wówczas taki zarodek będzie trwały, to znaczy, że osiągnął on rozmiary krytyczne i już następuje wzrost kryształu. Zarodki mniejsze będą ulegały rozpuszczeniu.

Zależność między rozmiarami cząsteczek substancji rozpuszczanej a ich rozpuszczalnością ustalił Freundlich /50/. Wyprowadził on równanie, w którym wartości promieni cząsteczek znajdują się w mianowniku, co tłumaczy większą rozpuszczalność mniejszych cząsteczek.

Poniżej podano wzór Freundlicha:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2M\delta}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

- gdzie: c_1 i c_2 - rozpuszczalności kulistych cząsteczek o promieniach r_1 i r_2
 M - ciężar cząsteczkowy substancji krystalizowanej
 δ - energia powierzchniowa na granicy zetknięcia stałej cząsteczki z roztworem
 ρ - ciężar właściwy substancji stałej

Różne substancje potrzebują innych ilości atomów lub cząsteczek do utworzenia trwałego zarodka. Ilości te wahają się od kilku do kilku tysięcy. Na przykład trwałe zarodek wody /lodu/ zawiera od 80-100 cząsteczek /50/ a fenolu i naftalenu od 700-1000 /51/.

Na podstawie literatury /50,51,53,55-60/ można krótko stwierdzić, że aby utworzył się ośrodek krystaliczny, muszą być zachowane dwa warunki:

- a/ prawdopodobieństwo spotkania się potrzebnej liczby atomów lub cząsteczek w tak małym oddaleniu i ustawionych w taki sposób, jak to wymaga struktura fazy stałej, które to skupienie atomów nie istniałoby jeszcze jako oddzielna faza stała;
- b/ przesyconie roztworu sąsiadującego ze skupieniem cząsteczek substancji krystalizowanej, z której powstaje zarodek, musi być równe stężeniu tego skupienia.

Zarodkowanie heterogeniczne polega na tym, że na jego zapoczątkowanie mają wpływ zanieczyszczenia mechaniczne znajdujące się w roztworze. Mogą to być różne cząsteczki dostające się razem z kurzem z powietrza lub umyślnie wprowadzone do roztworu celem wymuszenia krystalizacji.

Często więc dodaje się rozdrobnione kryształki substancji krystalizowanej lub zupełnie jakiejś innej, ażeby pokierować krystalizacją /50,57/, bowiem przy samorzutnym zarodkowaniu tworzy się zwykle dużo zarodków, co powoduje otrzymywanie drobnokrystalicznego produktu. Przy wprowadzeniu jednak do roztworu metastabilnego "szczepionki" można zmusić te sztuczne ośrodki krystalizacji do wzrostu i otrzymać mniej ale za to większych kryształów.

C. Wzrost kryształów

Jeżeli tylko w przesyconym lub przechłodzonym roztworze pojawią się zarodki większe od rozmiarów krytycznych, zaczynają one rosnąć tworząc widoczne kryształy.

I to zagadnienie było i jest tematem wielu prac, których celem jest wyjaśnienie mechanizmu wzrostu kryształów. Wszystkie teorie dotyczące tego problemu można ująć w trzy umowne grupy /50/:

- a/ teorie napięcia powierzchniowego
- b/ teorie dyfuzyjne
- c/ teorie warstwy adsorpcyjnej.

Teorie napięcia powierzchniowego oparto na hipotezie, że kryształ przyjmuje taki kształt, przy którym jego energia powierzchniowa, a za tym i powierzchnia, mają najmniejszą wartość.

Teorie te były głoszone z końcem XIX wieku, obecnie nie znajdują zwolenników zastosowania, gdyż jest mało dowodów na ich poparcie.

Teorie dyfuzyjne powstały z końcem XIX i początkiem XX wieku. Oparto je na założeniu, że wzrost kryształu zachodzi na skutek osadzania się substancji na ścianie kryształu bez przerwy, z szybkością proporcjonalną do różnicy stężeń między punktem osadzania a podstawową masą roztworu.

Cały szereg badaczy /50/ wygłaszających te teorie wyrażało je wzorami matematycznymi tak jak i inne procesy dyfuzyjne lub przenoszenia masy.

Teorie warstwy adsorpcyjnej powstały około lat dwudziestych XX wieku przy założeniu, że krystalizacja nie jest procesem ciągłym a kolejnym tworzeniem warstw na ścianach kryształu.

Mechanizm tego procesu można przedstawić następująco.

Atomy lub cząsteczki będące blisko ścian kryształu są przyciągane do powierzchni w tych miejscach, gdzie siły te mają największą wartość. Tam tworzą się ośrodki krystalizacji i następuje rozbudowywanie ściany. Po ukończeniu jej budowy na całej płaszczyźnie, powstają nowe ośrodki i proces zaczyna się od nowa. Taki przebieg

wzrostu prowadziłyby do tworzenia kryształów o idealnym wykaztańczeniu.

W rzeczywistości w procesie krystalizacji otrzymuje się mniej lub więcej zniekształcone formy kryształu, ponieważ w czasie wzrostu następują zaburzenia w sieci krystalicznej przez różne przemieszczenia lub zastępowania cząstek podstawowej substancji obcymi atomami lub jonami.

3. Warunki krystalizacji

Ponieważ krystalizacja jest procesem nie tylko otrzymywania substancji stałych ale jednocześnie i ich oczyszczania, dlatego należało by tak dobrać warunki, ażeby sposób ten okazał się najefektywniejszy tak w zastosowaniu do czystości jak i odpowiedniej wielkości kryształów produktu końcowego.

W niniejszej pracy powyższe zagadnienie zostało właśnie tak rozdzielone.

Na wymienione tematy znajduje się obszerna literatura. Do tej dziedziny duży wkład wnieśli badacze radzieccy.

W obecnej pracy cytowana będzie wyłącznie literatura radziecka.

A. Wpływ warunków krystalizacji na oczyszczanie substancji

Zanieczyszczenia znajdujące się w substancjach stałych krystalizowanych według Matusiewicza i Blinowej /61/ dzielą się na trzy grupy:

- a/ zwykłe - nieizomorficzne,
- b/ izomorficzne lub izodwumorficzne,
- c/ adsorbowane.

Goraztejn, Kumaniewa i Kifarowa /62/ rozróżniają trzy sposoby włączania zanieczyszczeń w kryształy przez:

- a/ zamykanie zanieczyszczonego łańcucha macierzystego w miejscach zrastania się kryształów,
- b/ tworzenie różnego rodzaju roztworów stałych [kryształów mieszanych /50, 33/] zanieczyszczeń z substancją podstawową,
- c/ wydzielanie zanieczyszczeń jako drugiej fazy stałej, mechanicznie mieszającej się z fazą stałą podstawowej

substancji dzięki osiągnięciu wspólnej rozpuszczalności.

Mając więc do czynienia z zanieczyszczeniami pierwszego rodzaju należało by tak dobrać warunki, ażeby krystalizacja przebiegała z utworzeniem możliwie doskonałych kryształów i z najmniejszą ilością skupień.

Zagadnieniami tymi zajmował się Matusiewicz /63-65/ badając wpływy: szybkości oziębiania roztworu krystalizowanego /63/ oraz intensywności mieszania roztworu /64,65/ na czystość otrzymywanego produktu.

Najczyściejsze kryształy otrzymywał stosując powolne oziębianie i jednoczesne intensywne mieszanie roztworu.

Wpływ powolnego oziębiania Matusiewicz /63/ tłumaczy w ten sposób, że przy przedłużeniu czasu krystalizacji przesycenie roztworu jest mniejsze i wskutek tego przeważa dyfuzyjny wzrost kryształów, który prowadzi do tworzenia idealniejszych form zewnętrznych pojedynczych kryształów.

Przy szybkim ochładzaniu roztworu przesycenie znacznie wzrasta, tworzą się nowe zarodki, których wzrost przebiega głównie według mechanizmu warstwowego. Warstwy /bloki/ te zrastając się ze sobą są tylko w przybliżeniu orientowane w ogólnym kierunku wzrostu kryształu. Przy tym tworzą się znaczne skupienia. W tych warunkach łańcuch macierzysty jest w dość dużych ilościach zamykany między zrastającymi się warstwami /blokami/.

Intensywne mieszanie /64/ powoduje wyrównywanie stężenia roztworu a więc i stały dopływ substancji krystalizującej do ścian kryształów, co pozwala na prawidłowy wzrost pojedynczych kryształów, zapobiega tworzeniu się większych skupień a tym samym zmniejsza ilość zatrzymanego łańcucha macierzystego.

Czystość końcowego produktu można jeszcze zwiększyć przez przemycie kryształów wodą.

Odnosnie drugiego typu zanieczyszczeń w niniejszej pracy interesowano się jedynie zagadnieniami odnoszącymi się do usuwania mikrosteżeń pierwiastków zanieczyszczających.

W tej dziedzinie pracował Chłopin /66/. Zajmował się on oddzielaniem radu od baru i stosował frakcjonowaną krystalizację.

Mając do czynienia z zanieczyszczeniami w zakresie stężeń molowych od 10^{-3} do 10^{-12} , odkrył podstawowe prawo odnośnie zachowania się izomorficznych mikroskładników.

Przy osiągnięciu termodynamicznej równowagi między fazą stałą - krystaliczną i roztworem, obecny w roztworze izomorficzny z fazą stałą mikroskładnik rozdziela się między fazę stałą i roztwór tak, jak rozpuszczona substancja dzieli się między dwa nie mieszające się ze sobą rozpuszczalniki według prawa Berthelota-Nernsta /36/. Współczynnik podziału mikroskładnika w odniesieniu do równowagi pomiędzy kryształami i roztworem wyraża się równaniem:

$$K = \frac{c_k}{c_r}$$

gdzie: c_k - stężenie mikroskładnika w kryształach,
 c_r - stężenie mikroskładnika w żugu macierzystym

Równanie to znane jest pod nazwą prawa Chłopina /66-77/.

Mechanizm prowadzący do osiągnięcia tej równowagi między fazą stałą - krystaliczną i roztworem jest tłumaczony przez Chłopina /66/ tym, że wielokrotna rekryształizacja fazy stałej jest odpowiednikiem dyfuzji w fazie ciekłej. W roztworach przesyconych szybko następuje krystalizacja i rekryształizacja i dlatego równowaga ustala się również bardzo szybko, bo już wtedy, gdy kryształy osiągną mikroskopijne rozmiary.

Prawo Chłopina odnosi się więc do krystalizacji z roztworów przesyconych /politermiczna krystalizacja/.

Przy krystalizacji z roztworów nasyconych przez powolne odparowywanie rozpuszczalnika /izotermiczna krystalizacja/, właściwa równowaga między kryształami i roztworem nie następuje a rozdział mikroskładnika między fazą stałą i roztworem zachodzi według logarytmicznej zależności Hoskinsa i Doernera.

Wniosek z powyższego jest więc taki, że jeżeli jakkolwiek mikroskładnik dzieli się między fazę stałą - krystaliczną i roztworem według prawa Chłopina lub Hoskinsa i Doernera, jest to dowodem, że tworzy on z anionem lub kationem fazy stałej związek krystalizujący izomorficznie z fazą stałą.

Prace Chłopina i współpracowników /66/ poszły również w kierunku wyjaśnienia izomorfizmu z nowego punktu widzenia a to nie na podstawie rozpatrywania struktury izomorficznych mieszanin w równowadze statycznej, a na podstawie dynamiki tworzenia tych mieszanin. I tu zarysowują się wyraźnie dwie grupy związków izomorficznych różniących się sposobem tworzenia kryształów.

Grupa pierwsza - to właściwe związki izomorficzne, krystalizujące zgodnie z prawem Mitscherlicha, to znaczy, że w sieci krystalizacyjnej kryształu jakiegoś związku zostają zastąpione jony, atomy lub cząsteczki tej substancji, jonami, atomami lub cząsteczkami substancji krystalizującej identycznie i mającej podobny skład chemiczny.

Do takich związków stosują się prawa Chłopina i Hoskinsa-Doernera.

Do drugiej grupy należą wszystkie inne związki izomorficzne, w których tworzenie się kryształów mieszanych zachodzi przy pomocy gotowych części sieci krystalicznej obu składników i to już począwszy od ich elementarnych komórek krystalicznych.

Zjawisko to nosi nazwę izomorfizmu drugiego rodzaju. Tu należą anormalne kryształy mieszane takiego typu: $\text{FeCl}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{LaF}_3 - \text{CaF}_2$, $\text{Ba/NO}_3/2$ - błękit metylenowy /66/.

Charakterystyczne dla tego rodzaju izomorfizmu jest to, że przy bardzo małym /granicznym/ stężeniu jednego ze składników kryształy mieszane nie tworzą się zupełnie.

W Związku Radzieckim istnieje szkoła Chłopina dość licznie reprezentowana. Badacze ci zajmują się zagadnieniami związanymi z procesem krystalizacji substancji izomorficznych. I tak na przykład Gorsztejn /67,70/ zajmuje się badaniem stosowalności prawa Chłopina do różnych układów. Matusiewicz /71,72/ bada wpływ różnych parametrów na proces krystalizacji. Grebienszczikowa /73,74/ stosuje różne metody oznaczania stężej Chłopina. Joffe /75/, Merkułowa /76/ i Ratner /77/ zajmują się zagadnieniami dotyczącymi współkrystalizacji różnych układów.

Odnosnie trzeciego rodzaju zanieczyszczeń istnieje rozbieżność klasyfikacji między Matusiewiczem /61/ i Gorsztejnem /62/.

Matusiewicz /61/ podaje adsorpcję jako specjalny trzeci sposób włączania zanieczyszczeń w kryształy, gdy u Gorsztejna /62/ jest ona zaliczona do drugiego rodzaju a za trzeci przyjmuje on mechaniczne zanieczyszczenie powstałe na skutek przekroczenia wartości iloczynu rozpuszczalności przez mikroskładnik, co powoduje wypadanie osadu wraz z krystalizującą substancją.

Adsorpcja więc jako jeden ze sposobów współkrystalizacji, podany przez Matusiewicza /61/ a opracowywany jeszcze przez Chłopina /66/ i jego pracowników, nadal jest tematem zainteresowań naukowców radzieckich /61,76, 78,79/.

Badają oni najróżnorodniejsze układy składające się z substancji nieorganicznych. Joffe /75/ stosuje chlorek

amonu i chlorki metali ciężkich. Matusiewicz i Blinowa /61/, Joffe /75/ oraz Bliznakow i Kirkowa /78/ przeprowadzali badania w układzie substancji nieorganiczno-organicznej. Stosowali oni między innymi również azotany ołowiu i baru oraz bżękit metylenowy, przy czym makroskładnikiem była substancja nieorganiczna.

Badania te doprowadziły do stwierdzenia, że w tych przypadkach tworzą się anormalne kryształy mieszane, jak już wspomniano wyżej, a ilości wrosniętych zanieczyszczeń w kryształy zależą od warunków krystalizacji /61,78/ jak: przesycenie /wzrost przesycenia zmniejsza adsorpcję mikroskładnika/, mieszanie /wzrost intensywności mieszania powoduje zmniejszenie adsorpcji/, temperatura /podwyższenie temperatury przy zachowaniu innych warunków zmniejsza adsorpcję/, jedynie wzrost stężenia mikroskładnika powoduje zwiększenie jego adsorpcji.

Wpływy te są tłumaczone w ten sposób /61/, że podane warunki sprzyjają tworzeniu idealniejszych kryształów, pozbawionych defektów sieci krystalicznej, które to miejsca okazują się najaktywniejsze i właśnie na nich zachodzi adsorpcja.

Do tego sposobu wbudowywania zanieczyszczeń odnosi się dolna granica mieszalności, poniżej której domieszki mogą jedynie być okludowane razem z węglem nacierzystym przy zrastaniu się kryształów.

B. Wpływ warunków krystalizacji na wielkość kryształów

Zagadnieniem otrzymywania odpowiedniej wielkości kryształów produktu końcowego zajmował się Matusiewicz /79-82/.

Badał on wpływ szybkości mieszania /79,80/ oraz intensywności oziębienia roztworu krystalizowanego /81,82/ na wielkość otrzymywanych kryształów.

Matusiewicz /79,80/ stwierdził, że przy mieszaniu roztworu krystalizowanego ruch cieczy przeszkadza tworzeniu

się agregatów krystalicznych, które powstają przy krystalizacji w spoczynku przez zrastanie się pojedynczych kryształów, co jak już wspomniano wyżej, jest szkodliwe ze względu na czystość, ponieważ zostaje zamknięty w szczelinach zanieczyszczony łańcuch macierzysty. Im więc intensywniejsze mieszanie, tym mniejsza możliwość tworzenia skupień, a tym większa tworzenia pojedynczych, dobrze wykształconych kryształów o mniejszych rozmiarach.

Prócz tego ciągły ruch cieczy zmywa z powierzchni kryształów roztwór zubożały w substancję krystalizującą, zastępując go stale świeżą warstwą, co ułatwia proces prawidłowego narastania kryształów.

Matusiewicz /81,82/ badał również wpływ intensywności oziębiania roztworu na wielkość otrzymywanych kryształów.

W przesyconym roztworze, dzięki ruchowi cieczy, tworzą się trwałe zarodki krystalizacji, które następnie zaczynają rosnąć. Jeżeli jednak przez oziębianie będzie stale wzrastać przesyconie roztworu, wtedy zaistnieje możliwość tworzenia zarodków kosztem wzrostu kryształów i jako efekt krystalizacji powstaje dużo drobnych kryształów.

Mogą jednak, przyjmując teorię adsorpcyjnej warstwy wzrostu kryształu utworzyć się kryształy o większych rozmiarach ale za to bardziej zanieczyszczone.

Ten sposób wzrostu kryształów, który może zachodzić przy szybszym tworzeniu zarodków, nie jest wskazany, gdyż gotowa warstwa nakładana na ścianę kryształu zamyka jednocześnie na tej ścianie część zanieczyszczonego łańcucha macierzystego.

Zwiększenie więc czasu ochładzania roztworu krystalizowanego powoduje zmniejszenie przesyconia tego roztworu a tym samym zwiększa w sposób ciągły możliwość wzrostu kryształów. Proces ten jest zgodny z teorią dyfuzyjną, która tłumaczy jednocześnie wzrastającą czystość otrzymywanych kryształów.

4. W n i o s k i

Na podstawie danych literaturowych odnośnie wpływu różnych parametrów na proces krystalizacji stwierdzono, że:

1. Zwiększenie szybkości mieszania roztworów krystalizowanych prowadzi do systematycznego obniżania zawartości zanieczyszczeń nieizomorficznych w otrzymywanych kryształach.
2. Przy zmianie szybkości oziębienia roztworu krystalizowanego a zachowaniu stałych innych parametrów stwierdzono, że ze zmniejszaniem szybkości krystalizacji systematycznie zmniejsza się ilość zanieczyszczeń nieizomorficznych w otrzymywanych kryształach.
3. W niektórych przypadkach wystarcza do otrzymywania czystego produktu nawet jednorazowa krystalizacja ale przy dobrze dobranych warunkach hydraulicznych.
4. Zwiększanie szybkości mieszania roztworu krystalizowanego prowadzi do zmniejszenia średnich rozmiarów otrzymywanych kryształów.

1. Przynależność metody do stosowanych technik oczyszczania
 substancji

Do analizowania strumienia, badania efektywności i
 czyszczenia oraz wyrobów laboratoryjnych produkcie
 następujące techniki:

- A. spektrograficzną,
- B. spektrofotometryczną,
- C. radiochemiczną,
- D. chromatografię porównawczą stosującą wlepek
 w elektrodę roboczą oraz zgromadzenie katodowe.

A. Spektrograficzna technika analizy

Dla kontroli efektywności oczyszczania otrzymanych
 preparatów substancji strumienia, spektrograficzną, 7700-
 prowadzone badania ilościowe dokonywane w następują-
 cych poniżej podanych warunkach ekspozycji spektrogra-
 ficznych.

Spektrograf - kwarcowy o średniej dyspersji, 1-ty Gali
 2010 24

Wzrost optyczny - trójoczekowe oświetlenie maxeliny
 szerokość szczeliny spektrografa - 0,01 mm

Światło - światło - aktywowany żuk przed zmniejszonym

Katoda - 2.4

Wzrost optyczny - 5 mm

Elektrody - węgiel, sp. ca., produkt 1000 Gliniec.
 Elektroda górna ścięta płasko $r = 5$ mm.
 Elektroda dolna z kształtem o $r = 7$ mm i
 głębokości = 2 mm.

Elektroda robocza - 20 mg

Odstępek między elektrodami - 4 mm

Światło ekspozycji - 45 sek

1. Przyrządy używane do stosowanych technik oczyszczania zanieczyszczeń

Do analizowania surowców, badania efektywności ich oczyszczania oraz czystości końcowych produktów stosowano następujące techniki:

- A. spektrograficzną,
- B. spektrofotometryczną,
- C. radiochemiczną,
- D. chronowoltamperometryczną stosującą wieszającą kroplową elektrodę rtęciową oraz zagęszczanie katodowe.

A. Spektrograficzna technika analizy

Dla kontroli efektywności oczyszczania otrzymywanych preparatów zastosowano technikę spektrograficzną. Przeprowadzane badania ilościowe dokonywano w następujących poniżej podanych warunkach ekspozycji spektrograficznych.

Spektrograf - kwarcowy o średniej dyspersji, f-my Carl Zeiss Q 24

Układ optyczny - trój soczewkowe oświetlenie szczeliny

Szerokość szczeliny spektrografu - 0,01 mm

Źródło wzbudzenia - aktywizowany łuk prądu zmiennego

Natężenie prądu - około 8 A

Wysokość przesłony - 5 mm

Elektrody - węglowe, sp.cz., produkcji POCh Gliwice.

Elektroda górna ścięta płasko $\phi = 5$ mm.

Elektroda dolna z kraterem o $\phi = 3$ mm i głębokości = 2 mm.

Ładunek pojedynczej elektrody - około 50 mg

Odległość między elektrodami - 4 mm

Czas ekspozycji - 45 sek

Płyty spektralne - Spektral Platen, Blau Rapid Agfa
Wolfen

Wywoływacz - kontrastowy hydrochinonowy, czas wywoły-
wania około 30 sek, temperatura 20°C

Utrwalacz - zwykły

Wszystkie rysunki zamieszczonych spektrogramów
wykonano (wyżej podanych warunkach).

B. Spektrofotometryczne metody analizy

Do oznaczania zawartości miedzi w azotanie srebra
czystym stosowano metody spektrofotometryczne. Badania
absorpcji światła barwnych kompleksów miedzi przeprowa-
dzano na uniwersalnym spektrofotometrze VSU 1 firmy
Carl Zeiss, w zakresie widma widzialnego przy zastoso-
waniu szklanego pryzmatu, fotokomórki MQVS i odpowied-
niej szerokości szczeliny /0,02-0,03 mm/.

C. Radiometryczna technika analizy

Do badania efektywności współstrącania jonów miedzi-
owych z chlorkiem srebra stosowano metodę radioche-
miczną. Pomiary radioaktywności próbek prowadzono przy
pomocy licznika scyntylacyjnego /scyntylator NaJ/Tl,
wnękowy, o wymiarach zewnętrznych $h = 2''$ i $\phi = 1\frac{3}{4}''$ /
firmy EKCO współpracującego z automatycznym przelicoz-
nikiem elektronowym.

D. Chronowoltamperometryczna metoda analizy

Do oznaczania zawartości miedzi w azotanie srebra wysokiej czystości stosowano metodę chronowoltamperometryczną stosującą wiszącą, kroplową elektrodę rtęciową oraz zagęszczanie katodowe. Pomiary dokonywano na polarografie rejestrującym OH 101 firmy węgierskiej "radelkis" przy zastosowaniu wiszącej, kroplowej elektrody rtęciowej o powierzchni około 2 mm^2 .

Roztwór wodny azotanu - przygotano wodę podłożną destylowaną gazowym wazelinikiem. Mieszankę przeprowadzono w szklanej kolbie stołkowej a przechowywano w naczyńiu polistylenowym.

Kwasy - azotowy i solny - destylowano z naczyń szklanych do odbieralników również szklanych.

Inne odczynniki - org. d. e. rozpuszczano w wodzie podłożnej destylowanej a nie jednokrotnie, oczyszczano jeszcze przez krystalizację, destylację lub ekstrakcję.

Naczynia - szklane szklane i polistylenowe.

Naczynia szklane były używane do wazelinizacji odczynników z kwasami a polistylenowe do roztworów azotanowych. Po każdorazowej użyciu naczynia szklane były oczyszczane przez gotowanie w nich przez 1/2 godziny odpowiedniego kwasu solstylenowego o stężeniu 1:1 a naczynia polistylenowe przechowywane najpierw w rozcieńczonej wodzie a następnie w czystym roztworze odpowiedniego kwasu.

2. Odczynniki i naczynia stosowane przy otrzymywaniu preparatów srebrnych wysokiej czystości

We wszystkich przypadkach procesu otrzymywania preparatów srebrnych wysokiej czystości, gdzie chodziło o niewprowadzanie zanieczyszczeń do układu, stosowano odczynniki, które otrzymywano niżej podanymi sposobami.

Woda - podwójnie destylowana z aparatu szklanego do odbieralnika polietylenowego i przechowywana również w zbiorniku z polietylenu. Przewodność tak otrzymanej wody wynosiła 2,8-3 μS .

Roztwór wodny amoniaku - nasycono wodę podwójnie destylowaną gazowym amoniakiem. Nasycenie przeprowadzano w szklanej kolbie stożkowej a przechowywano w naczyniu polietylenowym.

Kwasy - azotowy i solny - destylowano z naczyń szklanych do odbieralników również szklanych.

Inne odczynniki - cz.d.a. rozpuszczano w wodzie podwójnie destylowanej a nie jednokrotnie, oczyszczano jeszcze przez krystalizację, destylację lub ekstrakcję.

Naczynia - stosowano szklane i polietylenowe.

Naczynia szklane były używane do wszelkich czynności z kwasami a polietylenowe do roztworów amoniakalnych. Po każdorazowym użyciu naczynia szklane były oczyszczane przez gotowanie w nich przez 1/2 godziny odpowiedniego kwasu redestylowanego o stężeniu 1:1 a naczynia polietylenowe przemywano najpierw rozcieńczonym roztworem amoniaku a następnie rozcieńczonym roztworem odpowiedniego kwasu.

3. Surowce

Srebro jako pierwiastek szlachetny daje się dość łatwo otrzymać w stanie stosunkowo czystym /46/, jednak usuwanie dalszych zanieczyszczeń do ich śladowych zawartości musiało być przeprowadzane różnymi metodami, tak chemicznymi jak i fizykochemicznymi.

W niniejszej pracy postanowiono otrzymać przede wszystkim preparaty srebra zawierające jak najmniejsze ilości miedzi. Takiego wyboru dokonano dlatego, że miedź jako pierwiastek tej samej rodziny co srebro nastęrcza największej trudności przy jej usuwaniu. Badania ilościowe poszły więc w kierunku dobrania odpowiednich sposobów rozdzielania obu składników.

Używano różnego rodzaju surowców. Przy ich wyborze kierowano się również i praktyczną stroną wykorzystania odpadów znajdujących się w każdym laboratorium. Następujące materiały służyły jako surowce wyjściowe do dalszej przeróbki:

- A. zlewki srebrowe,
- B. złom srebrowy,
- C. zużyty utrwalacz,
- D. azotan srebra firmy POCh, czysty.

Dysponując tylu rodzajami surowców, musiano stosować odpowiednie metody do otrzymywania możliwie jednolitego preparatu wyjściowego, z którego można było by już dostawać produkty końcowe wysokiej czystości.

A. Przeróbka zlewek srebrowych

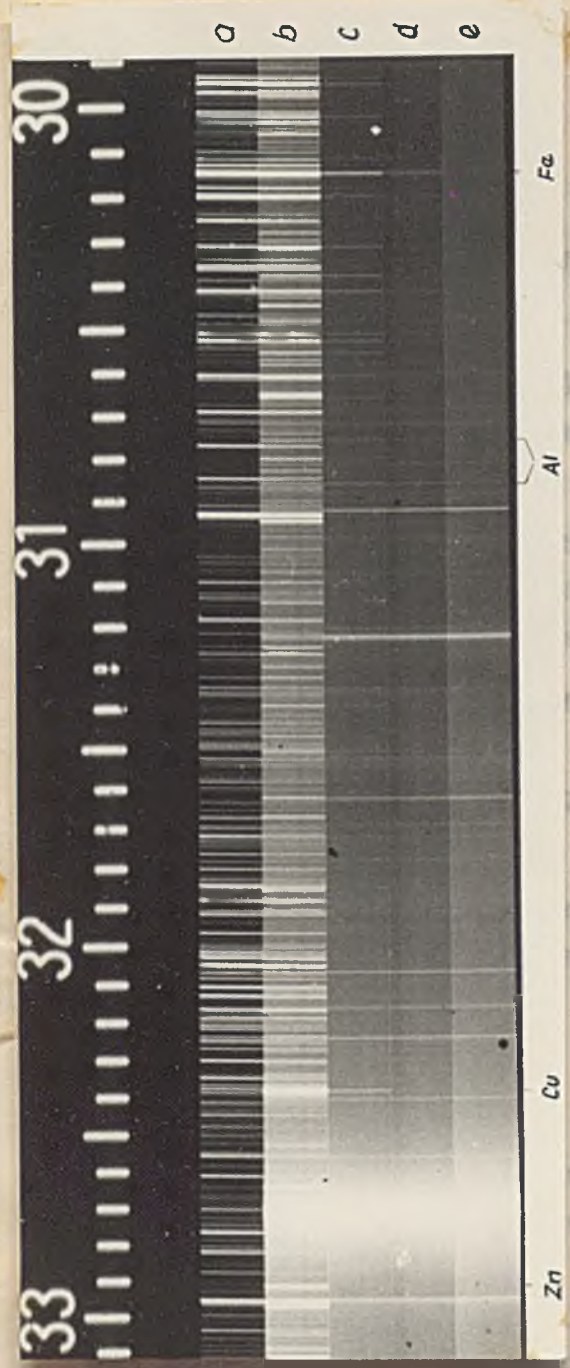
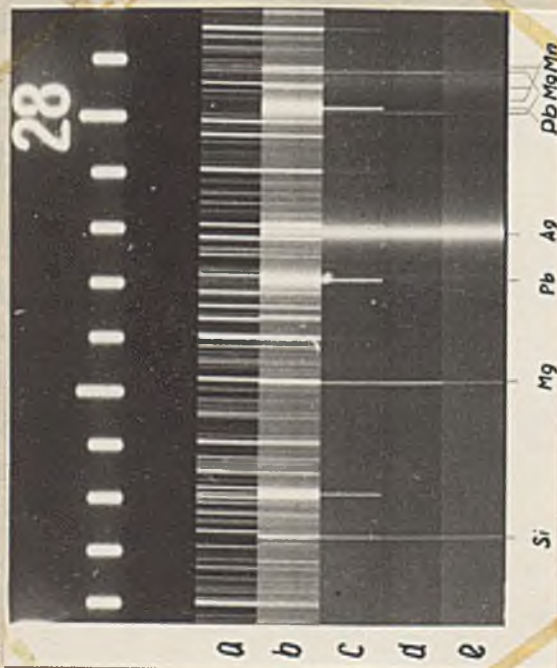
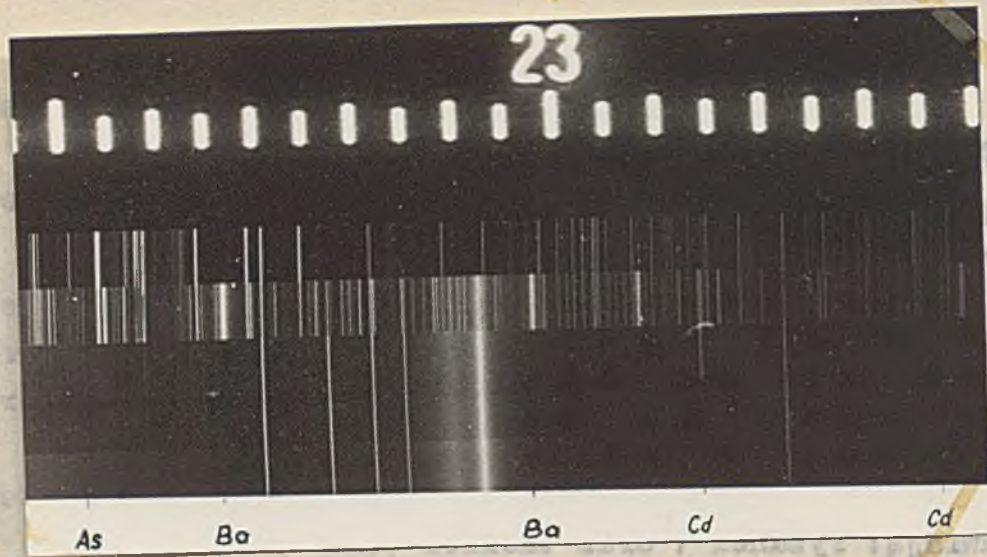
Zlewki srebrowe zadawano stężonym kwasem solnym, osad przemywano przez dekantację 2 n kwasem solnym, ażeby usunąć hydrolizujące związki niektórych pierwiastków, odsączano

na lejku Büchnera i przemywano wodą.

Osad ten zawierający oprócz AgCl prawdopodobnie następujące związki srebra: AgBr , AgI , AgSCN , Ag_2S i $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, był gotowany z wodą królewską celem przeprowadzenia powyższych związków w chlorek srebra.

Tak otrzymany chlorek srebra, po odsączeniu i przemyciu i n kwasem solnym, roztworzano w stężonym roztworze amoniaku, przesączano i z powrotem strącano osad chlorku kwasem azotowym.

Tak i efektywność przeróbki tego typu surowca przedstawiają: rysunek 1 oraz tablica 1.



Rys.1. Fragmenty spektrogramów próbek kolejnych etapów oczyszczania złepek srebrowych. /Opis rysunków na stronie 42/.

Opis rysunku 1

Rysunek przedstawia fragmenty spektrogramów:

- a/ żelaza
- b/ osadu otrzymanego ze zlewek srebrowych laboratoryjnych po zadaniu kwasem solnym, odsączeniu i przemyciu
- c/ chlorku srebra otrzymanego z osadu wymienionego pod b/, gotowanego z wodą królewską, odsączonego i przemytego 1 n kwasem solnym
- d/ chlorku srebra otrzymanego przez rozтворzenie osadu wymienionego pod c/ w stężonym amoniaku, przesączenie roztworu i strącenie chlorku srebra kwasem azotowym
- e/ chlorku srebra otrzymanego przez powtórne rozтворzenie go w stężonym amoniaku i strącenie kwasem azotowym

W tablicy 1 podano zestawienie danych odnośnie efektywności procesu oczyszczania surowca - zlewek srebrowych.

W rubryce czwartej umieszczono wartości procentowej wykrywalności spektrograficznej pierwiastków, podanych przez Kemulę i Hulaniczkiego /83/.

Stwierdzenie braku linii jakiegoś pierwiastka nie wyklucza jego istnienia w badanej substancji. Chcąc się więc przekonać o obecności zanieczyszczeń nie wykrytych spektrograficznie, należy je odpowiednią metodą zagęścić i koncentrat poddać analizie spektralnej.

W tablicy 1 wymieniono jedynie niektóre pierwiastki, będące zanieczyszczeniami badanych substancji.

Z anionów podano tylko arsen i krzem.

Tablica 1. Dane spektrograficzne odnośnie efektywności procesu osadzania słonek srebrnych

Na podstawie danych tablicy 1 stwierdzono, że gotowanie z wodą królewską wystarczyło już do usunięcia zanieczyszczeń do spektrograficznej ich nieobecności, jak to ma miejsce w przypadku As, Ba, Mn, Ni i Sn.

Obecności niektórych pierwiastków na przykład Cd, Co, Cu, Pb i Hg nie stwierdzono spektrograficznie już po jednorazowym rozтворzeniu chlorku srebra w stężonym roztworze amoniaku, odczuczeniu i ponownym strąceniu go kwasem azotowym, gdy tymczasem takie jak Al, Mg i Si pozostały nawet po dwukrotnym strącaniu chlorku srebra z roztworu amoniakalnego.

Woda	2207,918	b, c	0,001
	2298,018	b, c	
Zobalt	2405,720	b, c	$10^{-2} - 10^{-3}$ /94/
	2453,505	b, c	
Kobalt	2505,899	b, c, d, e	0,001
	2514,371	b, c, d, e	
	2516,723	b, c, d, e	
	2519,207	b, c, d, e	
	2523,176	b, c, d, e	
	2525,516	b, c, d, e	
	2527,576	b, c, d, e	
Niob	2710,130	b, c, d, e	0,001
	2810,493	b, c, d, e	
	2822,483	b, c, d, e	
Kobalt	2794,219	b	$10^{-2} - 10^{-3}$ /94/
	2798,271	b	
	2807,084	b	
Woda	3267,340	b, c	0,0001
	3273,362	b	
Woda	3414,765	b	$10^{-2} - 10^{-3}$ /94/
	3422,156	b	
Woda	3802,003	b, c	0,001
	3833,069	b, c	
Woda	3936,319	b, c	0,001
Woda	3930,640	b, c, d	0,001

Tablica 1. Dane spektrograficzne odnośnie efektywności procesu oczyszczania zlewok srebrowych
Spektrograficzna granica wykrywalności niektórych pierwiastków konwencjonalnymi metodami /83/

Pierwiastek	Długość fali λ	Analizowane linie w badanych spektrogramach	Spektrograficzna granica wykrywalności pierwiastka %
Arsen	2349,84	b	0,01
Bar	2304,235 2335,269	b b	0,0001
Cyna	2839,989	b	0,001
Glin	3082,158 3092,713	b,c,d b,c,d,e	0,001
Kadm	2267,47 2288,018	b,c b,c	0,001
Kobalt	3405,120 3453,505	b,c b,c	$10^{-4} - 10^{-3}$ /84/
Krzem	2506,899 2514,331 2516,123 2519,207 2524,118 2528,516 2881,578	b,c,d,e b,c,d,e b,c,d,e b,c,d,e b,c,d,e b,c,d,e b,c,d,e	0,001
Magnez	2795,530 2802,695 2852,129	b,c,d,e b,c,d,e b,o,d,e	0,001
Mangan	2794,817 2798,271 2801,064	b b b	$10^{-3} - 10^{-2}$ /84/
Miedź	3247,540 3273,962	b,c b	0,0001
Nikiel	3414,765 3492,956	b b	$10^{-4} - 10^{-3}$ /84/
Ołów	2802,003 2833,069	b,c b,c	0,001
Rtęć	2536,519	b,c	0,001
Żelazo	3020,640	b,c,d	0,001

a. Wnioski

1. Przez gotowanie zlewek srebrnych z wodą królewską i następne przemycie osadu chlorku srebra kwasem solnym zostaje usunięta znaczna część zanieczyszczających pierwiastków do ich spektrograficznej nieobecności /As, Ba, Mn, Sn i inne/.
2. Roztworzenie chlorku srebra w stężonym roztworze amoniaku i następne strącanie go kwasem azotowym prowadzi do usunięcia niektórych pierwiastków /Cd, Co, Cu, Pb, Hg i innych/ poniżej ich wykrywalności spektralnej.
3. Pierwiastki takie jak Al, Hg i Si pozostają jako zanieczyszczenia chlorku srebra nawet po dwukrotnym strącaniu go z amoniakalnego roztworu.

B. Przeróbka złomu srebrowego

Jako złom srebrowy były używane monety oraz różnego rodzaju stare przedmioty użytkowe.

Monety jako główne zanieczyszczenie posiadają miedź a złom oprócz miedzi zawiera również małe ilości ołowiu, cyny, żelaza i inne.

Ponieważ przy oczyszczaniu poprzedniego surowca stwierdzono, że miedź już po jednorazowym roztworzeniu chlorku srebra w stężonym roztworze amoniaku, przesączeniu i ponownym strąceniu chlorku kwasem azotowym została usunięta do ilości poniżej 0,0001 %, postanowiono więc złom srebrowy również oczyszczać tym postępowaniem.

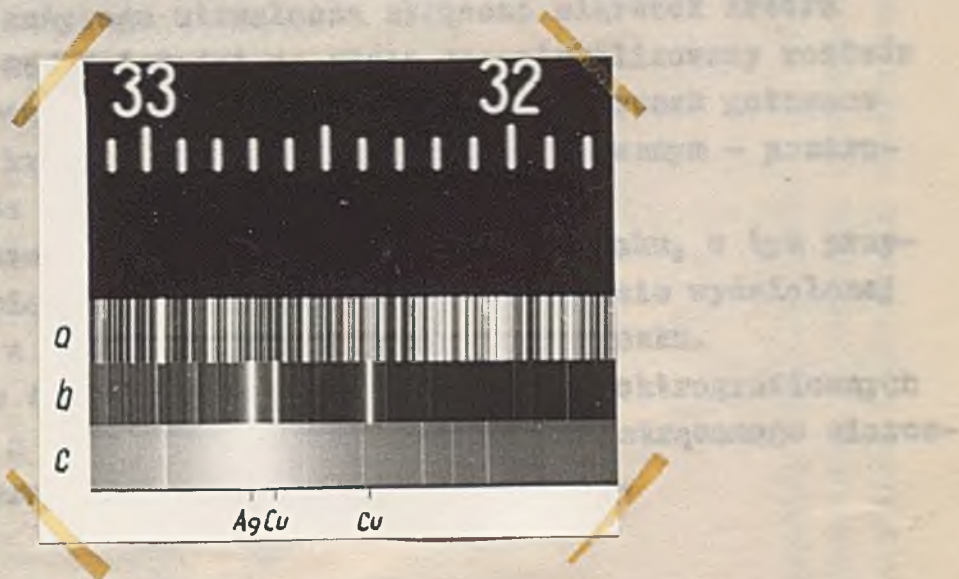
W tym celu po roztworzeniu materiału w małej ilości stężonego kwasu azotowego i wygotowaniu tlenków azotu,

Według wyniku 2 analizy przypuszczam, że otrzymany zółty osadek srebra zawiera mniej niż $1 \cdot 10^{-4}$ % miedzi, ponieważ w jego widmie brak jest obu linii miedzi.

roztwór /zazwyczaj mętny/ rozcieńczano i zadawano stężonym amoniakiem do przeprowadzenia azotanu srebra, miedzi/II/ i innych w ammino-związki. W powstałym osadzie znalazły się połączenia cyny, ołowiu, żelaza i innych. Przesącz zadawano małym nadmiarem kwasu solnego i strącony chlorek srebra przemywano przez dekantację rozcieńczonym kwasem solnym do zaniku reakcji na miedź.

Przy oczyszczaniu złomu srebrowego chodziło głównie o stwierdzenie skuteczności stosowanego postępowania do usuwania dużej ilości miedzi. Rysunek 2 jest ilustracją efektywności usuwania miedzi.

Rysunek 2 przedstawia fragment spektrogramu próbki stopu srebra i otrzymanego chlorku srebra z tego stopu. Podano jedynie wycinek w zakresie długości fali od 3200-3300 Å, w którym znajdują się dwie linie miedzi.



Rys. 2. Fragment spektrogramów:
 a/ żelaza
 b/ stopu srebra
 c/ chlorku srebra

Według rysunku 2 należy przypuszczać, że otrzymywany chlorek srebra zawiera mniej niż $1 \cdot 10^{-4}$ % miedzi, ponieważ w jego widmie brak jest obu linii miedzi.

a. Wnioski

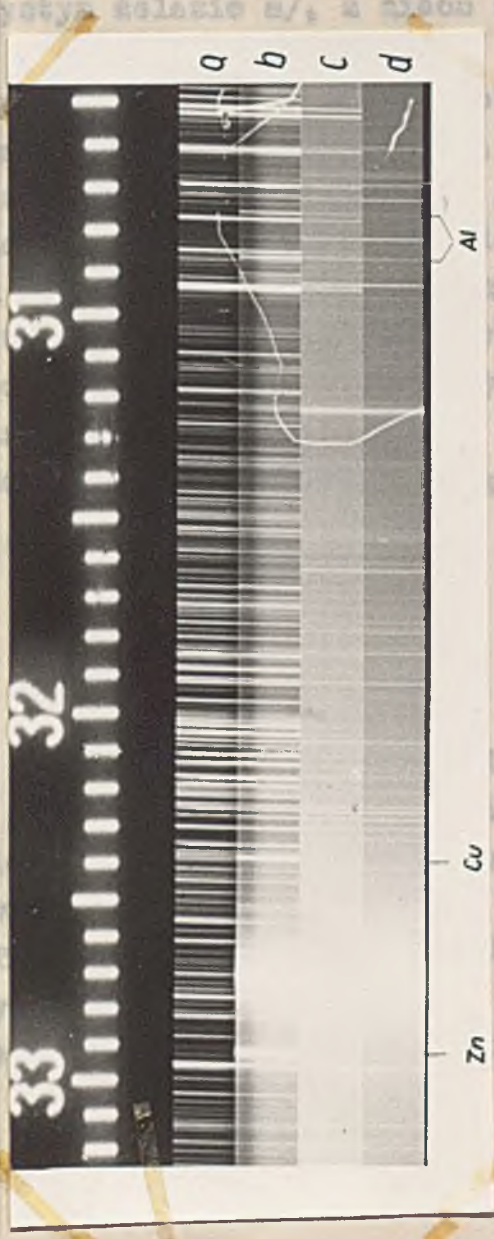
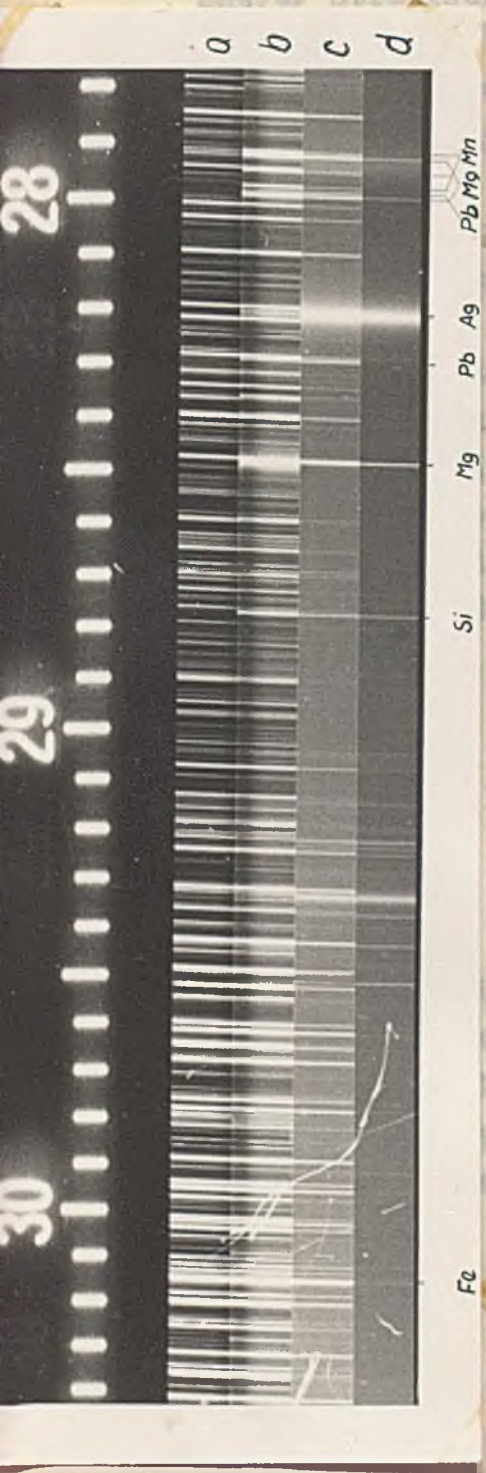
Złom srebrowy najłatwiej oczyszcza się od głównego zanieczyszczenia, jakim jest miedź w następujący sposób. Materiał roztwarza się w stężonym kwasie azotowym, wygotowuje tlenki azotu i rozcieńcza małą ilością wody. Otrzymany roztwór /przeważnie mętny/ zadaje się stężonym amoniakiem do roztworzenia powstającego osadu, sączy i z przesączu strąca się chlorek srebra stężonym kwasem solnym. Osad przemywa się przez dekantację rozcieńczonym kwasem solnym do zaniku reakcji na jony miedziowe.

C. Przeróbka zużytego utrwalacza

Ze zużytego utrwalacza strącano siarczek srebra /46,85,86/ działając na słabo zamoniakalizowany roztwór nadmiarem siarczku amonu. Otrzymany siarczek gotowano z wodą królewską i jak w przypadku pierwszym - przerabiano na chlorek.

Roztworzenie chlorku srebra w amoniaku, w tym przypadku miało jednocześnie na celu usunięcie wydzielonej siarki w czasie reakcji utleniania siarczku.

I w tym przypadku dokonano zdjęć spektrograficznych próbek z kolejnych etapów oczyszczania strąconego siarczku srebra, przedstawionych na rysunku 3.



Rys.3. Fragmenty spektrogramów: a/ żelaza b/ siarczku srebra c/ chlorku srebra otrzymanego z siarczku d/ chlorku srebra po jednokrotnym rozтворzeniu go w amoniaku i strąceniu kwasem azotowym.

Zużyty utrwalacz był zlewany do skorodowanej żelaznej konwi i dlatego z siarczkiem srebra zostało strącone żelazo, którego widmo w próbce b/ jest tej samej intensywności co w czystym żelazie a/, a nieco słabsze w próbce c/.

Wystarczyło jednorazowe roztworzenie chlorku srebra w amoniaku, przesączenie i ponowne strącenie, ażeby usunąć znaczne ilości żelaza, krzemu, magnezu i glinu, a cynę, mangan i ołów do ich spektrograficznej niewykrywalności. Miedź i cynk występujące w dość znacznych ilościach w próbce b/ już w próbce c/ nie były wykrywalne. Gotowanie więc z wodą królewską osadu i następne przemycie go kwasem solnym było wystarczające do usunięcia tych pierwiastków do ich zawartości poniżej granicy wykrywalności.

REDUKCJA CHLORKU SREBRA

a. Wnioski

Przy przeróbce zużytego utrwalacza na chlorek srebra stwierdzono, że najtrudniejszy do usunięcia okazał się glin. Mimo bowiem obecności nawet znacznych ilości żelaza nie następowało współstrącenie glinu, co tłumaczone jest według Troickiego /26/ tym, że wodorotlenek glinu mając większy iloczyn rozpuszczalności $/2 \cdot 10^{-33}/$ aniżeli wodorotlenek żelaza/II/ $/4 \cdot 10^{-38}/$, może współstrącać żelazo.

1. Redukcja chlorku srebra kwasem askorbinowym, chlorkowodoranem hydroksylominy i siarczanem hydroksy...

Chlorki srebra otrzymane z wymienionych substancji były na tyle czyste, że nie było potrzeby odpowiedniej metody redukcji, gdyż przy tej temperaturze nie zachodziły żadne niepożądane reakcje.

Z klarownych mieszanin powstających dotychczas (32, 33, 34, 35-36) nie mogła być użyta żadna, ponieważ we wszystkich wypadkach nie było możliwości ich zmagazynowania w postaci...

Przedmiotem tego rozdziału jest przedstawienie sposobu otrzymywania, chlorkowodoran hydroksylominy i siarczanu hydroksy... do redukcji chlorku srebra.

REDUKCJA CHLORKU SREBRA

Wszystkie substancje użyte do redukcji w niniejszym rozdziale zostały przygotowane w sposób następujący, aby uniknąć wszelkich niepożądanych reakcji. W szczególności w przypadku (35, 36) nie powstają żadne niepożądane produkty i gładko krystaliczny osad.

W tym celu rozważono w następującym przykładzie trzy próbki po 15 g chlorku srebra, przechowywane w naczyniach polietylenowych, rozłożone do około 1 litra i zamknięte odpowiednio ilości reagentów wymienionych w następującym...

W przypadku otrzymywania kwasu askorbinowego redukcja nastąpiła w następujący sposób i uzyskał się czysty osad chlorku srebra.

W tym celu chlorkowodoran hydroksylominy redukującej był najczystszy, ponieważ dzięki doborowi ilości reagentów uniknięto wszelkich niepożądanych reakcji i osad był czysty i gładko krystaliczny.

W tym celu siarczan hydroksy... został przygotowany w sposób następujący, gdyż dzięki doborowi ilości reagentów uniknięto wszelkich niepożądanych reakcji i osad był czysty i gładko krystaliczny.

1. Redukcja chlorku srebra kwasem askorbinowym, chlorowodorkiem hydroksyloaminy i siarczanem hydrazyny

Chlorek srebra otrzymany z wymienionych surowców był na tyle czysty, że należało wybrać odpowiednią metodę redukcji, ażeby przy tej czynności nie zanieczyścić wydzielonego srebra.

Z klasycznych metod stosowanych dotychczas /32,49, 85-88/ nie mogła być użyta żadna, ponieważ we wszystkich wprowadza się nowe zanieczyszczenia do reagującego układu.

Przebadano więc możliwość zastosowania kwasu askorbinowego, chlorowodorku hydroksyloaminy i siarczanu hydrazyny do redukcji chlorku srebra.

Ponieważ związki te są silnymi reduktorami i redukcja w stężonych roztworach przebiega gwałtownie, dlatego próbowano dobrać tak warunki, ażeby reakcja przebiegała powoli, w roztworze jednorodnym /89,90/, co pozwalałoby otrzymać czystszy i grubokrystaliczny osad.

W tym celu roztworzono w roztworze amoniaku trzy próbki po 15 g chlorku srebra, przesączono do naczyń polietylenowych, rozcieńczono do około 1 litra i dodano odpowiednie ilości reduktorów rozpuszczonych w roztworze amoniaku.

W przypadku stosowania kwasu askorbinowego redukcja nastąpiła natychmiast i wydzielili się drobny, szary osad srebra.

Przy użyciu chlorowodorku hydroksyloaminy reakcja była powolniejsza, ponieważ dopiero po chwili roztwór zmętniał, ale po około 3 godzinach cała ilość srebra została strącona w postaci drobnego, szarego osadu.

Reakcja z siarczanem hydrazyny przebiegała najpowolniej, gdyż dopiero po czasie około jednej godziny nastąpiło widoczne zmętnienie roztworu a całkowita redukcja zaszła po 30 godzinach.

Otrzymany osad srebra składał się z grubszych kryształów i był jaśniejszy niż oba poprzednie.

Tablica 2. Wyniki badań efektywności redukcji chlorku srebra przy zastosowaniu kwasu askorbinowego, chlorowodoru hydroksyloaminy i siarczanu hydrazyny jako reduktorów

Reduktor	Efektywność redukcji						
	godz h						
	0	1	3	6	12	24	30
Kwas askorbinowy	Reakcja burzliwa. Zakończona po około 30 min						
Chlorowodorek hydroksyloaminy	Zmętnienie roztworu po około 3-5 min	Reakcja nie zakończona	Reakcja zakończona				
Siarczan hydrazyny	Bez zmian	Zmętnienie roztworu	Redukcja nie zakończona				Redukcja skończona

Jednak ze względu na duże zużycie amoniaku do roztwarzania chlorku srebra poddawanego redukcji, postanowiono o s a d chlorku srebra zadawać porcjami amoniaku i reduktora w miarę potrzeby, aż do skończenia reakcji.

Do tych badań był użyty ten sam chlorek srebra, co i w poprzednich doświadczeniach, amoniak otrzymany przez wysycenie

wody redestylowanej gazowym NH_3 i reduktory cz.d.a.

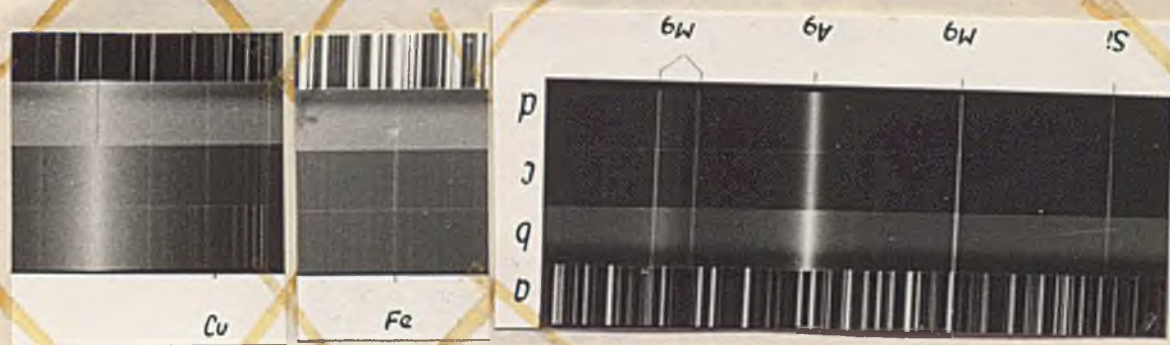
Zredukowane srebro po odmyciu amoniaku gotowano z kwasem solnym redestylowanym 1:1 i przemywano wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Następnie osad przemywano amoniakiem, wodą, alkoholem metylowym i suszono w temperaturze 110° .

Srebro zredukowane kwasem askorbinowym i chlorowodorkiem hydroksyloaminy w czasie gotowania z kwasem solnym zbrylało się i z tego powodu trudno było odmyć je od jonów chlorkowych.

Srebro otrzymane przez redukcję siarczanem hydrazyny nie przejawiało tendencji do zbrylania się.

W obu sposobach redukcji okazało się, że srebro zostało zanieczyszczone jedynie nieco krzemem i magnezem, co widać na rysunku 4.

Rysunek 4 przedstawia fragmenty spektrogramów żelaza, chlorku srebra oraz srebra otrzymanego przez redukcję chlorku srebra siarczanem hydrazyny z roztworu amoniakalnego i osadu w obecności amoniaku.



Rys. 4. Fragmenty spektrogramów:

- a/ żelaza
- b/ chlorku srebra
- c/ srebra otrzymanego przez redukcję kompleksu amminosrebrowego siarczanem hydrazyny
- d/ srebra otrzymanego przez redukcję siarczanem hydrazyny kompleksu amminosrebrowego tworzącego się sukcesywnie z osadu chlorku srebra przez dodawanie roztworu amoniaku

2. Redukcja chlorku srebra nadtlenkiem wodoru

Z przeprowadzonych badań wynikało, że jest obojętne, który z trzech reduktorów zostanie użyty. Wybrano siarczan hydrazyny, ponieważ może być on najłatwiej oczyszczany przez krystalizację i jest z trzech wymienionych reduktorów najtańszy.

W literaturze znana jest redukcja tlenku srebra nadtlenkiem wodoru /45/.

W trakcie badań stwierdzono, że stopnie amoniakalnego osadu srebra też ulegają redukcji stopniami i reaktywnymi roztworami nadtlenku wodoru.

W przeprowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że najkorzystniejszym reduktorem osadu chlorku srebra był siarczan hydrazyny w środowisku amoniakalnym.

W trakcie redukcji /przy usuwaniu nadtlenku wodoru/ w naczyniu z polietylenem przebiegała bardzo powoli, przy czym wydzielające się kryształy przylegały dość mocno do ścianek naczynia, czego nie zauważono w przypadku stosowania naczyń szklanych.

Stwierdzono, że redukcja chlorku srebra stwierdzono, że redukcja jego - również częściowa - zachodziła tylko w obecności fazy stałej.

A. Wnioski

Z przeprowadzonych badań stwierdzono, że nadtlenek wodoru nie nadawał się do redukcji chlorku srebra na wyjątek na bardzo wolny przebieg reakcji i duże zużycie nadtlenku wodoru.

2. Redukcja chlorku srebra nadtlenkiem wodoru

W poszukiwaniu reduktorów do redukcji chlorku srebra zastosowano również nadtlenek wodoru w roztworze amoniakalnym.

W literaturze znana jest redukcja tlenku srebra nadtlenkiem wodoru /45/.

W trakcie badań stwierdzono, że stężone amoniakalne roztwory azotanu srebra też ulegają redukcji stężonymi i rozcieńczonymi roztworami nadtlenku wodoru.

Reakcja była burzliwa i redukcja zachodziła tylko częściowo.

Srebro wydzielało się jako dość duże białe kryształy. Dalsza redukcja /przy uzupełnianiu nadtlenku wodoru/ w naczyniu z polietylenu przebiegała bardzo powoli, przy czym wydzielające się kryształy przylegały dość mocno do ścianek naczynia, czego nie zauważono w przypadku stosowania naczyń szklanych.

Odnosnie chlorku srebra stwierdzono, że redukcja jego - również częściowa - zachodziła tylko w obecności fazy stałej.

A. Wnioski

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że nadtlenek wodoru nie nadawał się do redukcji chlorku srebra ze względu na bardzo wolny przebieg reakcji i duże zużycie nadtlenku wodoru.

Do oczyszczania srebra przeliczono metody wyodrębnienia szkodliwych pierwiastków z nierostów, blachom i wygiętem srebra.

Doświadczenia prowadzono na azotanie srebra - azycym, firmy POK, o przypadkowych zanieczyszczeniach oraz azotanie srebra wysokiej czystości, własnej produkcji, do którego wprowadzano odpowiednio ilości powstających pierwiastków.

7. Wyodrębnienie zanieczyszczeń w azotanie srebra i nierostach srebra

Do tego do **OCZYSZCZANIE AZOTANU SREBRA** firmy POK.

Próbki te były srebry zanieczyszczone Cu, Pb, Fe oraz Co, Ni i Si w ilościach wykrywalnych spektrograficznie. Wyodrębnienie przeprowadzono w 2 a następnie azotanu srebra. Metody wyodrębnienia opisano około 50 srebra w postaci tabelki.

Wyniki tych doświadczeń ilustruje rysunek 3, przedstawiający fragmenty spektrogramów kalaza i preparatów srebra z kolejnymi etapami oczyszczania oraz tabela 3, podająca ogólne intensywności linii spektralnych niektórych pierwiastków zanieczyszczających w azotanie srebra przed i po reakcji z siarkowodorem oraz z kwasem azotowym.

Do oczyszczania azotanu srebra przebadano metody współstrącania zanieczyszczających pierwiastków z siarczkiem, tlenkiem i węglanem srebra.

Doświadczenia prowadzono na azotanie srebra - czystym, firmy POCh, o przypadkowych zanieczyszczeniach oraz azotanie srebra wysokiej czystości, własnej produkcji, do którego wprowadzano odpowiednie ilości pewnych tylko pierwiastków.

1. Współstrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z siarczkiem srebra

Do tego doświadczenia użyto azotanu srebra firmy POCh. Preparaty te były zwykle zanieczyszczone Cu, Pb, Fe oraz Mg, Ca i Si w ilościach wykrywalnych spektrograficznie. Współstrącanie przeprowadzano w 2 n roztworze azotanu srebra. Gazowym siarkowodorem strącano około 5% srebra w postaci siarczku.

Wyniki tych doświadczeń ilustruje rysunek 5, przedstawiający fragmenty spektrogramów żelaza i preparatów srebra w kolejnych stadiach oczyszczania oraz tablica 3, podająca względne intensywności linii spektralnych niektórych pierwiastków zanieczyszczających w azotanie srebra przed i po reakcji z siarkowodorem oraz w siarczku srebra.

Tabela 3. Wyniki analizy spektroskopowej w widzialnym i podczerwym w azotanie srebra

Element	Długość fali λ	Szczegółowa ocena intensywności linii w widmach		
		b	a	d
Magnaz	2795,33	bardzo wyraźnie	wyraźnie widoczna	bardzo wyraźnie
Cu				
Si				
Mg				
Pb				
Ag				
Pb Hg				

Rys.5. Fragmenty spektrogramów:

- a/ żelaza
- b/ azotanu srebra przed siarkowodorowaniem
- c/ siarczku srebra
- d/ azotanu srebra po siarkowodorowaniu

Tablica 3. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń w azotanie srebra

Pierwiastek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności linii w widmach		
		b	c	d
Magnez	2795,33	bardzo wyraźnie widoczna	wyraźnie widoczna	bardzo wyraźnie widoczna
	2802,70	—	—	—
	2852,13	—	—	—
Ołów	2802,00	wyraźnie widoczna	brak	wyraźnie widoczna
	2833,07	—	—	—
Krzem	2881,58	słabo widoczna	wyraźnie widoczna	słabo widoczna
Miedź	3247,54	słabo widoczna	słabo widoczna	słabo widoczna

Omawiając skuteczność metody współstrącania zanieczyszczeń w azotanie srebra przy pomocy siarczku srebra na podstawie rysunku 5 i tablicy 3 stwierdza się, że ołów i miedź, tworzące również trudno rozpuszczalne siarczki różnie zachowywały się.

Ołów w ogóle nie został współstrącony z siarczkiem srebra, gdy tymczasem miedź została częściowo usunięta.

Według Troickiego /26/, jak już wspomniano, kolektorem może być związek o większym iloczynie rozpuszczalności względnie o większej rozpuszczalności.

W tym przypadku porównując rozpuszczalności /35/ tych trzech siarczków:

$$S_{Ag_2S} = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol/l}$$

$$S_{CuS} = 2 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

$$S_{PbS} = 3 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

stwierdza się, że nie tylko ważny jest sam fakt, że rozpuszczalność kolektora jest większa, ale również ważny jest rząd wielkości tej różnicy.

Obecność krzemionki i magnezu w siarczku srebra nie może być tłumaczona zjawiskiem współstrącania.

A. Wnioski

Przeprowadzone badania nad zastosowaniem współstrącania występujących zanieczyszczeń w azotanie srebra z siarczkiem srebra nie dały pozytywnych wyników.

2. Współzatrącanie zanieczyszczeń w azotanie srebra z tlenkiem i węglanem srebra

Do tego celu użyto azotan srebra firmy POCh marki czysty oraz wysokiej czystości, własnej produkcji z dodatkiem wprowadzonych zanieczyszczeń Cu, Fe i Pb w ilości po $1 \cdot 10^{-3}$ % każdego z nich.

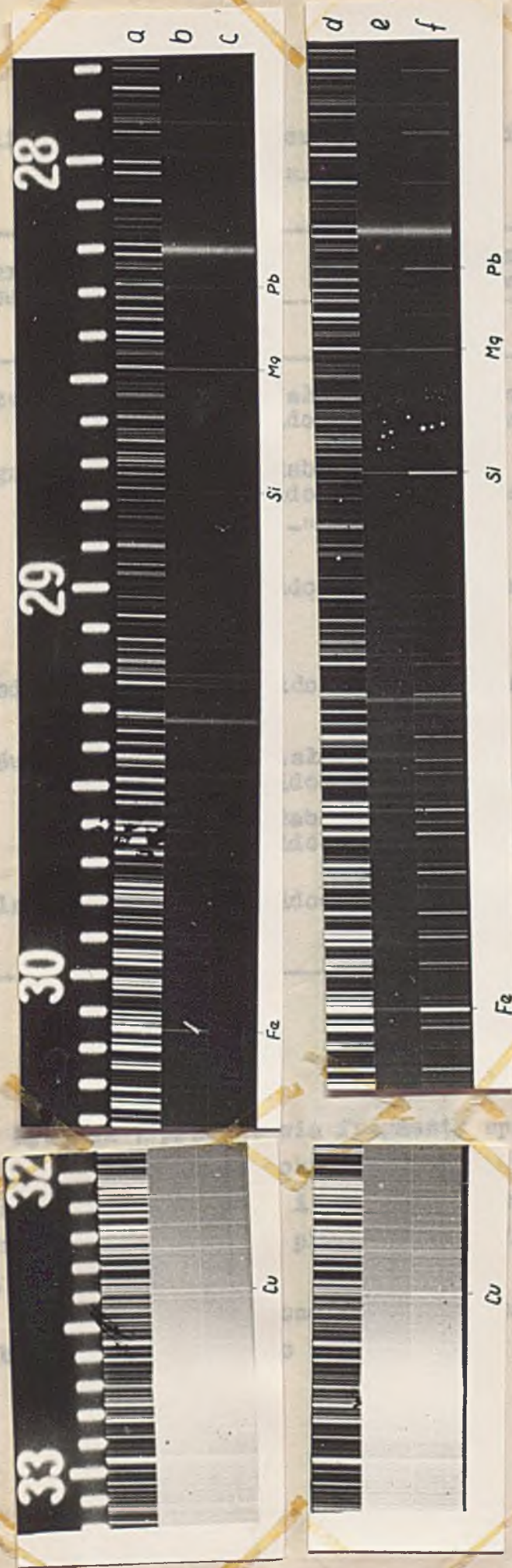
Oprócz tlenku srebra zastosowano również w wymienionym celu węglan srebra, dotychczas nie stosowany, który łatwiej otrzymać w czystszej formie niż tlenek, a który w czasie gotowania przechodzi częściowo w tlenek /91,92/ i dlatego działanie jego powinno być podobne jak tlenku srebra.

Do otrzymania tlenku i węglanu srebra użyto azotan srebra wysokiej czystości, własnej produkcji oraz wodorotlenek sodu i węglan guanidyny cz.d.a.

Zrobiono cały szereg doświadczeń, których wyniki przedstawiono na rysunkach 6,7,8 i 9 i tablicach 4,5, 6 i 7.

Rysunek 6 przedstawia fragmenty spektrogramów a,d/ żelaza, azotanu srebra wysokiej czystości z wprowadzonymi zanieczyszczeniami b/ przed i c/ po oczyszczaniu tlenkiem srebra oraz tlenku srebra e/ przed i f/ po oczyszczaniu nim azotanu srebra.

Oczyszczano rozcieńczony roztwór azotanu srebra w stężeniu około 2 n. '



Rys.6. Fragmenty spektrogramów: a, d/ żelaza b/ azotanu srebra wys.czyst. zanieczyszczonego specjalnie Cu, Fe i Pb c/ azotanu srebra po działaniu tlenkiem srebra e/ tlenek srebra przed działaniem na azotan srebra f/ tlenek srebra po działaniu na azotan srebra.

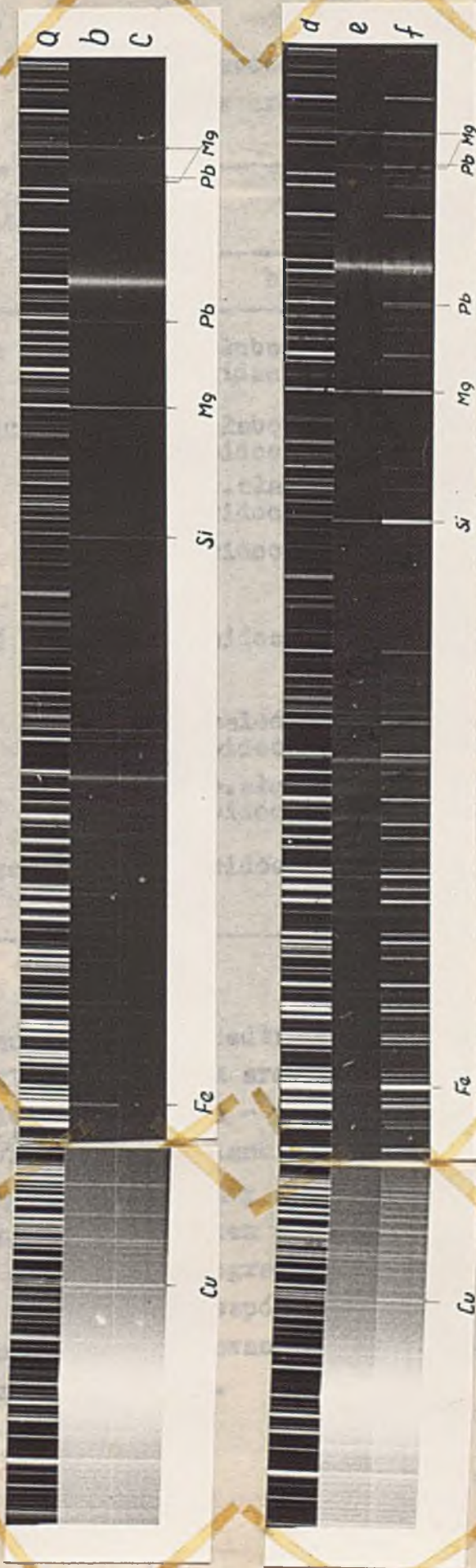
dobrze widoczna	
b. słabo widoczna	
złota widoczna	
słabo widoczna	
dobrze widoczna	
słabo widoczna	
dobrze widoczna	
dobrze widoczna	

Tablica 4. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń w azotanie srebra

Pierwias- tek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności linii w widmach			
		b	c	e	f
Krzem	2881,58	b.słabo widoczna	b.słabo widoczna	widoczna	dobrze widoczna
Magnez	2795,33	słabo widoczna	słabo widoczna	b.słabo widoczna	b.słabo widoczna
	2802,70	---	---	zaled. widoczna	zaled. widoczna
	2852,13	widoczna	widoczna	słabo widoczna	słabo widoczna
Miedź	3247,54	widoczna	widoczna	widoczna	dobrze widoczna
Ołów	2802,00	b.słabo widoczna	zaled. widoczna	zaled. widoczna	słabo widoczna
	2833,07	słabo widoczna	słabo widoczna	b.słabo widoczna	dobrze widoczna
Żelazo	3020,64	widoczna	brak	słabo widoczna	dobrze widoczna

Rysunek 7 przedstawia fragmenty spektrogramów: a, d/ żelaza, azotanu srebra wysokiej czystości z wprowadzonymi zanieczyszczeniami b/ przed i c/ po działaniu węglanem srebra oraz węglanu srebra e/ przed i f/ po działaniu nim na azotan srebra.

Do oczyszczania stosowano rozcieńczony roztwór azotanu srebra o stężeniu około 2 n.



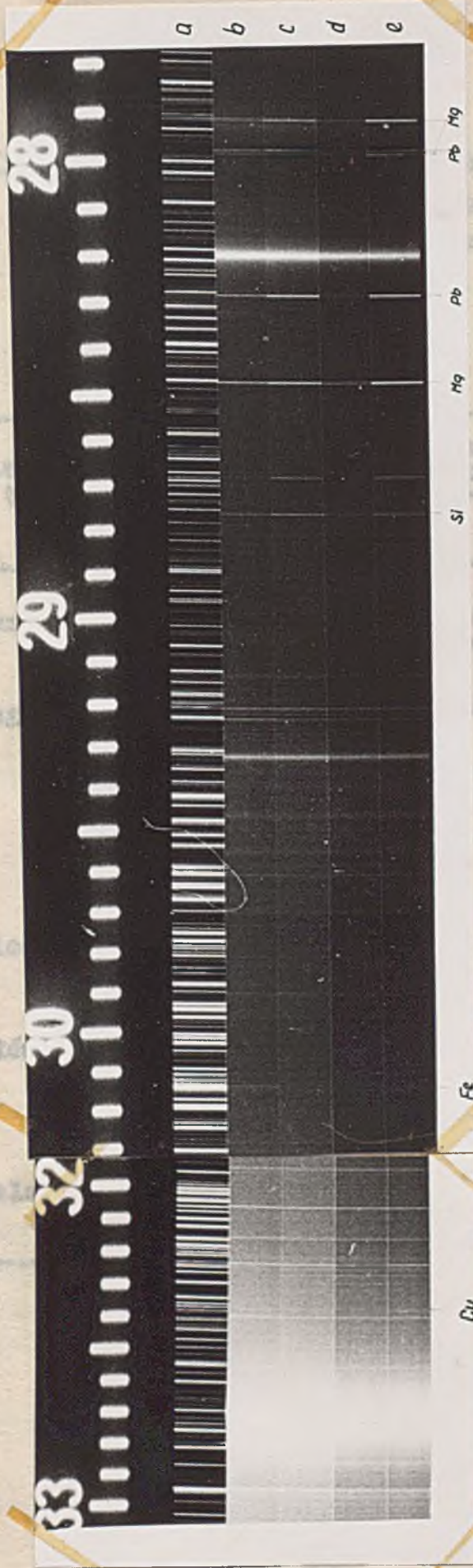
Rys. 7. Fragmenty spektrogramów: a, d/ żelaza b/ azotanu srebra wysokiej czystości z wprowadzonymi zanieczyszczeniami Cu, Fe, Pb c/ azotanu srebra po działaniu węglanu srebra, węglań srebra - e/ przed i f/ po działaniu nim na azotan srebra.

Tablica 5. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń w azotanie srebra, oczyszczanym węglanem srebra

Pierwias- tek	Długość fali \AA	Względna ocena intensywności linii w widmach			
		b	c	e	f
Krzem	2881,58	słabo widoczna	słabo widoczna	widoczna	dobrze widoczna
Magnez	2795,33	słabo widoczna	słabo widoczna	słabo widoczna	widoczna
	2802,70	b. słabo widoczna	zaled. widoczna	b. słabo widoczna	widoczna
	2852,13	widoczna	widoczna	widoczna	dobrze widoczna
Miedź	3247,54	widoczna	widoczna	słabo widoczna	widoczna
Ołów	2802,00	zaled. widoczna	zaled. widoczna	brak	zaled. widoczna
	2833,07	b. słabo widoczna	b. słabo widoczna	brak	słabo widoczna
Żelazo	3020,64	widoczna	brak	zaled. widoczna	dobrze widoczna

Rysunki 8 i 9 przedstawiają fragmenty spektrogramów: a, f/ żelaza i azotanu srebra Cz., firmy POCh, w kolejnym procencie oczyszczania - przy zastosowaniu tlenku srebra /rys. 8/ b, c/ oraz węglanu srebra /rys. 9, spektrogram g, h/. d, i/ są to spektrogramy azotanu srebra po oczyszczeniu tlenkiem względnie węglanem srebra i następnym przekryształizowaniu a e, f/ - spektrogramy ługów pokryształicznych.

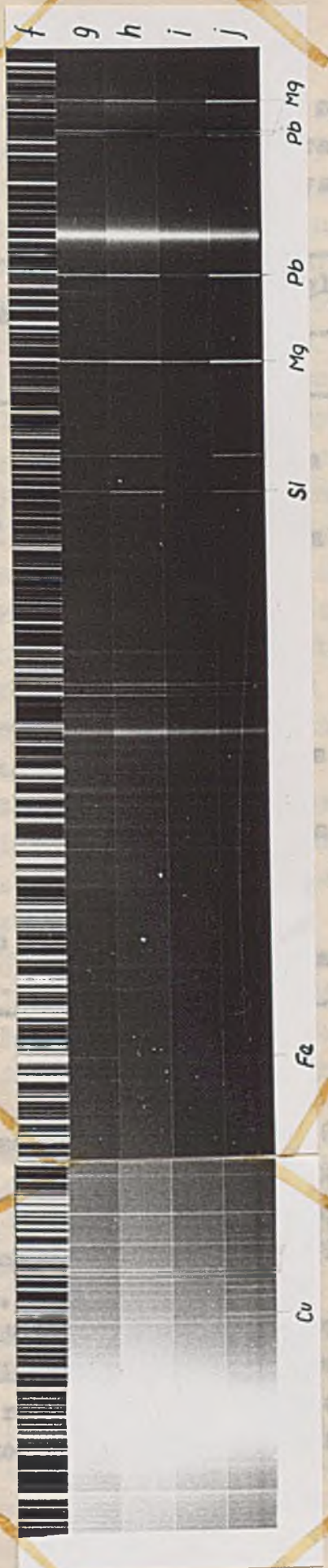
Do oczyszczania współzatrącając z tlenkiem względnie węglanem srebra stosowano stężone roztwory azotanu srebra o stężeniu około 5 n.



Rys. 8. Fragmenty spektrogramów: a/ żelaza b/ azotanu srebra cz. firmy POCh c/ azotanu srebra po oczyszczeniu tlenkiem srebra d/ azotanu srebra przekryształizowanego e/ żelazo pokryształicznego.

Tablica 6. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń w azotanie srebra firmy POCh, oczyszczanym tlenkiem srebra i krystalizacją

Pierwiastek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności linii w widmach			
		b	c	d	e
Krzem	2881,58	b. słabo widoczna	słabo widoczna	zaled. widoczna	słabo widoczna
Magnez	2795,33	słabo widoczna	widoczna	zaled. widoczna	widoczna
	2802,70	słabo widoczna	słabo widoczna	—	słabo widoczna
	2852,13	słabo widoczna	widoczna	—	widoczna
Miedź	3247,54	słabo widoczna	słabo widoczna	zaled. widoczna	słabo widoczna
Ołów	2802,00	słabo widoczna	widoczna	zaled. widoczna	widoczna
	2833,07	—	—	—	—
Żelazo	3020,64	zaled. widoczna	brak	brak	brak



Rys. 9. Fragmenty spektrogramów: f/ żelaza g/ azotanu srebra cz. firmy POCh h/ azotanu srebra oczyszczanego węgla- nym i/ azotanu srebra przekryształizowanego. M zugu pokryształicznego.

	1	2
azotanu srebra cz. firmy POCh	nie widoczna	nie widoczna
azotanu srebra oczyszczanego węgla- nym	nie widoczna	nie widoczna
azotanu srebra przekryształizowanego	nie widoczna	nie widoczna
żelaza	nie widoczna	nie widoczna
zugu pokryształicznego	nie widoczna	nie widoczna

Tablica 7. Wyniki oznaczeń spektrograficznych zanieczyszczeń w azotanie srebra firmy POCh, oczyszczanym węglanem srebra i krystalizacją

Pierwias- tek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności linii w widmach			
		g	h	i	j
Krzem	2881,58	b.słabo widoczna	słabo widoczna	zaled. widoczna	słabo widoczna
Magnez	2795,33	słabo widoczna	widoczna	zaled. widoczna	widoczna
	2802,70	"-	słabo widoczna	"-	"-
	2852,13	"-	widoczna	słabo widoczna	"-
Miedź	3247,54	zaled. widoczna	b.słabo widoczna	brak	widoczna
Ołów	2802,00	słabo widoczna	widoczna	zaled. widoczna	widoczna
	2833,07	"-	"-	"-	"-
Żelazo	3020,64	zaled. widoczna	brak	brak	brak

Z załączonych rysunków 6,7,8 i 9 oraz tablic 4,5,6 i 7 widać, że z rozcieńczonych i stężonych roztworów azotanu srebra mikroilości żelaza są usuwane całkowicie [w ramach wykrywalności spektralnej /93/] tak tlenkiem jak i węglanem srebra.

Ołów i miedź jedynie częściowo zostały usunięte działaniem tlenu i węglanu srebra z roztworów rozcieńczonych.

W roztworach stężonych oddzielanie ołowiu i miedzi przebiegało inaczej. Pod działaniem tlenu i węglanu srebra jak-

gdyby zwiększyła się zawartość miedzi i ołowiu w oczyszczanych preparatach.

Biełousow /31/ również stwierdził, że ze stężonych roztworów azotanu srebra usuwanie żelaza jest mało efektywne. Przypuszcza, że dzieje się to dzięki dużej sile jonowej stężonych roztworów, która wywołuje podwyższenie stężenia jonów Fe^{3+} i w ten sposób przyczynia się do stabilizacji koloidu wodorotlenku żelaza/III/.

Okazuje się, że w przypadku miedzi i ołowiu można przypuścić podobne ich zachowanie się.

Ponieważ trudno otrzymać tlenek srebra odpowiedniej czystości /45/, nie należy go stosować do usuwania zanieczyszczeń z roztworów azotanu srebra.

Przypuszczać więc należy, że w stężonym roztworze azotanu srebra tlenek srebra przechodzi częściowo w stan koloidowy i przy sączeniu nie jest zatrzymywany przez sączek, a tym samym zwiększa zanieczyszczenia oczyszczanego preparatu.

Chyba tylko w ten sposób można by tłumaczyć istnienie intensywniejszych linii miedzi i ołowiu w widmach azotanu srebra oczyszczanego tlenkiem i węglanem srebra w roztworach stężonych.

Na podstawie wymienionych danych stwierdzono, że metoda współstrącania miedzi i ołowiu z tlenkiem srebra dla ich mikroilości nie daje zadowalających wyników.

Jednocześnie spektrogramy azotanu srebra przekryształowanego /rysunek 8,d i rysunek 9, i/ i żugu pokryształicznego /rysunek 8,e i rysunek 9,j/ przemawiają wyraźnie za wyższością metody krystalizacyjnej nad techniką usuwania zanieczyszczeń przez stosowanie tlenku srebra.

A. Wnioski

1. W warunkach stosowanych stwierdzono, że węglan srebra dotychczas nie używany do celów współstrącania zanieczyszczeń w azotanie srebra działa tak samo jak i tlenek srebra.

2. Oczyszczanie roztworu azotanu srebra przez współstrącanie zanieczyszczeń z tlenkiem lub węglanem srebra jest jedynie efektywne dla zanieczyszczeń małymi ilościami żelaza.
3. Dla oczyszczania azotanu srebra od miedzi i ołowiu metoda współstrącania tych jonów z tlenkiem lub węglanem srebra nie daje pozytywnych wyników.
4. Do oczyszczania azotanu srebra od zanieczyszczających go pierwiastków najlepszą okazała się krystalizacja z roztworów wodnych.

3. Oczyszczanie azotanu srebra przez strącanie go stężonym kwasem azotowym

Doświadczenia przeprowadzono na azotanie srebra wysokiej czystości, do którego wprowadzono zanieczyszczenia Cu, Fe i Pb w postaci azotanów, w ilościach po $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Proces strącania azotanu srebra stężonym kwasem azotowym jest bardzo korzystny. Mała rozpuszczalność azotanu srebra w stężonym kwasie azotowym powoduje mniejsze straty podczas krystalizacji, ponieważ w temperaturze 20°C w 100 g stężonego kwasu azotowego rozpuszcza się 0,2 g azotanu srebra a w 100 g mieszaniny $2\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się 3,3 g azotanu srebra /91/.

Wyniki przeprowadzonych badań ilustrują zdjęcia spektrogramów na rysunku 10.



Rys.10. Fragmenty spektrogramów: a/ żelaza b/ azotanu srebra wysokiej czystości z wprowadzonymi zanieczyszczeniami Fe, Cu i Pb w ilości po $1 \cdot 10^{-2}\%$ i strąconego stężonym kwasem azotowym c/ azotanu srebra - żugu pokryształicznego.

Słabo widoczne linie krzemu i magnezu w spektrogramie b/, wyraźnie widoczne w spektrogramie c/, brak linii ołowiu, żelaza i miedzi w spektrogramie b/ oraz wyraźnie widoczne w spektrogramie c/ świadczą o dodatnim efekcie stocowania stężonego kwasu azotowego przy oczyszczaniu azotanu srebra.

A. Wnioski

1. Przebadano i stwierdzono, że oczyszczanie azotanu srebra przez strącanie go z bardzo stężonych roztworów stężonym kwasem azotowym jest również korzystne.
2. Sposobem tym usunąć można zanieczyszczenia miedzią, ołowiem i żelazem do ich spektrograficznej niewykrywalności.
3. Zanieczyszczenia krzemem, magnezem i wapniem można dość znacznie zmniejszyć stosując strącanie azotanu srebra stężonym kwasem azotowym.

4. Oczyszczanie azotanu srebra od glinu jako zanieczyszczenia

Z rysunku ¹/₃ widać, że chlorek srebra otrzymany ze zlewek i zużytego utrwalacza uporczywie zatrzymuje glin, mimo nawet dwukrotnego roztwarzania go w amoniaku i sączeniu przez twardy sączek.

Marczenko i Kasiura /47/ analizując srebro wysokiej czystości, stwierdzili w nim zawartość glinu równą $2,4 \cdot 10^{-3} \%$.

Norma /93/ dla glinu w srebrze spektralnie czystym, używanym do produkcji tranzystorów w fabryce "TEWA", przewiduje maksimum jego zawartości $1 \cdot 10^{-3} \%$, czyli w zakresie granicy wykrywalności spektrograficznej.

Postanowiono przekonać się, czy można zejść poniżej tej wartości, mając do czynienia z niektórymi związkami srebra zanieczyszczonymi glinem.

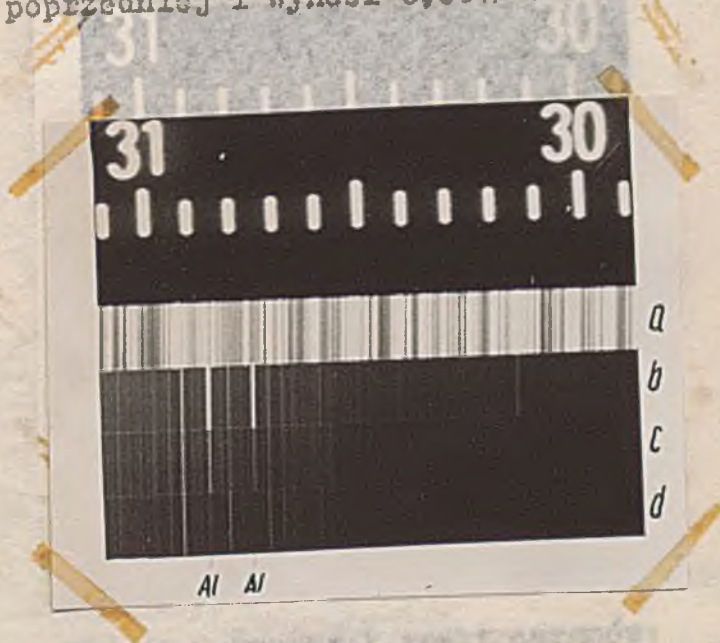
Ponieważ azotanu srebra można otrzymać tak srebro metaliczne jak i wszystkie jego związki, dlatego wybrano azotan do przebadania, czy będzie można z niego usunąć glin do zawartości poniżej $1 \cdot 10^{-3} \%$.

W tym celu sporządzono roztwór azotanu srebra z zawartością 0,01% glinu, który poddano różnym sposobom oczyszczania.

W przypadku pierwszym oczyszczano część wymienionego roztworu przez współstrącanie glinu z tlenkiem srebra i następną krystalizację.

W przypadku drugim stosowano dwukrotne strącanie /wysalanie/ azotanu srebra stężonym kwasem azotowym. Jako trzeci sposób zastosowano strącanie chlorku srebra kwasem solnym i następną redukcję do metalicznego srebra. Skuteczność tych czynności oczyszczających przedstawiają rysunki 11, 12 i 13, ilustrując wymienione przypadki.

Do stwierdzenia racjonalności zastosowanych metod oczyszczania przyjęto parę linii glinu: 3082,155 Å i 3092,713 Å. Czekałość dla linii 3092,713 Å jest większa niż dla poprzedniej i wynosi 6,001% zawartości glinu /95/.



Rys. 11. Fragment spektrogramów:
 a/ żelaza
 b/ azotanu srebra zanieczyszczonego
 0,01% glinu
 c/ azotanu srebra oczyszczanego
 tlenkiem srebra
 d/ azotanu srebra przekryształizowanego

Jak widać z rysunku 11 w spektrogramie c/ obie linie glinu są znacznie słabsze niż w spektrogramie b/, ale istnienie ich świadczy o tym, że metoda oczyszczania współstrącaniem z tlenkiem srebra przy tej ilości glinu jest mało skuteczna.

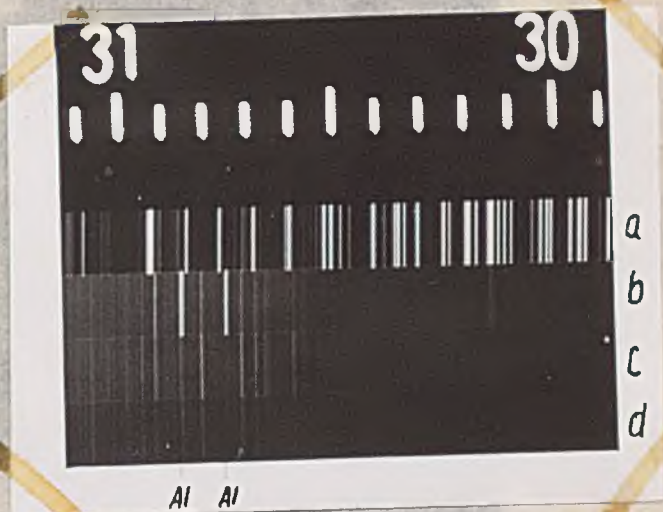
Brak obu linii w spektrogramie d/ wykazuje wyższość procesu krystalizacji nad współstrącaniem.



Rys.12. Fragment spektrogramów:

- a/ żelaza
- b/ azotanu srebra zanieczyszczonego
0,01% glinu
- c/ i d/ azotanu srebra dwukrotnie
strącanego stężonym kwasem
azotowym

Brak obu linii glinu już w spektrogramie c/ dowodzi, że jednokrotne strącenie azotanu srebra stężonym kwasem azotowym jest wystarczające do usunięcia tego pierwiastka poniżej granicy wykrywalności.

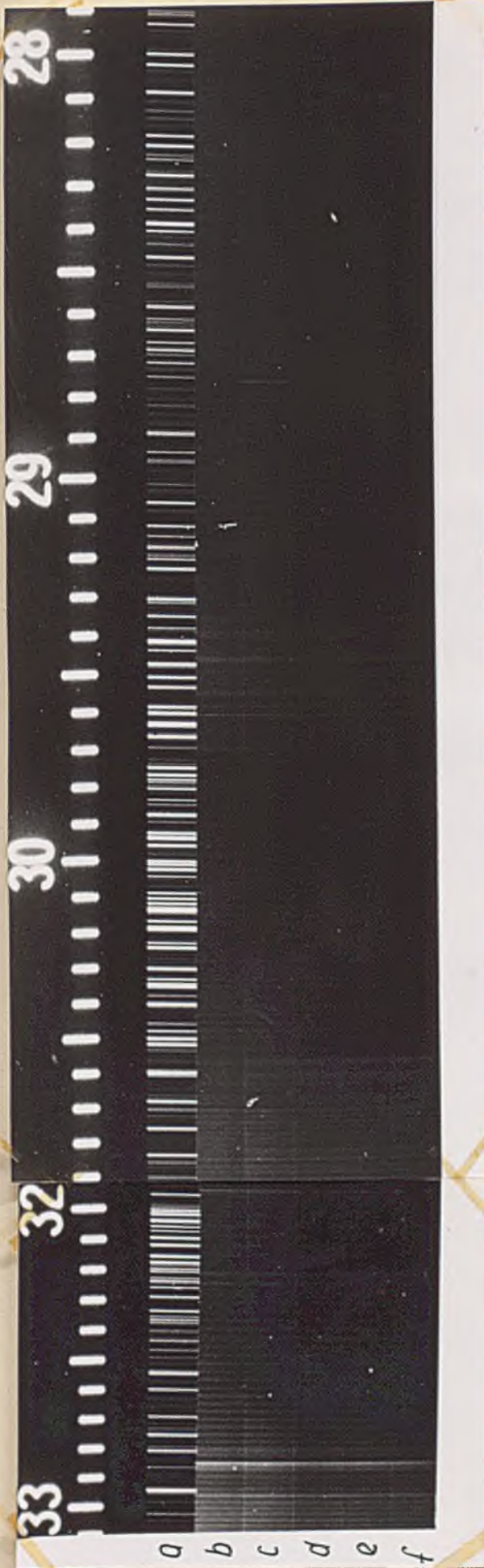


Rys.13. Fragment spektrogramów:

- a/ żelaza
- b/ azotanu srebra zanieczyszczonego
0,01% glinu
- c/ chlorku srebra strąconego kwasem
solnym
- d/ srebra otrzymanego przez redukcję
chlorku srebra c/

Jak widać z rysunku 13, chlorek srebra strącony z roztworu azotanu srebra zanieczyszczonego glinem nie współstrąca wykrywalnych spektrograficznie ilości tej domieszki, co stwierdza się brakiem linii glinu w widmie c/.

* W tych trzech przypadkach obserwuje się usuwanie glinu do zawartości poniżej 0,001%.



Rys. 14. Fragmenty spektrogramów:
 a/ żelaza
 b,c/ chlorku amonu sp.cz.
 d,e/ azotanu amonu sp.cz.
 f/ elektrod węglowych

...zysane, że w używanych
 ...węglowych sp.
 ...nie chlorku i azo-
 ...nie wpływały na
 ...
 ...porównywania spektro-

Na podstawie rysunku 14 stwierdzono, że w używanych do analiz spektrograficznych elektrodach węglowych sp. cz. firmy POCh przy wzbudzaniu na nich chlorku i azotanu amonu sp. cz. wymienione aniony nie wpływały na powstanie nowych linii w spektrogramach.

To stwierdzenie dało możliwość porównywania spektrogramów b/ i c/ na rysunku 13.

A. Wnioski

Azotan srebra można oczyszczać nawet od dość znacznych ilości glinu / 10^{-2} %/ przez:

1. krystalizację azotanu srebra z roztworów wodnych,
2. strącanie azotanu srebra stężonym kwasem azotowym,
3. strącanie chlorku srebra z azotanu stężonym kwasem solnym,

do preparatów o czystości spektrograficznej.

Wyjściowym produktem do dalszej przeróbki był azotan srebra otrzymany przez roztworzenie srebra otrzymanego z chlorku srebra w roztworzonego kwasie azotowym i azotan srebra firmy POCH, czysty.

Oba te preparaty różniły się czystością. Azotan srebra z firmy POCH zawierał przeważnie więcej zanieczyszczeń, szczególnie ciał stałych w otrzymanym azotanie srebra ze srebra redukowanego była obecna również duża ilość jonów chlorkowych, która była usuwana całkowicie przy pierwszej krystalizacji.

OCZYSZCZANIE AZOTANU SREBRA METODĄ KRYSTALIZACJI

Z ROZTWORÓW WODNYCH

$AgNO_3 - Fe/NO_3/2$, $AgNO_3 - Fe/NO_3/3$. Dlatego przy takich tych ilościach nie będą tworzyły się kryształy nieczyste, lecz jedynie będą one mogły być okładowane razem z innymi materiami w miejscach krystalizacji się powstających kryształów.

Im więc doskonalsze będą kryształy i im mniej powstanie się jonów skupień, tym większe ilości czystego produktu będą otrzymywane, a tym samym produkt będzie czystszy.

1. Krystalizacja azotanu srebra z roztworów wodnych przy nastawieniu mieszania

Stojące mieszanki podczas krystalizacji utracą swoje kryształy regularnie wykształcone z co na tym polega, również wydajność.

Przy wypróbowaniu różnego rodzaju mieszadeł stwierdzono, że najlepsze usługi oddawało mieszadło elektromagnetyczne w obudowie polistylenowej. Ze względu na

Wyjściowym produktem do dalszej przeróbki był azotan srebra otrzymywany przez roztwarzanie srebra otrzymywanego z chlorku srebra w redestylowanym kwasie azotowym i azotan srebra firmy POCh, czysty.

Oba te preparaty różniły się czystością. Azotan srebra z firmy POCh zawierał przeważnie więcej zanieczyszczeń, szczególnie ołowiu a w otrzymanym azotanie srebra ze srebra zredukowanego była obecna również mała ilość jonów chlorkowych, która była usuwana całkowicie przy pierwszej krystalizacji.

Zanieczyszczenia te, to głównie krzem, magnez, wapń, miedź, żelazo, glin i ołów.

Ponieważ domieszki te można zaliczyć do związków izomorficznych drugiego stopnia, $AgNO_3 - Cu/NO_3/2$,

$AgNO_3 - Pb/NO_3/2$, $AgNO_3 - Fe/NO_3/3$, dlatego przy małych ich ilościach nie będą tworzyły się kryształy mieszane, lecz jedynie będą one mogły być okludowane razem z ługiem macierzystym w miejscach zrastania się pojedynczych kryształów.

Im więc doskonalsze będą kryształy i im mniej tworzyć się będzie skupień, tym mniejsze ilości ługu pokryształicznego będą zatrzymywane, a tym samym produkt będzie czystszy.

1. Krystalizacja azotanu srebra z roztworów wodnych przy zastosowaniu mieszania

Stosując mieszanie podczas krystalizacji otrzymuje się kryształy regularnie wykształcone a co za tym idzie, również czystsze.

Przy wypróbowywaniu różnego rodzaju mieszadek stwierdzono, że najlepsze usługi oddawało mieszadło elektromagnetyczne w obudowie polietylenowej. Ze względu na

na gęstniejącą masę w trakcie krystalizacji można było stosować mieszanie przy mniejszej ilości obrotów /stosowano elektromagnetyczne mieszadko firmy P.Geyer - Ilmenau/Thüringen /.

Wypróbowano wpływ szybkości mieszania na efektywność krystalizacji.

Do 6 zlewek o pojemności 100 ml odważano po około 160 g azotanu srebra wysokiej czystości /równoważna ilość około 100 g srebra/, do każdej dodawano po 100 g Cu/10 ml roztworu, 20 ml wody redestylowanej, ogrzewano do całkowitego rozpuszczenia soli tj. do temperatury około 80°C, wstawiano zlewkę do wojskowego pierścienia i po wprowadzeniu mieszadka puszczano je w ruch.

Po około 5 minutach następowało zmętnienie roztworu.

Przy temperaturze otoczenia 18°C dla opisanych warunków, temperatura masy w zlewce po mieszaniu przez około 1 godzinę opadała do około 20°C. Wtedy zdejmowano wojskowy pierścień i zawartość zlewki mieszano jeszcze przez pół godziny.

Wydzielone kryształki sączone przez lejek z dnem porowatym, przemywano małą ilością wody redestylowanej, ochłodzonej do temperatury 5°C, następnie małą ilością metanolu redestylowanego i suszono w temperaturze około 50°C.

Wydajność otrzymywanego preparatu osiągnięta w takich warunkach wynosiła około 45%.

Do zlewek zawierających korkiem gumowy, owinięto folią polietylenową, wstawiono do pierścienia wojskowego i poddawano wstrząsaniu.

Po około 5 minutach wstrząsania roztwór opadł.

2. Zastosowanie wstrząsania jako sposobu mieszania przy krystalizacji azotanu srebra z roztworów wodnych. *Jeżeli przez 15 minut.*

Wydzielone kryształy odznaczano na lejkach z dnem poro. Ponieważ przy zastosowaniu mieszadła elektromagnetycznego można było krystalizować jedynie niewielkie ilości azotanu srebra - najwyżej 160 g, dlatego do krystalizacji większych ilości substancji postanowiono wypróbować wstrząsanie.

Do tego celu użyto wstrząsarki firmy - Spółdzielnia Pracy - Mechanika precyzyjna - Warszawa.

Przy wstępnych badaniach stwierdzono, że jedynie najniższa ilość wstrząsów uzyskana na wymienionej wstrząsarce nadawała się do dość równomiernego mieszania roztworu krystalizowanego. Przy szybszym wstrząsaniu, kryształy razem z roztworem zostawały wyrzucane na górną ściankę kolby, gdzie pozostawały dość długo, zanim zsunęły się z powrotem na dno. Ponieważ i przy tym sposobie krystalizacji dolna część kolby była okryta pierścieniem wojłokowym, dlatego proces ten nie był równomierny.

Dla mieszania przez wstrząsanie wykonano następujące doświadczenie.

Do kolby stożkowej o pojemności 2 litrów odważano 316 g azotanu srebra wysokiej czystości /ilość równoważna 200 g srebra/, dodawano 200 γ Cu/20 ml roztworu, 40 ml wody redestylowanej i ogrzewano do rozpuszczenia kryształów.

Kolbę zamknięto korkiem gumowym, owinięto folią polietylenową, wstawiono do pierścienia wojłokowego i poddawano wstrząsaniu.

Po około 5 minutach wstrząsania roztwór mętniał.

Krytalizację przy wstrząsaniu prowadzono 1 i 1/2 godziny, następnie zdjęto pierścień wołkowy i ruch kontynuowano jeszcze przez 15 minut.

Wydzielone kryształy odsączano na lejku z dnem porowatym, przemywano małą ilością wody redestylowanej oziębionej do temperatury 5°C, następnie małą ilością metanolu redestylowanego i suszono w temperaturze około 50°C.

OSZACOWANIE WIELKOŚCI ILOŚCI JODU WIECZY/II/

OBOK BARWNO CIEMNO BRĄZOWY JODU BRĄZOWY

7. Literatura przegląd spektrofotometrycznych metod oznaczenia małych ilości jonów miedzi/II/ obok jonów srebra

Pierwszym zadaniem w zagadnieniu oznaczania srebra wysokiej czystości jest możliwość kontroli procesu otrzymania takiego preparatu.

Zoniarstwo poszukiwań otrzymania preparatu srebra z jak najniższą zawartością miedzi, dlatego ważnym problemem było zastosowanie się i nastawienie kłóćć z używanymi metodami oznaczenia jej śladowych ilości. Należało to być jednocześnie metodą bezpośrednią i szybką.

**OZNACZANIE MAŁYCH ILOŚCI JONÓW MIEDZI/II/
OBOK BARDZO DUŻEGO NADMIARU JONÓW SREBRA**

W celu oznaczenia małych ilości jonów miedzi/II/ obok bardzo dużego nadmiaru jonów srebra w sposób bezpośredni, stosowanego do analizy srebra wysokiej czystości.

Postanowiono więc zainteresować się odczynnikami stosowanymi do spektrofotometrycznego oznaczenia miedzi przedkwalifikacji w Polsce, a więc łatwo dostępnymi. W ramach wchodzili więc takie odczynniki jak:

1. Dinitroglukopiridylkarbonian sodu /DNTP-Na/
2. Dinitroglukopiridylkarbonian /DNTP/
3. 2,2'-Bis(4-azobenzonil) /BAZ/
4. 1-2-pirydynonol-2-azobenzonil /PAZ/.

Do zbadania się w zagadnieniu literatury odnośnie wymienionych odczynników, stwierdzono, że:

1. Dinitroglukopiridylkarbonian sodu, jeden z najpopularniejszych odczynników na jony dwuwartościowej miedzi, tworzy jednocząsteczkowe kompleksy z jonami srebra tworząc kompleksy 1:1 z jonami miedzi, o identycznym budownictwie łącznie z jonami miedzi, o słabszym budownictwie łącznie z jonami miedzi, bezpośrednie więc oznaczenie tego odczynnika wskazuje się niemożliwe /96-101/.

1. Literaturowy przegląd spektrofotometrycznych metod oznaczania małych ilości jonów miedzi/II/ obok jonów srebra

Pierwszym zadaniem w zagadnieniu otrzymywania srebra wysokiej czystości jest możliwość kontroli procesu otrzymywania takiego preparatu.

Ponieważ postanowiono otrzymać preparaty srebra z jak najmniejszą zawartością miedzi, dlatego ważnym problemem było zaznajomienie się i zastosowanie którejś z używanych metod oznaczania jej śladowych ilości. Musiała to być jednocześnie metoda bezpośrednio i szybka, przydatna do kontroli przebiegu procesu. Warunki te mogła spełnić metoda fotometryczna.

W literaturze nie spotkano się z opisem takiego oznaczania bezpośredniego, stosowanego do analiz srebra wysokiej czystości.

Postanowiono więc zainteresować się odczynnikami stosowanymi do spektrofotometrycznego oznaczania miedzi produkowanymi w Polsce, a więc łatwo dostępnymi.

W rachubę wchodziły więc takie odczynniki jak:

1. Dwuetyldwułtiokarbaminian sodu /DDTK-Na/
2. Dwufenylołtiokarbazon /ditizon/
3. 2,2'-dwuchinolil
4. 1-/2-pirydynoazo/-2-naftol /PAN/.

Po zaznajomieniu się ze szczegółową literaturą odnośnie wymienionych odczynników, stwierdzono, że:

1. Dwuetyldwułtiokarbaminian sodu, jeden z najczulszych odczynników na jony dwuwartościowej miedzi, tworzy jednocześnie z jonami srebra trwalszy kompleks aniżeli z jonami miedzi, o identycznym zabarwieniu lecz o słabszej intensywności. Bezpośrednie więc zastosowanie tego odczynnika okazało się niemożliwe /96-101/.

2. Ditizon jest również jednym z najczulszych odczynników na miedź. Jest dogodny w użyciu ze względu na kwaśne środowisko, w którym następuje ekstrakcja. Jednak i on nie nadaje się do bezpośredniego zastosowania do oddzielania i oznaczania mikroilości miedzi wobec dużych ilości srebra, ponieważ jednocześnie oba kationy w jednakowych warunkach są ekstrahowane /99, 102-104/.
3. 2,2'-dwuchinolil - specyficzny i bardzo czuły odczynnik na miedź jednowartościową musiał być również pominięty w bezpośrednim oznaczaniu miedzi w preparatach srebra, ze względu na konieczność redukcji miedzi dwuwartościowej do jednowartościowej chlorowodor-kiem hydroksyloaminy /105-107/, który najpierw redukuje jony srebra do metalu.
4. 1-2-pirydynoazo/-2-naftol stosowany jako wskaźnik do kompleksometrycznego oznaczania metali ciężkich, został również użyty do spektrofotometrycznego oznaczania kilku metali, między innymi i miedzi dwuwartościowej /108-113/. I tak kompleks miedzi z PAN można ekstrahować z kwaśnego roztworu /pH 3-4/ alkoholem izoamylowym /108/ a z alkalicznego /pH 8-10/ chloroformem /112/. Jednak żadna z tych metod nie nadaje się do bezpośredniego oznaczania miedzi w związkach srebra, gdyż ustalenie pH około 3, przy zastosowaniu używanego do tego celu octanu sodu lub amonu jest niemożliwe, ponieważ strąca się w tych warunkach octan srebra. Ekstrakcja z alkalicznego roztworu nie udaje się, następuje bowiem redukcja srebra.

2. Zastosowanie techniki radiochemicznej do oznaczania wielkości współstrącania jonów miedzi/II/ z chlorkiem srebra

Ponieważ niemożliwe jest bezpośrednio oznaczanie małych ilości jonów miedzi/II/ wobec dużych ilości jonów srebra, nastąpiła konieczność zastosowania metod pośrednich.

Przy czynnościach związanych z oczyszczaniem preparatów srebrnych stwierdzono, że strącony chlorek srebra nie współstrącał jonów miedzi /analiza spektrograficzna/.

Obserwacje zostały poparte danymi literaturowymi /47,100,114/.

Kemula /44/ jednak stwierdził, że jony miedzi/II/ są okładowane przez chlorek srebra strącony z roztworu azotanu srebra i dlatego stosował jonity do oddzielania małych ilości jonów miedzi/II/ od jonów srebra.

Ażeby więc wyjaśnić niezgodność poglądów Kemuli /44/ i innych autorów /47,100-114/, postanowiono zagadnienie to zbadać stosując metodę radiochemiczną.

Do zastosowania tej metody przyczyniło się również stanowisko Marczenki /47/, który zaznacza, że przed strąceniem chlorku srebra z amoniakalnego roztworu azotanu srebra należy najpierw do roztworu dodać stężonego kwasu azotowego a następnie strącić chlorek srebra stężonym kwasem solnym.

Postanowiono więc sprawdzić również, czy środowisko z jakiego strąca się chlorek srebra, ma wpływ na okłuzję jonów miedzi.

Do analizy radiochemicznej użyto azotanu srebra, w którym nie stwierdzono obecności miedzi ani spektrograficznie ani spektrofotometrycznie /metodą pośrednią/.

Badania prowadzono przy pomocy izotopu promieniotwórczego Cu^{64} , otrzymanego przez aktywowanie spektralnie czystej miedzi firmy Johnson Matthey.

A. Wykonanie doświadczeń

Do kolbki miarowej o pojemności 100 ml wprowadzano roztwór azotanu srebra o zawartości srebra około 5 g. Następnie dodawano roztworu miedzi, w przeliczeniu na miedź - 2γ , 10γ i 100γ . Następnie strącano chlorek srebra 1 n kwasem solnym w przypadku roztworu słabo kwaśnego lub kwasem solnym stężonym z roztworu amoniakalnego.

Objętość była doprowadzana do 100 ml z uwzględnieniem objętości osadu chlorku srebra.

Pomiary aktywności roztworów z nad osadów chlorku srebra były badane po 0,5, 3, 6 i 12 godzinach od strącenia osadu.

Wyniki tych pomiarów zebrano w tablicach 8 i 9.

Tablice podają zestawienie wyników pomiarów przy stałych wartościach srebra około 5 g i objętości ogólnej 100 ml.

Do pomiarów względnej radioaktywności pobierano 5 ml roztworu z nad chlorku srebra przy zawartościach 2 i 10γ miedzi i 1 ml przy zawartości 100γ miedzi.

Wielkość A występująca w tablicach jest to stosunek średniej wartości względnej radioaktywności roztworów do względnej radioaktywności wzorca, co jest jednocześnie wskaźnikiem wielkości adsorpcji jonów miedzi na osadzie chlorku srebra.

W tablicy 8 są zestawione wyniki badań roztworów próbek, w których chlorek srebra był strącany z roztworów słabo kwaśnych a w tablicy 9 z roztworów amoniakalnych.

10	0,995	0,995	0,995
3	100	0,973	0,973

Na podstawie wyników zebranych w tablicy 8 i 9 można stwierdzić, że współstrącanie jonów miedzi/II/ z chlorkiem srebra prawie nie zachodzi, ponieważ odchylenia wartości A w granicach od +2,5 do -3,8 % wskazują raczej na błąd pomiaru, który w tej metodzie jednej z najczulszych okazuje się jednocześnie bardzo mały.

Tablica 8.

Zestawienie średnich wyników badań radioaktywności roztworów z nad osadu chlorku srebra strącanego z roztworów słabo kwaśnych zawierających jony izotopu Cu^{64} .

L.p.	Cu^{64} γ	A h			
		0,5	3	6	12
1	2	0,988	1,018	1,016	1,025
2	10	0,962	0,978	0,993	0,992
3	100	0,980	0,992	0,992	0,988

Tablica 9.

Zestawienie średnich wyników badań radioaktywności roztworów z nad osadu chlorku srebra strącanego z roztworów amoniakalnych zawierających jony izotopu Cu^{64} .

L.p.	Cu^{64} γ	A h			
		0,5	3	6	12
1	2	1,000	0,996	0,990	0,994
2	10	0,968	0,985	0,996	0,989
3	100	0,973	0,991	0,989	0,979

3. Omówienie spektrofotometrycznych metod oznaczania mikroilości miedzi w nasyconym roztworze chlorku srebra

Po stwierdzeniu, że chlorek srebra nie okluduje jonów miedzi/II/, postanowiono raz jeszcze rozpatrzeć możliwość zastosowania niektórych z wymienionych już odczynników do oznaczania miedzi, tym razem wobec jonów srebra o stężeniu odpowiadającym nasyconemu roztworowi chlorku srebra.

A. Zastosowanie dwuetylodwutiokarbaminianu sodu /DDTK-Na/ do oznaczania miedzi

Marczenko i Kasiura /47/ wykonali analizę srebra wysokiej czystości i stwierdzili w nim obecność dziesięciu pierwiastków /Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb i Zn/ w ilościach od $2 \cdot 10^{-3}$ do $2 \cdot 10^{-6}$ %.

Jeżeli przyjmie się, że srebro i preparaty srebra stosowane w niniejszej pracy są zanieczyszczone również tymi pierwiastkami, to chcąc oznaczyć tylko miedź przy pomocy DDTK-Na, należało by na podstawie literatury dobrać tak warunki, ażeby można ją było oznaczyć z największą dokładnością.

Dość należy, że w opisywanym przypadku jako zanieczyszczenie dojdą jeszcze jony srebra w ilości, jaka wyniknie z pewnej określonej objętości nasyconego roztworu chlorku srebra.

Przy strącaniu chlorku srebra do roztworu mogą przejść częściowo lub całkowicie wyżej wymienione pierwiastki.

Przy oznaczaniu miedzi przy pomocy DDTK-Na niektóre z tych pierwiastków, takie jak Cd, Pb i Zn nie przeszkadzają, ponieważ ich karbaminiany są bezbarwne i wystarczy tylko użyć odpowiedniej ilości odczynnika do związania ich w kompleksa /99/.

Jony glinowe nie reagują z DDTK-Na /99/.

Zabarwione kompleksy innych metali mogą być maskowane i również nie będą przeszkadzały w oznaczeniu /99, 100/. Wersenianem w roztworze amoniakalnym maskuje się Ni i Co a cytrynianem - również w roztworze amoniakalnym maskuje się Fe/III/ /99,100/.

Zaznaczyć należy, że miedź przy pomocy DDTK-Na oznaczać można w zakresie pH 4-11.

Ponieważ karbaminian złota jest tylko częściowo ekstrahowany czterochlorkiem węgla w wyniku jednorazowego wytrząsania /99/, można więc założyć, że ilość złota ekstrahowana z miedzią jest znikoma i można ją pominąć.

W warunkach podanych, razem z miedzią jest ekstrahowany również bizmut. W tym przypadku, fotometruje się najpierw sumę miedzi i bizmutu, następnie maskuje się miedź cyjankiem potasu, a nie zmieniony kompleks bizmutu fotometruje się. Miedź oznacza się z różnicą /96,99/.

Przeszkadzające działanie srebra można wyeliminować przez sporządzanie roztworu porównawczego jednocześnie z próbkami analizowanymi z nasyconego roztworu chlorku srebra z dodatkiem wszystkich odczynników używanych do tego oznaczenia.

a. Sporządzenie krzywej wzorcowej dla oznaczania miedzi metodą spektrofotometryczną przy pomocy DDTK-Na

Potrzebne odczynniki:

- a/ 0,1% roztwór wodny DDTK-Na /102/
 - b/ 6 n roztwór cytrynianu amonu /102/
 - c/ 1% roztwór wersenianu dwusodowego /103/
 - d/ 0,5 n roztwór cyjanku potasu
 - e/ wzorcowy roztwór azotanu miedzi/II/
- 1 g miedzi elektrolitycznej rozpuścił w około 10 ml stężonego redestylowanego kwasu azotowego. Po wygotowaniu

waniu tlenków azotu, roztwór rozcieńczono do objętości 1 litra /pH~1/. Robocze roztwory miedzi o stężeniu 10 γ /ml i 2 γ /ml otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczanie roztworu wzorcowego.

f/ Czterochlorek węgla /119,120/

Ekstrakcję kompleksu miedzi przeprowadzano z roztworów wolnych od jonów srebra oraz w ich obecności.

Dlatego wykonano dwie serie oznaczeń miedzi.

Wykonanie oznaczenia

Seria pierwsza

Do rozdzielaczy o pojemności 100 ml odmierzano po 2, 4, 6, 8 i 10 γ miedzi, rozcieńczano do 25 ml wodą redestylowaną i następnie dodawano po 5 ml roztworu cytrynianu amonu, 5 ml roztworu wersenianu dwusodowego, amoniaku do osiągnięcia pH 8-9, 5 ml 0,1% roztworu DDTK-Na, uzupełniano objętość do 60 ml, dodawano 10 ml czterochlorku węgla i zawartość rozdzielacza wstrząsano 3 minuty. Po odstaniu się, warstwę organiczną, zabarwioną na żółto, sączono przez suchy sączek z bibuły i poddawano fotometrowaniu przy długości fali 436 m μ /97,99/.

Roztwór porównawczy przygotowywano równoległe z próbkami, stosując wszystkie odczynniki prócz miedzi.

Seria druga

Do serii po sześć kolbek miarowych o pojemności 100 ml odmierzano po 20 ml roztworu azotanu srebra /w którym spektrograficznie nie stwierdzono obecności miedzi/ odpowiadających 5 g srebra, następnie z mikrobiurety dodawano do kolbek po 8, 16, 24, 32 i 40 γ miedzi stosując roztwór azotanu miedzi/II/ o stężeniu 2 γ /ml.

Roztwory we wszystkich kolbkach doprowadzano wodą redestylowaną do jednakowej objętości i strącano chlorek srebra 1 n kwasem solnym, uzupełniano do objętości

100 ml /uwzględniając objętość osadu/ i pozostawiano do odstania.

Po upływie około pół godziny sączono roztwory z nad osadów przez suche sączki i przesącze odpipetowywano po 25 ml do rozdzielaczy na o pojemności 100 ml.

Dalej postępowano jak przy serii pierwszej.

Przosaćce z kolbek, do których nie wprowadzano miedzi, były używane do przygotowywania roztworów porównawczych. Przy fotometrowaniu używano 3 cm kiuwety.

Wyniki zebrano w tablicy 10.

Tablica 10.

Pomiary absorpcji roztworów dwuetylodwutiokarbaminianu miedzi/II/ w czterochlorku węgla. Seria 1 - dla roztworów samej miedzi i seria 2 - dla miedzi w obecności jonów srebra.

L.p. serii	L.p. pomiaru	A b s o r p c j a				
		y _{0u}				
		2	4	6	8	10
1	1	0,117	0,243	0,354	0,490	0,595
	2	0,119	0,239	0,364	0,482	0,601
	3	0,120	0,237	0,360	0,470	0,589
	4	0,121	0,241	0,359	0,474	0,605
	5	0,123	0,246	0,361	0,476	0,603
	Średnio	0,120	0,239 ₂	0,359 ₈	0,478 ₄	0,598 ₆
2	1	0,122	0,240	0,363	0,486	0,603
	2	0,118	0,238	0,359	0,478	0,601
	3	0,121	0,244	0,358	0,469	0,599
	4	0,116	0,236	0,356	0,480	0,589
	5	0,124	0,237	0,361	0,481	0,594
	Średnio	0,120 ₂	0,239	0,359 ₄	0,478 ₈	0,597 ₂

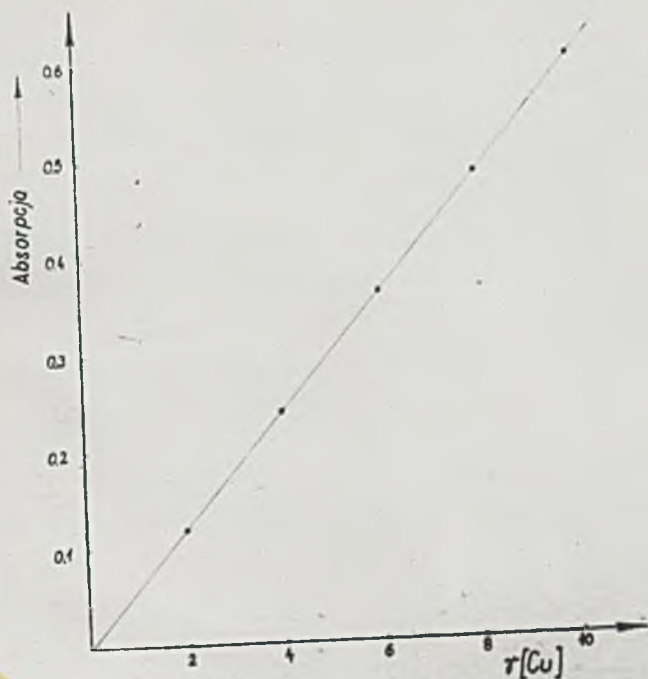
Jak wynika z danych tablicy 10 stężenie jonów srebra odpowiadające nasycenomemu roztworowi chlorku srebra nie miało wpływu na oznaczanie miedzi.

b. Wnioski

Stwierdzono, że spektrofotometryczna metoda oznaczania kompleksu dietyloodwutylodwukobaltynianu miedzi w obecności azotanowego roztworu chloru jest zupełnie zadowalająca.

B. Zastosowanie soli azotanowej kwasu 2,2'-diwinylobenzimidolowego do spektrofotometrycznego oznaczania jonów miedzi/II/

Zastosowano kwas 2,2'-diwinylobenzimidolowy w celu oznaczenia jonów miedzi/II/ w wodzie. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie 1. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do stężenia jonów miedzi/II/ w wodzie. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do stężenia jonów miedzi/II/ w wodzie. Wzrost absorbancji jest proporcjonalny do stężenia jonów miedzi/II/ w wodzie.



Wykres 1. Krzywa wzorcowa zależności absorbancji od stężenia jonów miedzi/II/ oznaczanych przy pomocy DDEK-Na.

b. Wnioski

Stwierdzono, że spektrofotometryczna metoda oznaczania kompleksu dwuetylodwutiokarbaminianu miedzi w obecności nasyconego roztworu chlorku srebra jest zupełnie zadowalająca.

B. Zastosowanie soli sodowej kwasu 2,2'-dwucynchoninowego do spektrofotometrycznego oznaczania jonów miedzi/I/ obok jonów srebra

Zastosowano również i drugi odczynnik - sól sodową kwasu 2,2'-dwucynchoninowego nie omawiany poprzednio.

Odnosnie wymienionego odczynnika zaznajomione się z odpowiednią literaturą /115-118/ i stwierdzono, że pochodna karboksylowa dwuchinolilu kwas 2,2'-dwucynchoninowy, okazał się czulszy do wykrywania i oznaczania jonów miedzi/I/ aniżeli dwuchinolil, gdyż jego molowy współczynnik absorpcji wynosi 10.000 czyli jest prawie dwa razy większy niż dla dwuchinolilu /102/. Odczynnik ten jest praktyczniejszy w użyciu, ponieważ jego sól sodowa i kompleks z miedzią/I/ rozpuszcza się w wodzie.

Po raz pierwszy odczynnik ten został użyty do oznaczania jonów miedzi/I/ przez Gerszunsa, Wierzeźbowa i Tokstycha /115/, którzy stwierdzili, że w roztworze wodnym przy pH 6 tylko jony miedzi/I/ tworzą kompleks zabarwiony czerwono-fioletowo, trwały w ciągu kilku dni, o maksimum absorpcji przy 560 m μ i że większość pierwiastków w tych warunkach nie tworzy kompleksów a tym samym nie przeszkadza nawet w znacznych ilościach oznaczaniu miedzi.

Czułość reakcji przy wykrywaniu miedzi wynosi $0,5 \cdot 10^{-7}$ g w 10 ml roztworu /118/.

Prawu Lamberta-Beera ^d polega zakres stężenia miedzi - od 10-100 γ na 25 ml roztworu /118/. W odczynniku i ob-
 Jet Do redukcji jonów miedzi dwuwartościowej do jedno-
 wartościowej używany był chlorowodorek hydroksyloaminy /115, 117, 118/ lub kwas askorbinowy /116/.

W niniejszej pracy wypróbowano zastosowanie odczyn-
 nika do oznaczania miedzi od 10-100 γ w 50 ml roztworu.

60, 80, 100, 120, 160 i 200 γ miedzi. Następnie strąca-

a. Sporządzenie krzywej wzorcowej dla oznaczania
 miedzi metodą spektrofotometryczną przy zastoso-
 waniu soli sodowej kwasu 2,2'-dwucynchoninowego

Do sporządzenia krzywej wzorcowej przygotowano na-
 stępujące odczynniki:

- a/ 0,01 m wodny roztwór soli sodowej kwasu 2,2'-dwi-
 cynchoninowego
- b/ roztwór buforowy o pH 6 /57 ml kwasu lodowatego
 octowego i 36 g wodorotlenku sodu na 1 litr roz-
 tworu/
- c/ 10% roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy
- d/ wzorcowy roztwór azotanu miedzi/II/ - jak podano
 str. 93.e/.

Wykonano trzy serie pomiarów z roztworami:

- a/ zawierającymi tylko jony miedzi/II/,
- b/ zawierającymi oprócz jonów miedzi/II/ jony srebra
 pochodzące z nasyconego roztworu chlorku srebra,
- c/ zawierającymi oprócz jonów miedzi/II/ jony srebra
 odpowiadające stężeniem 1 g srebra.

Serie a/ wykonano w następujący sposób:

Do kolbek miarowych o pojemności 50 ml odmierzano
 z mikrobiuraty po 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 i 100 γ
 miedzi w odpowiednim roztworze, następnie dodawano

po 10 ml roztworu buforowego, 2 ml 10% roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 2 ml roztworu odczynnika i objętość uzupełniano do kreski.

Serię b/ przygotowano w następujący sposób:

do kolbek miarowych o pojemności 50 ml wprowadzano roztwór azotanu srebra w ilości odpowiadającej 2 g srebra oraz roztworu azotanu miedzi/II/ zawierającego 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160 i 200 γ miedzi. Następnie strącano kwasem solnym chlorek srebra, uzupełniano objętość do 50 ml uwzględniając objętość chlorku srebra i pozostawiano do odstania. Po pewnym czasie odsączano roztwory z nad osadów i odpipetowywano po 25 ml do kolbek miarowych na 50 ml, zobojętniano znaczną część kwasu amoniakiem i postępowano dalej jak w serii a/.

Przygotowanie serii c/ było następujące:

do kolbek miarowych o pojemności 50 ml odmierzano roztwór azotanu srebra w ilości odpowiadającej 1 g srebra i roztwór azotanu miedzi/II/ zawierający 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 i 100 γ miedzi. Następnie stężonym amoniakiem przeprowadzano azotan srebra w amminozwiązek i zredukowano srebro odpowiednią ilością 10% roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy dodając 2 ml nadmiaru i w dalszej kolejności postępując w sposób podany w serii a/ z tą różnicą, że przy uzupełnianiu objętości uwzględniano objętość powstałego osadu.

Roztwory porównawcze przygotowano równoległe i identycznie jak próbki, stosując wszystkie odczynniki jedynie bez dodawania jonów miedzi/II/.

Tak przygotowane w trzech seriach roztwory fotometryczowano przy 560 m μ stosując 3 cm kiuwety.

Otrzymane wyniki zebrano w tablicy 11 i wykonano wykres 2 krzywej analitycznej.

Tablica 11.

Pomiary absorpcji kompleksu 2,2'-dwucynchoninianu miedzi w roztworze wodnym. Seria 1 - dla roztworów samej miedzi, seria 2 - dla roztworów miedzi w obecności małej ilości jonów srebra i seria 3 - w obecności jonów srebra równoważnych 1 g srebra /po zredukowaniu/ do ilości jonów srebra.

Wartości te wzięte są w granicach od 0,3 - 4 %.

L.p. serii	L.p. pomiaru	A b s o r p c j a							
		Cu							
		10	20	30	40	50	60	80	100
1	1	0,073	0,150	0,228	0,310	0,379	0,470	0,615	0,778
	2	72	150	227	309	381	460	609	760
	3	76	158	232	315	384	458	610	770
	4	79	157	230	312	385			
	5	80	157	231	307	386			
	6	80	157	233	306	386			
	Średnio:		0,076 ₆	0,155	0,230	0,310	0,383 ₅	0,462	0,611
2	1	0,080	0,158	0,232	0,316	0,390	0,458	0,612	0,772
	2	80	158	236	310	385	459	610	758
	3	70	147	225	305	375	468	606	763
	4	70	144	225	303	374			
	5	81	151	229	306	386			
	6	80	152	228	305	384			
	Średnio:		0,076 ₆	0,151	0,229	0,311	0,382	0,462	0,609
3	1	0,076	0,162	0,227	0,298	0,370	0,458	0,600	0,763
	2	72	162	227	297	371	457	605	759
	3	77	154	226	298	372	458	598	760
	4	76	154	220	298	374			
	5	81	157	224	305	375			
	6	81	158	225	306	373			
	7	72	153	223	296	375			
	8	73	146	229	296	374			
Średnio:		0,076	0,156	0,225	0,299	0,373	0,458	0,601	0,760
Średnia z trzech serii:		0,076 ₄	0,154	0,228	0,306 ₆	0,379	0,461	0,607	0,764

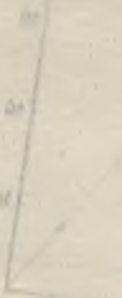
Z danych tablicy 11 widać, że wartości absorpcji w przypadku oznaczania miedzi w serii 3 z roztworów z nad zredukowanego srebra są przy wyższych zawartościach miedzi nieco niższe niż przy oznaczaniu samej miedzi i w obecności małych ilości jonów srebra.

Wartości te wahają się w granicach od 0,9 - 4 %, co może być wytłumaczone nierównomierną adsorpcją jonów miedzi/I/ na osadzie zredukowanego srebra lub błędami pomiarów, gdyż różnice te nie wskazują na prawidłowość obniżania absorpcji ze wzrostem stężenia jonów miedzi/I/.

Odchylenia wartości trzeciej serii od średniej z trzech serii zamykają się w granicach od 0,6 - 2,3 %, co przy tego typu oznaczeniach nie są za wielkie.

Ze względu na dogodność metody stosowanej w serii trzeciej i niezbyt wielkie odchylenia, krzywą wzorcową można nakreślić na podstawie średnich z trzech serii, która będzie służyła jednocześnie dla dwóch sposobów oznaczeń.

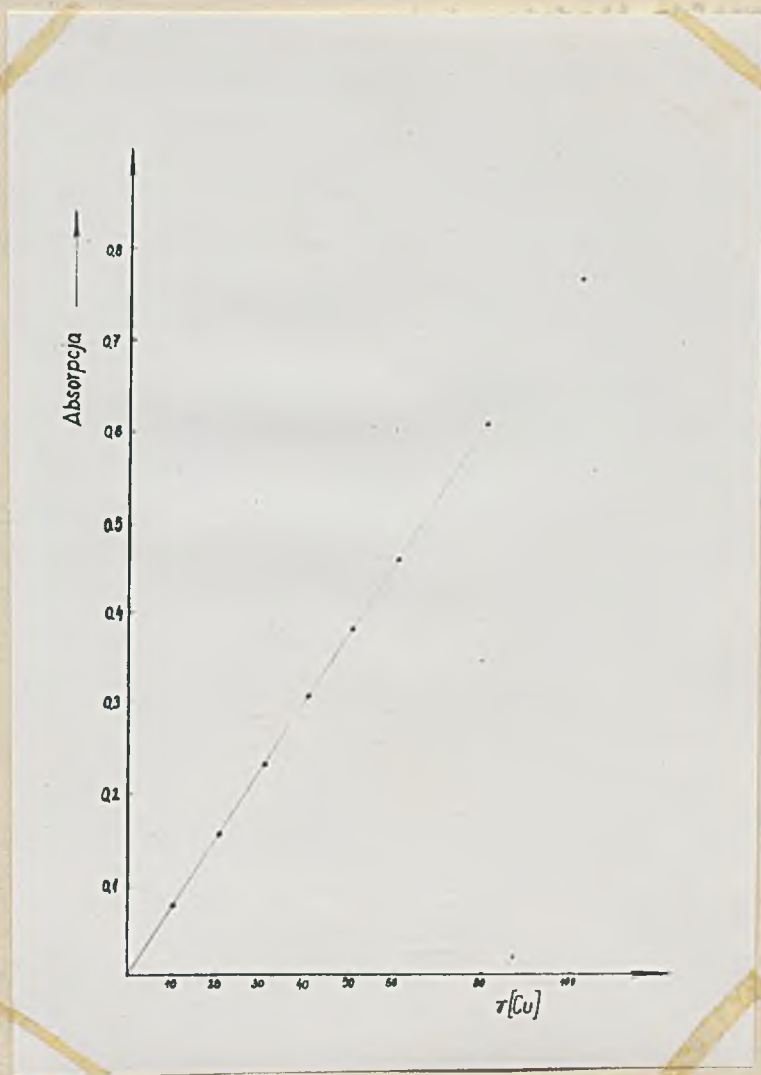
Metoda ta z powodzeniem może być stosowana do oznaczania miedzi w preparatach srebra o zawartości od $1 \cdot 10^{-3}$ %.



Ryunek 2. Zależność absorpcji od stężenia jonów miedzi/I/

b. Wyniki

1. Stwierdzono zadowalające wyniki metody spektrofotometrycznej oznaczania jonów miedzi(I) w kompleksie z kwasem 2,2'-dwucynchoninowym w roztworach oraz jego związkach.



Wykres 2. Zależność absorpcji od stężenia jonów miedzi(I) jako kompleksu 2,2'-dwucynchoninowego

b. Wnioski

1. Stwierdzono zadawalające wyniki metody spektrofotometrycznej oznaczania jonów miedzi/I/ w kompleksie z kwasem 2,2'-dwucynchoninowym w srebrze oraz jego związkach.
2. Miedź oznaczano, po jej redukcji chlorowodorkiem hydroksyloaminy z roztworu z nad zredukowanego osadu srebra.
3. Osad zredukowanego srebra w ilości 1-2 g adsorbował znikome ilości kompleksu miedzi.
4. Metoda nadaje się do oznaczania miedzi w srebrze od $1 \cdot 10^{-3}$ %.
5. Sól sodowa kwasu 2,2'-dwucynchoninowego została zastosowana w niniejszej pracy po raz pierwszy do oznaczania miedzi w srebrze oraz jego związkach.

W niniejszym rozdziale opisano metodę badania efektywności oczyszczania azotanów srebrną metodą krystalizacji. W tym celu przygotowano roztwór azotanów srebrnych w wodzie i przeprowadzono krystalizację w różnych warunkach. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań efektywności oczyszczania azotanów srebrną metodą krystalizacji. Wyniki te świadczą o tym, że metoda ta jest bardzo skuteczna i może być stosowana do oczyszczania innych azotanów.

**BADANIE EFEKTYWNOŚCI OCZYSZCZANIA AZOTANU
SREBRA METODĄ KRYSZTALIZACJI**

1. Oczyszczenie azotanów srebrnych metodą krystalizacji. Do 100 ml. roztworu azotanów srebrnych w wodzie dodano 10 ml. roztworu azotanów srebrnych w alkoholu.

2. Oczyszczenie azotanów srebrnych metodą krystalizacji. Do 100 ml. roztworu azotanów srebrnych w wodzie dodano 10 ml. roztworu azotanów srebrnych w alkoholu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

3. Oczyszczenie azotanów srebrnych metodą krystalizacji. Do 100 ml. roztworu azotanów srebrnych w wodzie dodano 10 ml. roztworu azotanów srebrnych w alkoholu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

W następnej kolejności zbadano efektywność oczyszczania azotanu srebra metodą krystalizacji. Przeprowadzonymi doświadczeniami przy zastosowaniu tej techniki otrzymano preparaty wysokiej czystości.

Nieobecność linii miedzi λ 3247, 540 Å/ w spektrogramach świadczy o oczyszczeniu poniżej $1 \cdot 10^{-4}$ % jej zawartości.

W celach porównawczych przeprowadzano oznaczanie zawartości miedzi metodami spektrofotometrycznymi.

Oznaczanie można przeprowadzać w dwojaki sposób, albo oznaczając zawartość miedzi w żugu pokryształicznym, albo w wydzielonych kryształach.

Pierwszego sposobu nie stosowano ze względu na pewną zawartość metanolu w żugu pokryształicznym, pochodzącym z przemycia kryształów, a który przeszkadzałby w oznaczaniu miedzi.

Efektywność oczyszczania badano przeprowadzając analizę czystości otrzymanych kryształów azotanu srebra.

1. Oznaczanie zawartości miedzi w kryształach azotanu srebra po pierwszej krystalizacji

Z otrzymanych kryształów w trzech różnych warunkach krystalizacji, odważano odpowiednie ilości azotanu srebra /równoważne 10 g srebra/, rozpuszczano w około 30 ml wody i wprowadzano do kolbek miarowych o pojemności 200 ml. Następnie strącano chlorek srebra 1 n kwasem solnym i uzupełniano objętość do 200 ml, uwzględniając obecność osadu.

Po pewnym czasie sączono roztwory z nad osadów, odmierzano pipetą po 100 ml przesącza do zlewki o pojemności 200 ml, odparowywano do objętości około 20 ml i przenoszono do rozdzielaczy o pojemności 100 ml, dodawano

po 5 ml roztworów - cytrynianu amonu i wersenianu dwusodowego, amoniaku do osiągnięcia pH 8-9 oraz 5 ml odczynnika, następnie uzupełniano objętość do 60 ml wodą redestylowaną. Po dodaniu 10 ml czterochlorku węgla wytrząsano zawartość rozdzielaczy przez 3 minuty. Po odstaniu, sączono warstwę organiczną przez suchy sączek z bibuły i poddawano fotometrycznemu.

Roztwór porównawczy wykonywano równolegle i identycznie jak próbki z tą różnicą, że przed dodaniem odczynnika wprowadzano 5 ml roztworu cyjanku potasu celem maskowania miedzi.

Mierzone absorpcje były zbyt małe, ażeby oznaczenie było bardzo dokładne, jest więc ono obarczone dużym błędem.

Dane odnośnie tych pomiarów zebrano w tablicy 12.

Tablica 12.

Wyniki oznaczeń miedzi w kryształach azotanu srebra otrzymanego w procesie krystalizacji w różnych warunkach podane w procentach i w odniesieniu do 5g srebra

L.p.	Warunki krystalizacji	Zawartość Cu w produkcie wyjściu. %	Średnia ekstynkcyjność	Zawartość Cu w produkcie końcowym/ /5g Ag	Zawartość %
1	Mieszadło elektromagnetycz. zakres 1	$1 \cdot 10^{-4}$	0,06	1,05	$2 \cdot 10^{-5}$
2	Mieszadło elektromagnetycz. zakres 2	$1 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,55	$1 \cdot 10^{-5}$
3	Wytrząsarka	$1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,9	$2 \cdot 10^{-5}$

Z porównania danych tablicy 12 wynika, że oczyszczenie z większym mieszaniem /L.p.2/ okazało się najkorzystniejsze.

2. Oznaczanie zawartości miedzi w kryształach azotanu srebra wysokiej czystości /po drugiej kryształizacji/

Trzy próbki azotanu srebra krystalizowanego trzema różnymi sposobami łączone razem i krystalizowano z roztworu wodnego w najdogodniejszych warunkach, to jest, stosując szybsze mieszanie i powolne chłodzenie krystalizowanego roztworu.

W odsączonych, przemytych i wysuszonych kryształach azotanu srebra oznaczano zawartość miedzi metodą chronowoltamperometryczną, stosującą wiszącą kroplową elektrodę rtęciową oraz zagęszczanie katodowe. Zawartość miedzi wynosiła około $6 \cdot 10^{-6}$ %.

Miedź oznaczano w roztworach po strąceniu chlorku srebra.

A. Wnioski

Przy zawartości $1 \cdot 10^{-4}$ % miedzi w wyjściowym preparacie azotanu srebra przez jednorazową krystalizację osiągnęto zmniejszenie zanieczyszczenia o około jednego rzędu.

Fundamentalnym warunkiem sukcesu w procesie krystalizacji jest właściwy wybór warunków procesu, dlatego w niniejszej pracy zostały one dokładnie omówione.

Z otrzymanych krystalizatów wykonano badania przy pomocy wagi różnicowej, które miały na celu wyznaczenie ich zawartości w substancji.

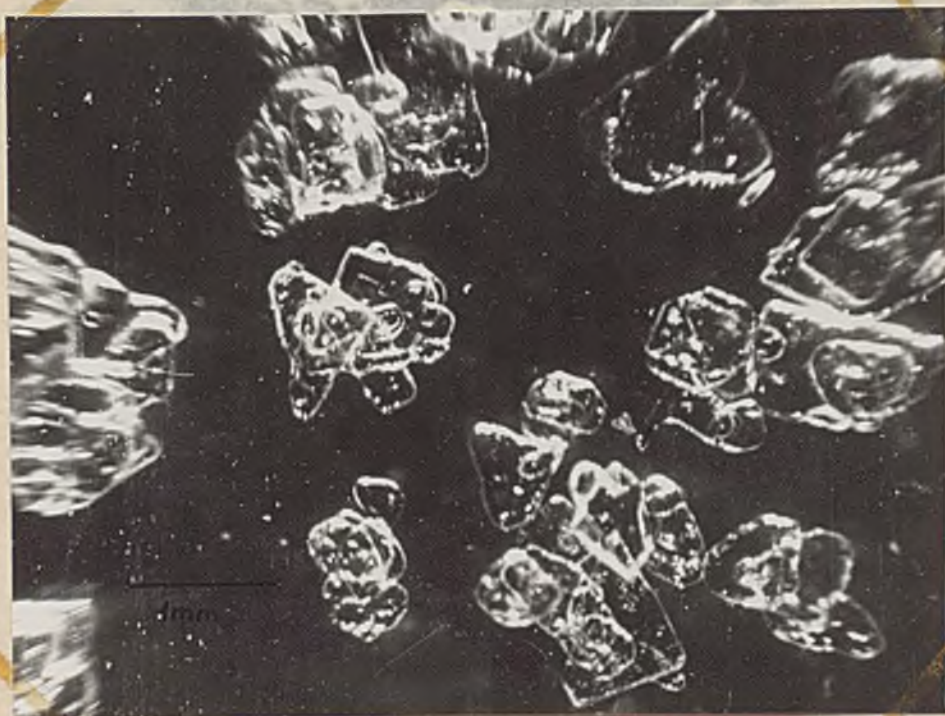
BADANIE EFEKTYWNOŚCI WARUNKÓW KRYSZTALIZACJI NA WIELKOŚĆ OTRZYMYWANYCH KRYSZTAŁÓW

RYS. 15.

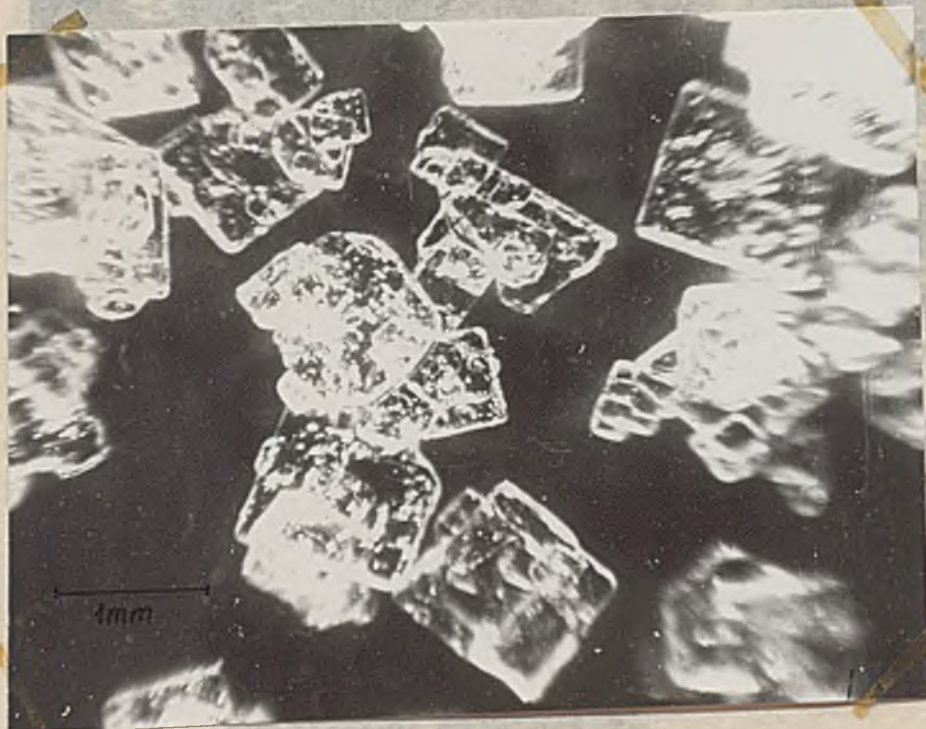
Wykres przedstawia zależność wielkości otrzymanych krystalizatów od czasu krystalizacji. Na wykresie widoczne są trzy krzywe, które odpowiadają różnym warunkom krystalizacji. Krzywe te pokazują, że wielkość krystalizatów zwiększa się z czasem, ale tempo wzrostu jest różne dla różnych warunków.

Ponieważ ważnym zagadnieniem w procesie krystalizacji jest rozmiar ziarn końcowego produktu, dlatego w niniejszej pracy zajęto się i tą sprawą.

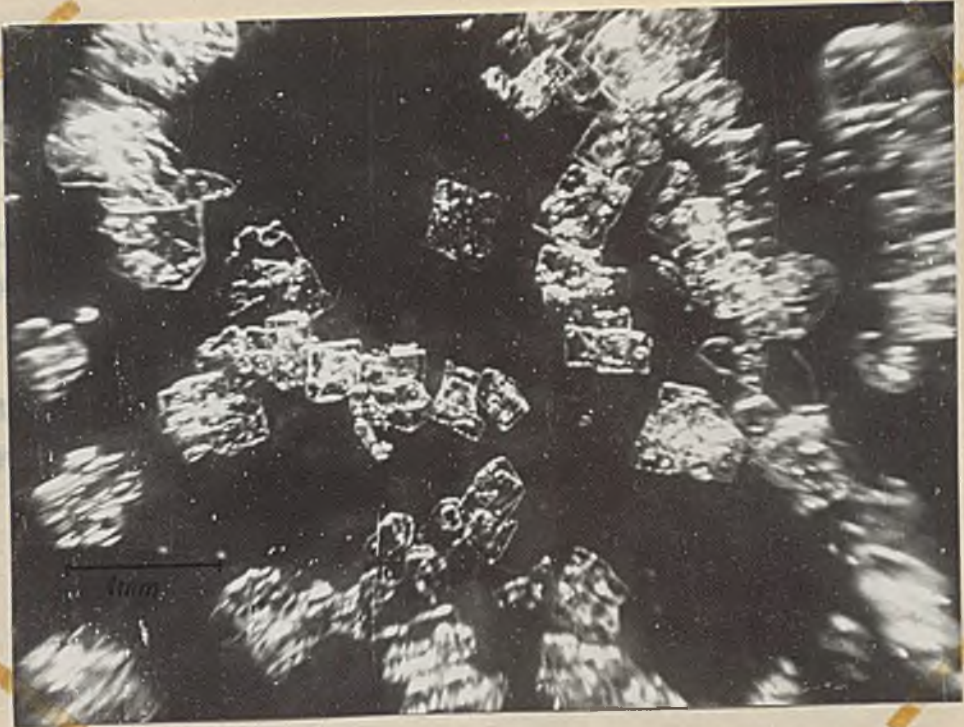
Z otrzymanych kryształów azotanu srebra przy stosowaniu różnych warunków mieszania wykonano zdjęcia przedstawione na rysunkach 15, 16 i 17.



Rys. 15. Kryształy azotanu srebra otrzymane w procesie krystalizacji przy mieszaniu mieszadłem elektromagnetycznym powolniejszym mieszaniem



Rys. 16. Kryształy azotanu srebra otrzymane w procesie krystalizacji przy zastosowaniu szybkiego mieszania mieszadłem elektromagnetycznym



Rys. 17. Kryształy azotanu srebra otrzymane w procesie krystalizacji przy zastosowaniu wytrząsarki

Z tych rysunków można wysnuć następujące wnioski.

Na rysunku 15 kryształy są mniejsze niż na rysunku 16, co można tłumaczyć tym, że w pierwszym przypadku powolniejszy ruch mieszadła nie powodował szybkiego wyrównywania przesycenia, co stwarzało możliwość miejscowych znacznych przesyczeń i krystalizacja przebiegała z tworzeniem się nowych zarodków kosztem wzrostu kryształów.

W drugim przypadku /rysunek 16/ widać, że wzrost kryształów wyprzedzał proces tworzenia zarodków.

Analiza również potwierdziła prawidłowość między wielkością kryształów a czystością produktu w zależności od wielkości ogólnej powierzchni. Przy kryształach

dużych powierzchnia ogólna jest mniejsza i tym samym ilość zanieczyszczającego żugu jest też mniejsza.

Na rysunku 17 kryształy są najmniejsze. Widać, że i w tym przypadku tworzenie zarodków było procesem szybszym od wzrostu kryształów.

Analizą chemiczną stwierdzono większą zawartość miedzi w próbkach krystalizowanych przy zastosowaniu wstrząsania.

WYKONANIE PRACY I WYKAZU WYNIKÓW

WYKAZ WYNIKÓW

Do otrzymania srebra wysokiej czystości stosuje się metodę elektrolityczną.

1. Elektrolityczną otrzymanie srebra wysokiej czystości z rozpuszczonego w roztworze srebra wysokiej czystości.

Roztwór anodowy srebra wysokiej czystości w stężeniu około 10% lekko zakwaszony roztworami kwasu azotowego, sodowego lub siarkowego, a także i podłożem elektrolizy. Jako anoda stosuje się tlenki srebra, a jako katoda - tlenki srebra, platynę, czy też płytka platynowa. Srebro wysokiej czystości wydzielone na katodzie elektrolizy.

OTRZYMYWANIE SREBRA I CHLORKU SREBRA WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Ciepłota anodowa spowodowała wydzielanie srebra anodzie tlenku dwuwartościowego srebra.

Stosując różną gęstość prądu otrzymujemy różne wielkości kryształów srebra. Przy gęstości prądu około 10 A na 12 cm² otrzymujemy duże kryształy, które wypadły łatwo od powierzchni katody.

Tak wydzielone srebro otrzymuje się w postaci kłaczków srebra, następnie gotowane do rozpuszczenia w kwasie azotowym o stężeniu 10%, następnie w roztworze dekantacji wody do zaniku reakcji z 10% siarkowodoru, przefiltrowane przez papier i wodę, następnie do końca z 10% porostu, przemyte wodą i osuszone i na koniec osuszone w temperaturze około 150°C.

Do otrzymywania srebra wysokiej czystości stosowano metodę elektrolityczną.

1. Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości z roztworu azotanu srebra wysokiej czystości

Roztwór azotanu srebra wysokiej czystości o stężeniu około 50% lekko zakwaszono redestylowanym kwasem azotowym, dodawano kilka ml redestylowanego metanolu i poddawano elektrolizie. Jako anodę stosowano elektrodę węglową spektralnie czystą firmy POCh o $\varnothing = 5$ mm, umieszczoną w diafragmie ze szkła spiekanego. Katodą była płytka platynowa pokryta grubą warstwą srebra wysokiej czystości wydzielonego na niej elektrolitycznie.

Obecność metanolu zapobiegała wydzielaniu się na anodzie tlenku dwuwartościowego srebra.

Stosując różną gęstość prądową otrzymywano różne wielkości kryształów srebra. Przy wyższej gęstości /około 10 A na 12 cm²/ tworzyły się drobne kryształy, które odpadały łatwo od powierzchni katody.

Tak wydzielone srebro odmywano wodą redestylowaną od azotanu srebra, następnie gotowano je z redestylowanym kwasem solnym o stężeniu 1:1, przemywano przez dekantację wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy, przemywano amoniakiem i wodą, odcączano na lejku z dnem porowatym, przemywano wodą i metanolem i na koniec suszono w temperaturze około 150°C.

2. Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości przy zastosowaniu proszku srebra jako anody

Srebro wysokiej czystości wydzielano elektrolitycznie również z proszku srebra otrzymanego przez redukcję chlorku srebra siarczanem hydrazyny lub chlorowodorkiem hydroksyloaminy.

Proszek srebra umieszczano w diafragmie ze szkła epiekowanego i zanurzano do 10% roztworu azotanu srebra zakwaszonego kwasem azotowym. Srebro to stanowiło anodę. Katoda była płytka platynowa pokryta grubą warstwą srebra wysokiej czystości wydzielonego na niej elektrolitycznie.

Stosowane warunki elektrolizy były takie jak przy elektrolizie roztworu azotanu srebra.

A. Badanie czystości otrzymywanych preparatów srebra wysokiej czystości metodą spektrograficzną

a. Badanie czystości srebra wysokiej czystości otrzymywanego przez elektrolizę 50% roztworu azotanu srebra

Próbkę srebra otrzymywanego przez elektrolizę 50% roztworu azotanu srebra wysokiej czystości poddano analizie spektrograficznej zdejmując obok spektrogram srebra sp.cz. firmy Johnson Matthey. Wyniki przedstawia rysunek 18.

b. Badanie czystości srebra wysokiej czystości otrzymywanego elektrolitycznie przy zastosowaniu proszku srebra jako anody

Ze srebra otrzymywanego elektrolitycznie z proszku srebra zostały wykonane elektrody w formie prętów

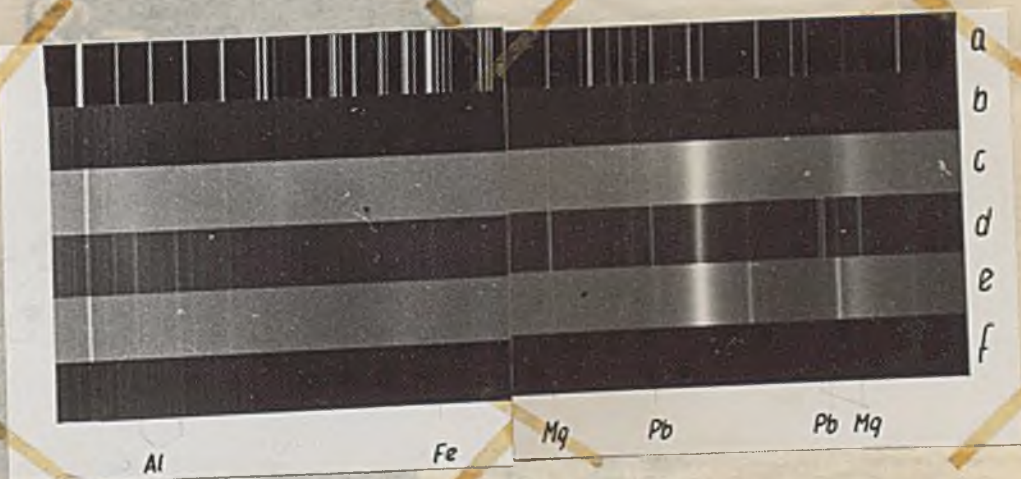
o $\phi = 10$ mm. Uformowano i spieczono je w Instytucie Metali Nieżelaznych w Dziale Proszków.

Celem zbadania czystości elektrod wykonano dla porównania zdjęcia spektrograficzne srebrnych elektrod spektralnie czystych firmy Johnson Matthey z atestem Nr 19254 oraz wymienionych, otrzymanych ze srebra wysokiej czystości.

Średnica elektrod firmy Johnson Matthey $\phi = 7$ mm.

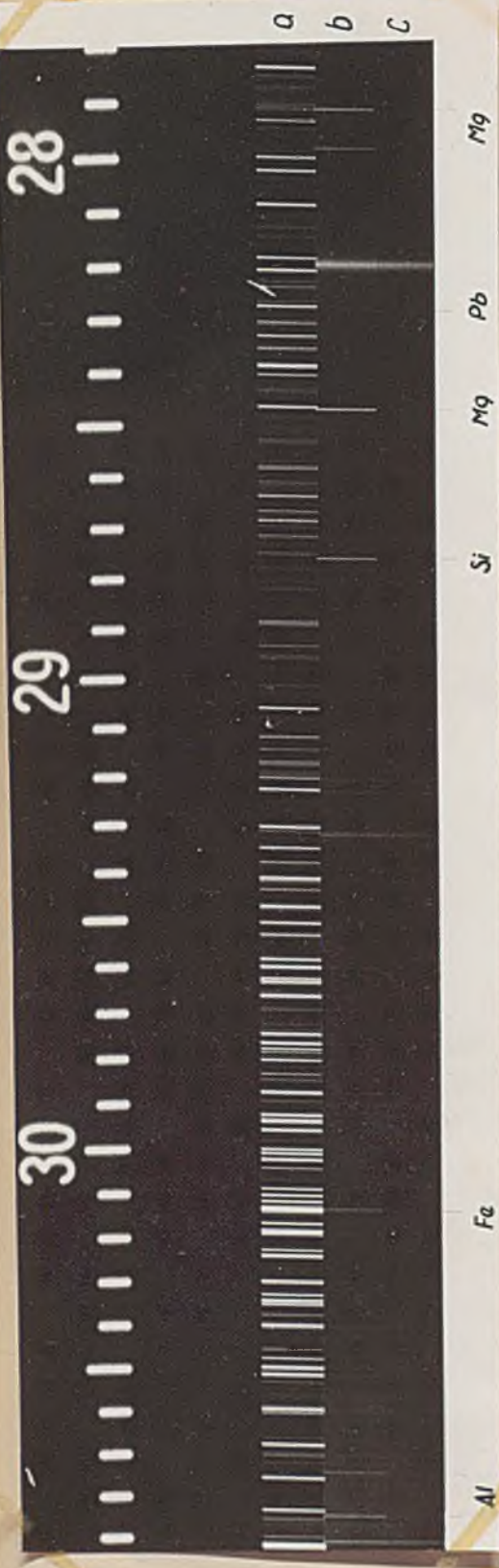
Obie pary elektrod wzbudzano 60 sek.

Rysunek 19 i tablica 13 przedstawiają wyniki tego porównania.



Rys. 18. Fragmety spektrogramów
 a/ żelaza
 b/ elektrod węglowych
 c/ srebra wysokiej czystości
 d/ srebra spektralnie czystego firmy Johnson Matthey
 e/ srebra wysokiej czystości
 f/ elektrod węglowych

Jak widać z rysunku, otrzymane srebro wysokiej czystości jest w mniejszym stopniu zanieczyszczone niż spektralnie czyste firmy Johnson Matthey.



Rys. 19. Fragmenty spektrogramów:
 a/ żelaza.
 b/ elektrod srebrnych firmy Johanson Matthey
 c/ elektrod srebrnych wysokiej czystości

Tablica 13.

Wyniki jakościowej analizy spektralnej otrzymanych elektrod srebrnych wysokiej czystości oraz spektralnie czystych firmy Johnson Matthey

Pierwiastek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności linii	
		elektroda srebrna wys. czyst.	elektroda srebrna spekt. cz. J. Matthey
Krzem	2881,578	brak	wyraźnie widoczna
Magnez	2795,530	brak	wyraźnie widoczna
	2802,695	—"	—"
	2852,129	—"	—"
Glin	3082,158	brak	wyraźnie widoczna
	3092,713	—"	—"
Żelazo	3020,640	brak	słabo widoczna
Ołów	2833,069	zaled. widoczna	zaled. widoczna
Miedź	3247,540	słabo widoczna	wyraźnie widoczna
Wapń	3933,666	zaled. widoczna	b. wyraź. widoczna
	3968,468	—"	—"

Według atestu firmy Johnson Matthey, elektrody spektralnie czyste posiadają zanieczyszczenia następującymi pierwiastkami: Bi, Cu, Fe, Mg, Na i Pb w ilościach poniżej 1 ppm czyli mniej niż $1 \cdot 10^{-4}$ %, co jak widać z rysunku i danych tablicy nie jest zgodne z rzeczywistością.

3. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości

W niniejszej pracy stwierdzono, że chlorek srebra łatwo można otrzymać w stanie bardzo czystym. Ponieważ wypada on w postaci bardzo drobnych agregatów tworzących serowaty osad, który po wysuszeniu nie daje się rozdrobnić, należało więc znaleźć sposób otrzymywania go w formie grubokryształicznej.

Firsching /119/ podaje metodę selektywnego rozdzielania chlorowców związków srebra stosując kontrolowane wydzielanie amoniaku z roztworu jednorodnego. W tych warunkach miały wydzielać się kryształiczne osady, łatwe do sączenia i mycia.

Metodę tę wypróbowano do otrzymywania chlorku srebra, który przy suszeniu nie zbrylał się.

A. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości z roztworu jednorodnego przez odparowywanie amoniaku

Do roztworu azotanu srebra dodawano amoniaku i kwasu solnego i tak otrzymany roztwór poddawano odparowywaniu na łożni wodnej w naczyniu z polistylenem. W miarę ułatniania się amoniaku wypadały kryształy chlorku srebra, które istotnie przy suszeniu nie zbrylały się. Należało jednak odparowywać roztwory o niewielkim stężeniu jonów dwuamino-srebrowych i stosować nie za wysoką temperaturę, gdyż w przeciwnym razie na skutek szybkiego usuwania amoniaku na powierzchni tworzyła się cienka warstewka chlorku srebra, którą trudno później rozdrobnić.

Otrzymany w ten sposób osad chlorku srebra, jeżeli częściowo w trakcie odparowywania amoniaku uległ pociemnieniu /odparowywano wieczorem przy czerwonym świetle/,

gotowano z wodą królewską, przemywano wodą oraz metanolem i suszono w temperaturze około 50°C .

B. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości z roztworu jednorodnego przez b a r d z o powolne odparowywanie amoniaku

Jeżeli założyć, że przy dość intensywnym odparowywaniu amoniaku wydzielają się kryształy tak duże, że nie tworzą już serowatego osadu, to przypuszczać należy, że przy b a r d z o powolnym wydzielaniu amoniaku i w spokoju, można otrzymać kryształy o dość znacznych rozmiarach.

Doświadczenie takie przeprowadzono.

W tym celu w ekwykatorze umieszczano obok siebie dwa naczynia. Jedno polistylenowe z amoniakalnym roztworem chlorku srebra i drugie, zlewkę szklaną ze stężonym kwasem azotowym /gdyż jednocześnie otrzymywano azotan amonu wysokiej czystości/ i pozostawiano na dłuższy czas w ciemnym miejscu.

Po pewnym czasie otrzymywano doskonale wykształcone kryształy chlorku srebra o długości dochodzącej do 3 mm.

C. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez strącanie go kwasem solnym z roztworów azotanu srebra wysokiej czystości

Dobrze rozdrobniony chlorek srebra otrzymano również w następujący sposób.

Ze stężonego roztworu azotanu srebra wysokiej czystości strącano chlorek srebra stężonym kwasem solnym przy mechanicznym mieszaniu. Otrzymany świeżo strącony

osad odsączano na lejku z dnem porowatym i przy przemywaniu uważano, ażeby osad był zawsze luźny. Osad dobrze przemywano wodą a następnie metanolem i suszono w temperaturze około 50°C , mieszając od czasu do czasu.

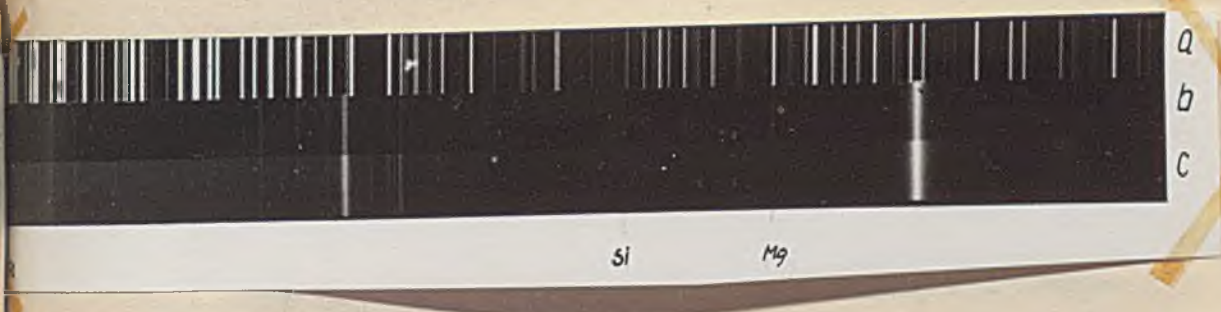
Wyniki tych doświadczeń ilustrują rysunki 20 i 21.

Rysunek 20 przedstawia zdjęcie kryształów chlorku srebra wysokiej czystości otrzymanego przez bardzo powolne odparowywanie amoniaku z roztworu chlorku dwuamminosrebrowego.

Rysunek 21 przedstawia fragmenty spektrogramów chlorku srebra otrzymywanego przez szybkie i bardzo powolne odparowywanie amoniaku z amoniakalnych roztworów.



Rys. 20. Kryształy chlorku srebra otrzymane przez bardzo powolną krystalizację z amoniakalnego roztworu przez odparowywanie amoniaku



Rys. 21. Fragmenty spektrogramów:

a/ żelaza

b/ chlorku srebra otrzymanego przez odparowywanie roztworu amoniakalnego na łaźni wodnej

c/ chlorku srebra otrzymanego przez bardzo powolne usuwanie amoniaku z amoniakalnego roztworu

Na rysunku 21 zidentyfikowano obecność zaledwie widocznych linii krzemu, magnezu i żelaza w widmie b/ a w widmie c/ jedynie linie magnezu.

Przy otrzymywaniu preparatów wysokiej czystości należy pamiętać o zachowaniu jak największej ostrożności, aby zanieczyszczenia były jedynie minimalne.

W tym celu odzieżniki i woda muszą być odpowiednioj czystości, a naczyńia doskonale myte i używane to samo jedynie do tych samych preparatów. Naczynia szklane powinny być używane do odczynników z kwasami a polistyrolowe do odczynników z zasadami.

PRZEPISY

OTRZYMYWANIA PREPARATÓW SREBRA I NIEKTÓRYCH ZWIĄZKÓW SREBRA WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

7. Otrzymywanie azotan srebra wysokiej czystości

Azotan srebra wysokiej czystości bywa używany

w fotografii, w przygotowywaniu preparatów wysokiej czystości należy pamiętać o zachowaniu jak największej ostrożności, ażeby zanieczyszczenia były jedynie usuwane.

W tym celu odczynniki i woda muszą być odpowiedniej czystości, a naczynia doskonale myte i używane te same jedynie do tych samych preparatów. Naczynia szklane powinny być używane do czynności z kwasami a polietylenowe do czynności z zasadami.

Nie dysponując specjalnymi pomieszczeniami należy chronić substancje pod odpowiednim przykryciem a wszelkie czynności takie jak: sączenie, przemycanie itp. wykonywać szybko, ażeby preparat jak najkrócej stykał się z otaczającym powietrzem.

8. Wykrywanie preparatu

Azotan srebra czysty należy rozpuścić w wodzie w stężeniu 70 g soli i 40 ml wody /przy temperaturze otoczenia około 20°C/. Reaktor przesuwać przez twardy szkiełko i z przodu strącić azotan srebra małym ilościowym kwasu azotowego. Przy strącaniu stosować mechaniczne mieszanie. Po osiągnięciu zawiesiny zlewni odcedzić kryształki na lejku z dachną perłową, przemyć osad małą ilością kwasu azotowego i dobrze odciągnąć żug pokryształowy. Kryształki przemyć najczystsą potrzebną ilością acetanu i suszyć w temperaturze około 105°C.

Tak otrzymany azotan srebra należy odcedzić w stężeniu 170 g /odpowiednio to około 100 g srebra/ na 20 ml wody i ogrzać do rozpuszczenia osadu. W temperaturze

1. Otrzymywanie azotanu srebra wysokiej czystości

Azotan srebra wysokiej czystości bywa używany w fotografii, galwanoplastyce, do wytwarzania srebra w proszku, różnych soli srebra i katalizatorów stosowanych głównie w produkcji tlenku etylenu.

A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania azotanu srebra wysokiej czystości

- 1/ Azotan srebra cz.
- 2/ Woda redestylowana.
- 3/ Kwas azotowy redestylowany.
- 4/ Metanol redestylowany.
- 5/ Naczynia szklane /oczyszczane z tłuszczu substancją powierzchniowo czynną i następnie przez gotowanie w nich rozcieńczonego kwasu azotowego/ lub kwarcowe.

B. Wykonanie preparatu

Azotan srebra czysty należy rozpuszczać w wodzie w stosunku 70 g soli i 40 ml wody /przy temperaturze otoczenia około 20°C/. Roztwór przesączyć przez twardej sączek i z przesączu strącić azotan srebra małym nadmiarem kwasu azotowego. Przy strącaniu stosować mechaniczne mieszanie. Po oziębieniu zawartości zlewki odsączyć kryształy na lejku z dnem porowatym, przemyć osad małą ilością kwasu azotowego i dobrze odciągnąć żug pokryształiczny. Kryształy przemyć najmniejszą potrzebną ilością metanolu i suszyć w temperaturze około 105°C.

Tak otrzymany azotan srebra należy odważać w stosunku 170 g /odpowieda to około 100 g srebra/ na 30 ml wody i ogrzewać do rozpuszczenia osadu. W temperaturze

około 80°C następuje całkowite rozpuszczenie kryształów. Następnie roztwór poddaje się krystalizacji przy powolnym ochładzaniu /dla tej ilości roztworu czas ochładzania powinien wynosić nie mniej niż półtorej godziny/ i mieszaniu o takiej intensywności, przy której krystalizująca masa poruszałyby się dość szybko ale nie była odrzucana na nie osłonięte ścianki naczynia. Gdy temperatura masy krystalizującej będzie wyższa od temperatury otoczenia o około 2°C, należy usunąć z naczynia ochraniający płaszcz i mieszać jeszcze przez pewien czas /około 15 minut/. Wydzielone kryształy odsączyć, przemyć najmniejszą potrzebną ilością wody oziębionej do temperatury 5°C i następnie najmniejszą ilością metanolu, dobrze odsączyć i wysuszyć w temperaturze około 105°C.

5/ Czworochlorek węgla redetylowany.

6/ Metanol redetylowany.

C. Badanie czystości produktu

Spektrogramy tak otrzymanego azotanu srebra wykonane w warunkach podanych w rozdziale IV, nie powinny wykazywać obecności linii miedzi, ołowiu, glinu i żelaza, a linie krzemu /2981,578 Å/, magnezu /2852,129 Å/ i wapnia /3968,468; 3933,666 Å/ powinny być zaledwie widoczne.

Stwierdzenie braku linii miedzi w spektrogramie świadczy o jej zawartości w próbce poniżej $1 \cdot 10^{-4}$ %, zaś glinu, ołowiu i żelaza poniżej $1 \cdot 10^{-3}$ %. Ścisłe nadzanie, a ponieważ w anodzie elektrolizy roztwór ulega zakwaszeniu, więc wydzielone srebro może z powrotem ulec rozтворzeniu. Aby temu zapobiec można używać przez cały czas trwania elektrolizy stałe pH przez sobojętnienie wydzielonego kwasu stopniowym amoniakiem lub przez dodanie czterochlorku węgla, który utworzy na dnie naczynia warstwę izolującą.

2. Elektrolityczne otrzymywanie srebra wysokiej czystości

Srebro wysokiej czystości jest używane do produkcji tranzystorów

A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania srebra wysokiej czystości

- 1/ Azotan srebra wysokiej czystości.
- 2/ Kwas azotowy redestylowany.
- 3/ Kwas solny redestylowany.
- 4/ Roztwór amoniaku otrzymany przez wysycenie wody redestylowanej gazowym amoniakiem.
- 5/ Czterochlorek węgla redestylowany.
- 6/ Metanol redestylowany.

B. Wykonanie preparatu

Roztwór azotanu srebra około 50% zakwasić kwasem azotowym do pH około 1, dodać około 5 ml metanolu na każde 100 ml roztworu i poddać elektrolizie.

Elektrolizę prowadzić przy gęstości prądowej około 10 A/10 cm² powierzchni katody, ponieważ w takich warunkach wydzielają się kryształy drobne odpadające łatwo od niej. Odpadnięte kryształy gromadzą się na dnie naczynia, a ponieważ w czasie elektrolizy roztwór ulega zakwaszeniu, więc wydzielone srebro może z powrotem ulec roztworzeniu. Aby temu zapobiec można utrzymywać przez cały czas trwania elektrolizy stałe pH przez zobojętnianie wydzielanego kwasu stężonym amoniakiem lub przez dodanie czterochlorku węgla, który utworzy na dnie naczynia warstwę izolującą.

Stosowane elektrody:

Anoda - elektroda węglowa spektralnie czysta w diafragmie ze szkła spiekanego.

Katoda - płytką ze srebra wysokiej czystości lub platynowa pokryta srebrem wysokiej czystości wydzielonym na niej elektrolitycznie.

Naczynie, w którym prowadzona jest elektroliza, należy chłodzić, ponieważ przy stosowaniu wymienionej gęstości prądowej roztwór dość znacznie ogrzewa się.

Wydzielone kryształy srebra przemywa się przez dekantację wodą do odmycia azotanu srebra, następnie gotuje się go z kwasem solnym 1:1, przemywa wodą do zaniku reakcji na jon chlorkowy, sączy przez lejek z dnem porowatym, przemywa metanolem i suszy w temperaturze około 150°C.

C. Badanie czystości

Tak otrzymany preparat poddany analizie spektrograficznej powinien wykazywać w spektrogramach obecność linii krzemu /2881,578 Å/, magnezu /2852,129 Å/ i wapnia /3968,468; 3933,666 Å/ zaledwie widoczne.

3. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości

Chlorek srebra wysokiej czystości bywa używany jako nośnik w analizie spektralnej a jego monokryształy mają zastosowanie w spektrografii podczerwieni.

A. Surowce i odczynniki potrzebne do otrzymywania chlorku srebra wysokiej czystości

- 1/ Azotan srebra wysokiej czystości,
- 2/ Kwas azotowy redestylowany.
- 3/ Kwas solny redestylowany.
- 4/ Stężony roztwór amoniaku otrzymany przez wysycenie wody redestylowanej gazowym amoniakiem.
- 5/ Metanol redestylowany.

B. Wykonanie preparatu

- a. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez strącanie go z roztworu jednorodnego przez odparowywanie amoniaku

Amoniakalny roztwór o stężeniu około 5 g chlorku srebra na 250-300 ml najlepiej przygotować w ten sposób. W odpowiedniej wielkości naczyniu polietylenowym rozpuścić w wodzie około 8 g azotanu srebra, stężonym amoniakiem przeprowadzić w kompleks, następnie dodawać odpowiednią ilość kwasu wolnego i amoniaku, ażeby utrzymać nadal w roztworze jony dwuamminosrebrowe. Objętość roztworu doprowadza się do około 300 ml amoniakiem około 2 n. Naczynie z tak przygotowanym roztworem zabezpiecza się przed możliwością dostania się zanieczyszczeń z powietrza i umieszcza na łaźni wodnej do odparowywania amoniaku.

b. Odparowywanie prowadzić w pomieszczeniu zaciemnionym przy czerwonym świetle. Po stwierdzeniu, że cała ilość chlorku srebra została wydzielona, osad odsączyć, przemyć wodą z kwasem solnym, następnie wodą, metanolem i po dokładnym odsączeniu na lejku z dnem porowatym suszyć w temperaturze około 50°C .

b. Otrzymywanie chlorku srebra wysokiej czystości przez strącenie go kwasem solnym z roztworu azotanu srebra

Roztwór azotanu srebra o stężeniu około 50% poddaje się mechanicznemu mieszaniu i wlewa powoli kwas solny stosując mały nadmiar. Wydzielony osad pozostawia się do odstania, przemywa następnie przez dekantację kilkakrotnie około 0,5 n kwasem solnym, potem wodą i przenosi na lejek z dnem porowatym, odciąga wodę i przenosi osad z powrotem do zlewki. W zlewce osad zalewa metanolem, dobrze rozdrabnia, odsącza i suszy w temperaturze około 50°C .

C. Badanie czystości

Tak otrzymane preparaty poddane analizie spektrograficznej powinny wykazywać w spektrogramach obecność jedynie linii krzemu /2881,578 Å/, magnezu /2852,129 Å/ i wapnia /3968,468; 3933,666 Å/ zaledwie widoczne.

1. Metoda radiometryczna stwierdza, że absorpcja energii straszna z rozwarstwie nielasy warstwa w drabinkach kresowych i monochromatycznych nie wyklucza innych efektów II/.

2. Doświadczalnie stwierdzono, że przy uwzględnieniu absorpcji światła z ciemnością warstwa nie jest nie tylko najmniej rozpuszczalnością związków siarczkowych ale również wskazy jest zbyt niebezpieczny jej używanie.

3. Zastosowanie stopowania w aplikacjach...
otrzymywania azotanów warstwa...
wzrostu...
WNIOSKI KOŃCOWE

4. Zastosowanie w...
wymaga...
z...
konieczność...
przyjmować...
w...
w...
w...
w...

5. Istotnym...
mająca...
...
...
...
...
...
...
...

1. Metodą radiometryczną stwierdzono, że chlorek srebra strącany z roztworów azotanu srebra w środowisku kwaśnym i emoniakalnym nie współstrąca jonów miedzi/II/.
2. Doświadczalnie stwierdzono, że przy współstrącaniu siarczku miedzi z siarczkiem srebra ważna jest nie tylko mniejsza rozpuszczalność kolektora siarczko-
wego ale również ważny jest rząd wielkości tej róż-
nicy.
3. Tlenek srebra stosowany w opatentowanym sposobie otrzymywania azotanu srebra wysokiej czystości do współstrącania zanieczyszczeń jonami żelaza, miedzi, ołowiu, cyny, krzemu, wapnia, magnezu i innymi w niniejszej pracy okazał się jedynie przydatny do usuwania małych ilości żelaza.
4. Zastosowany w niniejszej pracy po raz pierwszy węgiel srebra do współstrącania zanieczyszczeń w azotanie srebra wykazał identyczne działanie jak tlenek srebra. Zaistniała więc możliwość zastąpienia tlenku srebra węglanem srebra, który łatwiej otrzymać można w czystszej formie.
5. Ilościowo stwierdzono, że w azotanie srebra zawierającym od około 10^{-4} % Cu przez jednokrotne wyo-
lenie stężonym kwasem azotowym względnie jednokrot-
ną krystalizację z roztworu wodnego zmniejsza się
zanieczyszczenie miedzią w produkcie końcowym pra-
wie o jeden rząd.

- 1. ...
- 2. ...
- 3. ...
- 4. ...
- 5. ...
- 6. ...
- 7. ...
- 8. ...
- 9. ...
- 10. ...
- 11. ...
- 12. ...

SPIS LITERATURY

- 13. ...
- 14. ...
- 15. ...
- 16. ...
- 17. ...
- 18. ...
- 19. ...
- 20. ...
- 21. ...
- 22. ...
- 23. ...
- 24. ...
- 25. ...
- 26. ...

1. Nazarenko W.A., Zawod.Lab., 23, 1162 /1957/.
2. Minczewski J., Chem.Anal., 3, 193 /1958/.
3. Szafran I.G., Wieczciestwa wysokiej czistoty i reaktyw, Nr 23, Moskwa 1959.
4. Nowosięłowa A.B., Ż.nieorg.Chim., 7, 960 /1962/.
5. Jemieljanow W.S., Jewatiuchin A.I., Metody pałuczenia czistych metali, Moskwa 1957.
6. Minczewski J., Biul.inform. Komisji Ogólnobranżowych Przem.Nieorg. i Przem.Odczynników, Nr 1, 11 /1965/.
7. Łapszina L.W., ibid., Nr 1, 31 /1965/.
8. Łapszina L.W., ibid., Nr 1, 26 /1965/.
9. Minczewski J., Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 34, 123 /1962/.
10. Marczenko Z., Chem.Anal., 7, 893 /1962/.
11. Babko A.K., Zawod.Lab., 518 /1963/.
12. Ehrlich G., Abhandl.Dtach.Akad.Wiss., Berlin Kl.Math., Phys. und Techn., Nr 6, 63 /1962/.
13. Minczewski J., Chem.Anal., 7, 877 /1962/.
14. Hoffman H., Prz.elektroniki, 4, 129 /1963/.
15. Czakow J., ibid., 4, 257 /1963/.
16. Minczewski J., Jaskólska H., Wódkiewicz L., ibid., 4, 520 /1963/.
17. Chwastowska J., Hutnik, 31, 320 /1964/.
18. Alimarin I.P., Ż.anal.Chim., 18, 1412 /1963/.
19. Nazarenko W.A., Reinststoffe in Wissenschaft und Technik, Berlin 1963.
20. Knizek M., Provoznik J., Chem.Listy, 55, 389 /1961/.
21. Wasilewskaja L.S., Murawienko W.F., Kondraszina A.I., Ż.anal.Chim., 20, 540 /1965/.
22. Eneslin F., Z.Erzbergbau u. Metallhüttenwesen, 15, Nr 8, VIII, 419 /1962/.
23. Lange H., Reinststoffe in Wissenschaft und Technik, Berlin 1963.
24. Gruczczyński E., Hruban A., Malinowska H., Prz.elektroniki, 3, 681 /1962/.
25. Guccione E., Chem.Engng., 70, Nr 16, 86 /1963/.
26. Troickij K.W., Ż.nieorg.Chim., 1, 1104 /1956/.

27. Rudniew N.A., *Ż.anal.Chim.*, 7, 3 /1953/.
28. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż.nieorg.Chim.*, 6, 1885 /1961/.
29. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż.anal.Chim.*, 19, 785 /1964/.
30. Moede J.A., *Off.Gaz.U.S.*, t.755, Nr 2, 514 /1960/.
31. Biełousow A.M., *Sb.statiej Wsies.zaocz.n.politechn.in-ta*, 23, 38 /1960/.
32. Supniewski J., *Preparatyka nieorganiczna*, Warszawa 1958.
33. Zawidzki J., *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1932.
34. Basiński A., *Chemia nieorganiczna*, Warszawa 1953.
35. Błok N., *Jakościowa analiza chemiczna*, Warszawa 1955.
36. Morrison G.H., Freiser H., *Ekstrakcja w chemii analitycznej*, Warszawa 1960.
37. Płaksin I.N., Łaskorin B.N., Sziwrin G.N., *Cwiet.met.*, Nr 9, 20 /1961/.
38. Ziegler M., *Angew.Chem.*, 70, 745 /1958/.
39. Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O., *Z.anal.Chemie*, 167, 96 /1959/.
40. Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O., *ibid.*, 173, 411 /1960/.
41. Czumtow K.W., *Wymiana jonowa i jej zastosowanie*, Warszawa 1962.
42. Samuelson O., *Jonity w chemii analitycznej*, Warszawa 1958.
43. Kemula W., Brajter K., Cieślik S., Lipińska H., *Chem.Anal.*, 4, 409 /1959/.
44. Kemula W., Brajter K., Cieślik S., Lipińska H., *ibid.*, 4, 855 /1959/.
45. Remy H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Leipzig 1955.
46. Van Arkel A.E., *Reine Metalle*, Berlin 1939.
47. Marczenko Z., Kasiura K., *Chem.Anal.*, 9, 87 /1964/.
48. Moser F., Burnham D.C., Tippins H.H., *J.Appl.Phys.*, 32, 48 /1961/.
49. Kariakina J.W., *Czystyje chemiczieskije reaktywy*, Moskwa 1947.

50. Mullin J.W., *Kristalizacija*, Moskwa 1965.
51. Mullin J.W., *Brit.Chem.Engng.*, 9, 438 /1964/.
52. Matz G., *Die Kristallisation in der Verfahrenstechnik*, Berlin 1954.
53. Kabatkin A.G., *Podstawowe procesy i aparaty w technologii chemicznej*, Warszawa 1954.
54. Brudź W.G., *Wieszczestwa wysokej czistoty i rieaktywy*, Moskwa 1959.
55. Pozin M.E., *Technologia soli mineralnych*, Warszawa 1953.
56. Brown G.G., *Inzynieria chemiczna*, Warszawa 1960.
57. Burakowski J., Bobrownicki W., *Rocz.Chemii*, 38, 147 /1964/.
58. Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1964.
59. Mullin J.W., Raven K.D., *Nature*, 195, 35 /1962/.
60. Kuźniecowa W.D., *Kristały i kristalizacija*, Moskwa 1953.
61. Matusiewicz L.N., Blinowa N.P., *Ż.prikl.Chim.*, 28, 721 /1965/.
62. Gorsztein G.I., Kumaniewa G.A., Kiferowa I.A., *ibid.*, 35, 1008 /1962/.
63. Matusiewicz L.N., *ibid.*, 35, 735 /1962/.
64. Matusiewicz L.N., *ibid.*, 32, 536 /1959/.
65. Matusiewicz L.N., *Cwiet.met.*, Nr 11, 37 /1959/.
66. Akademia Nauk SSSR, Chżopin W.G., Tom I, Moskwa-Leningrad 1957.
67. Gorsztein G.I., Siżantiewa N.J., *Ż.obszcz.Chim.*, 23, 1290 /1953/.
68. Gorsztein G.I., Siżantiewa N.I., *Ż.obszcz.Chim.*, 26, 1821 /1956/.
69. Siżantiewa N.I., Gorsztein G.I., *ibid.*, 27, 14 /1957/.
70. Gorsztein G.I., *Chmiczeskije rieaktywy i prieparaty*, Nr 25, Moskwa 1963.
71. Matusiewicz L.N., *Ż.prikl.Chim.*, 33, 316 /1960/.
72. Matusiewicz L.N., *Ż.nieorg.Chim.*, 6, 1020 /1961/.

73. Griebieniczikowa W.I., Bryzgałowa R.W., *Ż.nieorg. Chim.*, 3, 36 /1958/.
74. Griebieniczikowa W.I., *ibid.*, 3, 20 /1958/.
75. Joffe E.M., *ibid.*, 3, 29 /1958/.
76. Merkułowa M.S., *ibid.*, 3, 25 /1958/.
77. Ratner A.P., *Ż.obszcz.Chim.*, 26, 949 /1956/.
78. Bliznakow G.M., Kirkowa E.N., *Ż.nieorg.Chim.*, 3, 517 /1958/.
79. Matusiewicz L.N., Szablin K.N., *Ż.prikl.Chim.*, 25, 1157 /1952/.
80. Matusiewicz L.N., *ibid.*, 27, 148 /1954/.
81. Matusiewicz L.N., Blinowa N.P., *ibid.*, 37, 2310 /1964/.
82. Matusiewicz L.N., Blinowa N.P., *ibid.*, 37, 710 /1964/.
83. Kemula W., Hulanicki A., *Spektralna analiza emisyjna*, Warszawa 1956.
84. Mandelsztam S.L., *Wwiedienije w spektralnyj analiz*, Moskwa 1946.
85. Brauer G., *Rukowodstwo po prieparatiwnoj nieorganicznej chimii*, Moskwa 1956.
86. Gażeccki J., *Preparatyka nieorganiczna*, Warszawa 1964.
87. Booth H.S., *Nieorganiczieskije sintlezy*, Moskwa 1951.
88. Bornemann G., *Anorganische Präparate*, Leipzig 1926.
89. Gordon L., Salutsky M.L., Wilard H.H., *Precipitation from Homogeneous Solution*, New York 1959.
90. Cygański A., Sołoniewicz R., *Wlad.chem.*, 18, 617 /1964/.
91. Mellor J.W., *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Longmans 1960.
92. Pietraszeń W.I., *Kacziestwiennyj chimiczieskij analiz*, Moskwa 1948.
93. Yamamura S.S., *Anal.Chem.*, 36, Nr 13, 2515 /1964/.
94. *Warunki Techniczne. Srebro spektralnie czyste*, WT-63/O-55.
95. Kalinin S.K., Jawniel A.A., Aleksiejewa A.I., Najmork L.B., *Atlas spektralnych linii dla kwarcewoho spektrografa*, Moskwa-Leningrad 1952.
96. Cluley H.J., *Analyst*, 79, 561 /1954/.
97. Bode H., *Z.anal.Chemie*, 144, 165 /1955/.

98. Kreimer S.E., Butyżkin L.P., Zawod.Lab., 24, 131, /1958/.
99. Marczenko Z., Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959.
100. Sandell E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, London 1959.
101. Celinskij J.K., Garbienko F.F., Krassuskaja T.A., Chemiczieskije rieaktywy i prieparaty, Nr 25, Moskwa 1963.
102. Friedeberg H., Anal.Chem., 27, 305 /1955/.
103. Marczenko Z., Chem.Anal., 2, 393 /1957/.
104. Iwantscheff G., Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Weinheim 1958.
105. Karmiński W., Chemik, 80 /1959/.
106. Pflaum R.T., Popov A.I., Goodspeed N.C., Anal.Chem., 27, 253 /1955/.
107. Gerszuns A.L., Baszkiewicz J.W., Zawod.Lab., 23, 787 /1957/.
108. Kuang Lu Cheng, Bray R.H., Anal.Chem., 27, 782 /1955/.
109. Berger W., Elvers R., Z.anal.Chemie, 171, 185 /1959/.
110. Peose Burton F., Williams B., Anal.Chem., 31, 1044 /1959/.
111. Shibata S., Anal.chim.Acta, 23, 367 /1960/.
112. Shibata S., *ibid.*, 25, 348 /1961/.
113. Betteridge D., Quintus Fernando, Freiser H., Anal. Chem., 294 /1963/.
114. Obożocznik W.A., Zawod.Lab., 1308 /1957/.
115. Gerszuns A.L., Wierezubowa A.A., Tokstych Z.A., Izw.wyysz.uczlebn.zawiedienij chimia i chim.tiechnoż., 4, Nr 1, 25 /1961/.
116. Łapin N.N., Slusapiew A.T., Jefimienko A.G., Zawod. Lab., 29, 807 /1963/.
117. Musgafin J.S., Frumina N.S., Kowalewa W.S., *ibid.*, 29, 782 /1963/.
118. 2,2'-bicinchoninowokisłyj kalij, Chemiczieskije rieaktywy, Moskwa.
119. Firsching F.H., Anal.Chem., 32, 1876 /1960/.

W dotychczasowym badaniu...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

Wśród tych...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

Wniosek...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

Przy...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

STRESZCZENIE PRACY

W niniejszym...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

W niniejszym...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...

W niniejszym...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

W niniejszym...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...
...dotyczyło przede wszystkim...

W ostatnich latach zagadnienie substancji wysokiej czystości stało się bardzo ważne ze względu na ich szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i techniki.

Wśród tych substancji znalazło się również srebro i niektóre jego związki wysokiej czystości.

Niniejsza praca była poświęcona studiom nad otrzymywaniem preparatów srebra wysokiej czystości.

Przy obraniu tematu jako główne zadanie było badanie efektywności różnych metod oczyszczania preparatów srebra od miedzi jako pierwiastka nastroczającego trudności przy jej usuwaniu ze względu na przynależność do tej samej rodziny.

Celem zaznajomienia się z tematem zebrano odpowiednią literaturę.

Z powyższym problemem wiążą się następujące zagadnienia, które były szczegółowo rozpracowane.

1. Surowce wyjściowe.
2. Wybranie metody oczyszczania preparatów.
3. Badanie efektywności stosowanych metod.
4. Opracowanie odpowiednich metod analitycznych służących do kontroli oczyszczania i oceny gotowych preparatów.

Odnosnie surowców wyjściowych przebadano możliwość wykorzystania odpadków srebrowych, które znajdują się w większości laboratoriów a to: zlewki srebrowych i zużytego utrwalacza. Wykorzystano również złom srebrowy.

Odpadki laboratoryjne oczyszczano przez gotowanie osadu z wodą królewską celem przeprowadzenia związków srebra w chlorek, następnie roztwarzanie otrzymanego chlorku w stężonym roztworze amoniaku, sączenie i powtórne strącanie chlorku kwasem azotowym.

Ze zużytego utrwalacza strącano siarczek srebra, a ten z kolei przeprowadzano w chlorek przez gotowanie osadu z wodą królewską. Następne czynności były takie same jak przy przeróbce zlewek srebrowych.

Złom srebrowy przerabiano również na chlorek srebra. Materiał roztwarzano w kwasie azotowym i stężonym roztworem amoniaku przeprowadzano w ammino-związki jony srebra i innych pierwiastków. Odsączano od zanieczyszczeń znajdujących się w osadzie a z przesącza strącano chlorek srebra kwasem azotowym. Osad przemysłowano przez dekantację 0,5 n kwasem solnym do zeniku reakcji na jony miedzi/II/.

Dalsza przeróbka surowców polegała na redukcji otrzywanego chlork-u srebra.

Po szeregu doświadczeniach dobrano reduktor i najkorzystniejsze warunki redukcji.

Reduktorem był siarczan hydrazyny - nie stosowany dotychczas do tego celu - a zredukowano kompleks amminosrebrowy tworzący się z chlorku srebra, do którego sukcesywnie dodawano roztwór stężonego amoniaku.

Z zagadnieniem drugim wiązała się problem wybrania preparatu srebra, który mógłby być oczyszczany. Wybrano azotan srebra, ponieważ jest on związkiem, z którego można łatwo otrzymać tak srebro jak i inne jego związki.

Do oczyszczania azotanu srebra od jonów miedzi/II/, ołowiu, żelaza/III/ i glinu stosowano współstrącanie z siarczkiem, tlenkiem i węglanem srebra. Ten ostatek był zastosowany w niniejszej pracy do powyższego celu po raz pierwszy.

Stosując różne sposoby oczyszczania i badając spektrograficznie efektywność tych czynności stwierdzono,

że dobre wyniki daje krystalizacja azotanu srebra z roztworów wodnych, zastosowana w niniejszej pracy po raz pierwszy do otrzymywania azotanu srebra wysokiej czystości.

Po zaznajomieniu się z dość obszerną literaturą odnośnie krystalizacji przebadano doświadczalnie i dobrano optymalne warunki stosowania wymienionego procesu do oczyszczania azotanu srebra.

Otrzymany azotan srebra wysokiej czystości był wyjściowym związkem do otrzymywania srebra i chlorku srebra wysokiej czystości.

Srebro wydzielano elektrolitycznie stosując jako anodę elektrodę węglową sp.cz. /firmy POCh/ w diafragmie ze szkła spiekanego a katodą była płytką platynowa pokryta grubą warstwą srebra wysokiej czystości wydzielonego na niej elektrolitycznie.

Chlorek srebra wysokiej czystości był otrzymywany w dwojaki sposób.

1. Odparowywano amoniak z roztworów chlorku amminosrebrowego i otrzymywano drobne kryształy przy dość szybkim odparowywaniu i grube przez bardzo powolne usuwanie amoniaku.
2. Strącano chlorek srebra kwasem solnym ze stężonych roztworów azotanu srebra, przy czym stosując odpowiednie warunki przemywania, sączenia i suszenia otrzymywano dobrze rozdrobniony osad.

Badanie efektywności oczyszczania preparatów srebra stosowanymi metodami przeprowadzano spektrograficznie, spektrofotometrycznie i chronowoltamperometrycznie.

Spektrograficzną technikę analizy stosowano do badania surowców, skuteczności ich oczyszczania w kolejnych etapach czynności z tym związanych oraz produktów końcowych.

Badania spektrograficzne kolejnych etapów oczyszczania zlewek srebrowych, zużytego utrwelacza i złomu srebrowego doprowadziły do stwierdzenia, że chlorek srebra nie współzatrąca jonów miedzi/II/, co zostało następnie poparte przeprowadzoną analizą radiochemiczną.

Analizą spektrograficzną stwierdzono również skuteczność oczyszczania azotanu srebra od zanieczyszczeń jonami miedzi/II/, ołowiu, glinu i żelaza/III/ przez strącanie azotanu srebra ze stężonych roztworów stężonym kwasem azotowym oraz krystalizacją z roztworów wodnych.

Spektrograficzna analiza srebra, azotanu srebra i chlorku srebra wysokiej czystości otrzymanych opisanymi sposobami w niniejszej pracy wykazała jedynie w spektrogramach obecność linii krzemu /2881,578 Å/, magnezu /2852,129 Å/ i wapnia /3968,468; 3933,666 Å/ zaledwie widoczne.

Do badań półilościowych stosowano spektrograficzną technikę analizy a do ilościowych - spektrofotometryczne metody oznaczania.

Ilościowo oznaczano jedynie miedź. Do jej oznaczania stosowano dwuetylodwutiosiokarbaminian sodu przy zawartości od 2-10 γ Cu/10 ml roztworu a sól sodową kwasu 2,2'-dwucynchoninowego dla ilości od 10-100 γ Cu/50 ml roztworu. Ten ostatni odczynnik został zastosowany do oznaczania miedzi w srebrze po raz pierwszy w obecnej pracy.

Metodą spektrofotometryczną i chronowoltamperometryczną stwierdzono, że jednorazową krystalizacją przy dobrze dobranych warunkach można zmniejszyć zawartość miedzi w azotanie srebra o około jeden rząd przy jej początkowej zawartości około 10^{-4} %.

Opracowanymi metodami otrzymano preparaty srebra o zawartości miedzi rzędu 10^{-6} %.

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 104 - 45



Cz.Ab R-45