

wegji, w Górach Kruszcowych w Niemczech, nad jeziorem Wyższym (Lake Superior) w Stanach Zjednoczonych, w Ontario w Kanadzie oraz w Chili. W Kongsberg występuje również t. zw. srebro złociste, zawierające do 28% złota, a w Chili — arkezyt, zawierający do 13,5% rtęci i będący przejściem do amalgamatu.

Najważniejszymi rudami srebra są: argentyt, pirargiryt, prustyt oraz kerargiryt. *Argentyt*, Ag_2S występuje w Saksonji, w Górach Kruszcowych, na Węgrzech, w Nowadzie, Boliwji, Peru, Chili oraz Meksyku. Krystalizuje w układzie regularnym i jest tak miękki, że daje się krajać nożem. *Pirargiryt*, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ występuje zwykle w żyłach kruszcowych. Spotykamy go w Górach Kruszcowych, Harcu, Meksyku, Chili i Nowadzie. Jest barwy karmazynowo-czerwonej do ołowiano-szarej, o metalicznym diamentowym połysku. *Prustyt*, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{AsS}_3$ występuje w żyłach kruszcowych, często razem z pirargirytem, w Harcu, Górach Kruszcowych, Meksyku, Chili, Peru i Nowadzie. Jest przezroczysty lub przeświecający, barwy koszenilowo-czerwonej do karmazynowo-czerwonej. *Kerargiryt*, AgCl występuje najobficiej w Peru, Chili, Meksyku, Kolorado, Australji, Nowadzie a także w Kongsbergu i Harcu. Znaczne ilości srebra zawierają poza tem siarczki metali ciężkich, jak np. galena, blenda i inne, małe ilości znajdujemy stale w popiołach roślin lądowych oraz zwierząt. Woda morska zawiera również nieznaczne ilości srebra.

B. Otrzymywanie. Srebro otrzymuje się z właściwych rud srebra oraz ze srebronośnych rud innych metali (np. z rud ołowiowych) dwiema zasadniczymi metodami: 1) metodą suchą, która polega na rozpuszczaniu i nagromadzaniu srebra w innych metalach (w ołowiu, w miedzi lub w rtęci) i 2) metodą mokrą, polegającą na ługowaniu srebra odpowiednimi roztworami.

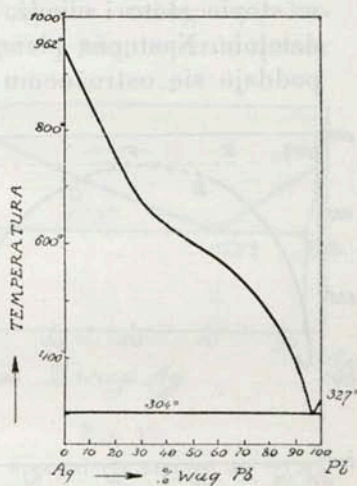
a) Metoda ołowiowa. W metodzie tej można odróżnić trzy stadja: 1) otrzymanie ołowiu surowego czyli hutniczego, 2) wzbogacenie ołowiu hutniczego w srebro i 3) otrzymywanie srebra ze wzbogaconego ołowiu zapomocą utleniania czyli t. zw. »odciągania«.

Rudy ubogie w srebro stapia się z rudami ołowiu i następnie przerabia na ołów hutniczy. Rudy bogate, zawierające przynajmniej 10% srebra, wrzuca się do stopionego ołowiu i poddaje się następnie procesowi »odciągania«.

b) Ołów wzbogaca się w srebro dwiema metodami: 1) metodą Pattisona (1834) lub 2) metodą Karstena (1842) i Parkera (1850). Wykres temperatur krzepnięcia stopów srebra z ołowiem wykazuje istnienie tylko jednego eutektyku, zawierającego 2,5% srebra (rys. 43).

Temperatura topnienia tej mieszaniny eutektycznej wynosi 304° . Zjawisko to wyzyskał Pattison do wzbogacenia ołowiu w srebro. Jeśli będziemy ochładzać stopy ołowiu ze srebrem, zawierające mniej srebra niż mieszanina eutektyczna (2,5% Ag), to podczas krzepnięcia stopu wydzielają się będą kryształy ołowiu; przez mechaniczne ich usunięcie można pozostawiać wzbogacić w srebro. Powtarzając wielokrotnie tę czynność, można otrzymać stop, zawierający około 2,5% srebra. Można również ogrzewać powoli zestalony stop srebra z ołowiem do temperatury 304° , przy czym ulega stopieniu naprzód stop o składzie eutektycznym, zawierający 2,5% srebra, który można mechanicznie oddzielić od reszty niestopionej.

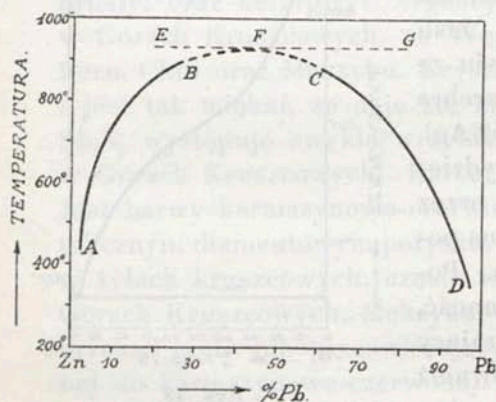
c) Metoda Karstena i Parkera wyciągania srebra z ołowiu wyzyskuje rozpuszczalność srebra w cynku. Z wykresu temperatur topnienia i krzepnięcia stopów ołowiu z cynkiem (rys. 44) wynika, że poniżej temperatury 935° wzajemna rozpuszczalność tych metali jest tylko częściowa, a powyżej tej temperatury zupełna (doświadczalnie zbadano te stopy tylko do temperatury 900° , por. str. 39). Wskutek tego stop, ochłodzony poniżej temperatury 935° , rozdziela się na dwie warstwy o różnym składzie: np. w temperaturze 500° warstwa dolna składa się z ołowiu, zawierającego około 10% cynku, górna zaś z cynku, zawierającego około 3% ołowiu. Srebro rozpuszcza się znacznie łatwiej w cynku aniżeli w ołowiu; jeśli więc do stopionego ołowiu, zawierającego srebro, dodamy pewną ilość cynku, wymieszać starannie, następnie ochłodzimy do temperatury około 500° , to większa część srebra przejdzie do cynku i wraz z nim spłynie na powierzchnię stopu



Rys. 43.

Krzywa krzepnięcia stopów Ag + Pb.

w postaci piany, którą zbiera się czerpakami. Po kilkakrotnym powtórzeniu tej operacji można wydzielić z ołowiu prawie całą ilość zawartego w nim srebra. Pierwsza piana zawiera mało srebra, wydzieliła się w niej natomiast znajdujące się w stopie złoto i miedź, dlatego też pianę tę przerabia się oddzielnie. Następną pianę, zawierającą większy procent srebra, poddaje się ostrożnemu ogrzewaniu: naprzód zaczyna topić się



Rys. 44.

Krzywa wzajemnej rozpuszczalności
Pb i Zn.

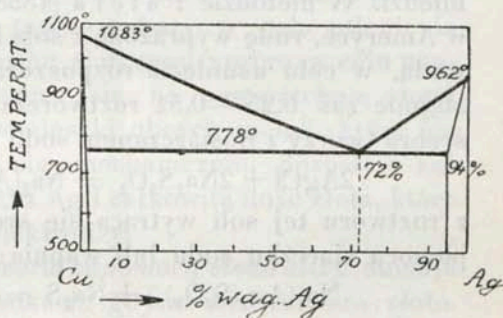
ołów, który oddziela się częściowo, pozostawiając pianę bogatszą w srebro, o przeciętnym składzie 1-10% Ag, 75% Pb i 12% Zn. Pianę tę ogrzewa się następnie w retortach, przyczem cynk oddestylowuje, pozostaje zaś ołów, zawierający 8-10% srebra i trochę cynku.

d) *Odciąganie.* Wzbogacony w srebro ołów, otrzymany zapomocą jednej z wyżej opisanych metod, poddaje się następnie utlenieniu, czyli t. zw. procesowi odciągania.

Proces ten polega na utlenieniu wszystkich metali z wyjątkiem srebra. W tym celu wzbogacony w srebro ołów topi się w piecach płomiennych a następnie kieruje się na jego powierzchnię strumień powietrza, wskutek czego utlenia się ołów wraz z domieszkami cynku, żelaza, niklu, kobaltu i inn. Domieszki bizmutu i miedzi utleniają się na samym końcu. Stopiona glejta wraz z domieszkami innych tlenków metali spływa na powierzchnię stopu i zostaje odciągana aż do t. zw. »błysku«, t. j. do chwili, gdy powłoka z glejty, pokrywająca stop, zerwie się, ukazując świecąca powierzchnię srebra. Otrzymane w ten sposób srebro surowe, zwane błyskowem, zawiera 94-96% Ag. Istnieje obecnie dążność do stosowania miedzi zamiast ołowiu, jako środka do rozpuszczania i gromadzenia srebra.

e) *Metoda otrzymywania srebra przez rozpuszczanie w miedzi.* Jak wynika z załączonego wykresu temperatur topnienia i krzepnięcia stopów srebra z miedzią, tworzą one tylko jeden eutektyk o zawartości 72% Ag (por. rys. 45). Dlatego też miedź, oraz

kamień miedziany (porówn. str. 133) nadają się do rozpuszczania i gromadzenia srebra. Kamień miedziany, zawierający srebro, poddaje się odsrebrzaniu metodą Ziervogela lub też zapomocą elektrolitycznego oczyszczania (rafinacji, porówn. str. 134). W metodzie Ziervogela wzbogacony kamień miedziany, zawierający srebro, praży się naprzód przez parę godzin w temperaturze 600°; tworzy się wówczas siarczan żelaza, który się następnie rozkłada, trochę siarczanu miedzi i — głównie — tlenek miedziawy. Następnie podwyższa się temperaturę i praży w 900°, przyczem siarczan miedzi dysocjuje, cała zaś ilość tlenu miedziawego zamienia się w miedziowy. Utworzony siarczan srebra nie rozkłada się jeszcze w tej temperaturze. Wylugowuje się go wodą, zakwaszoną kwasem siarkowym, i wytrąca srebro z roztworu zapomocą metalicznej miedzi:



Rys. 45.

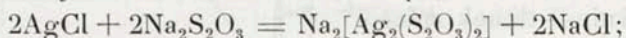
Krzywa krzepnięcia stopów Ag + Cu.



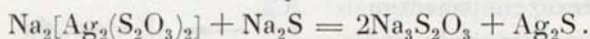
f) Metoda otrzymywania srebra przez rozpuszczanie w rtęci, czyli *metoda amalgamacji* znalazła zastosowanie jedynie przy przeróbce rud, zawierających srebro rodzime oraz chlorki i siarczki. Metoda ta (proces Patio) została wynaleziona w 1557 roku i była niegdyś szeroko stosowana w krajach ubogich w paliwo, jak Meksyk i Peru. Amalgamacja w panwiach, czyli proces Washoe, często była stosowana w drugiej połowie ubiegłego stulecia. Polega ona na tem, że rozdrobnioną rudę wysypuje się do żelaznych panwi, dodając rtęć, roztwór siarczanu miedzi i soli kamiennej, i miele drobno. Żelazo redukuje chlorek miedziowy do miedziawego, a chlorek srebra i chlorek rtęciawy na srebro metaliczne i rtęć. Tworzy się wówczas amalgamat, z którego oddziela się srebro przez destylację z żelaznych retort. Metodę tę zarzucono, gdy ceny srebra spadły, dawała bowiem zbyt małą wydajność.

g) Metody otrzymywania srebra z rud na drodze mokrej

polegają na wytworzeniu chlorku, siarczanu lub cyjanku srebra i wydzieleniu srebra z tych roztworów. Chlorek srebra, otrzymany przez prażenie rudy z solą kamienną, wylugowuje się następnie według najdawniejszej metody Augustina (1843) zapomocą stężonego roztworu soli kamiennej, z otrzymanego zaś roztworu wydziela się srebro przez działanie metalicznej miedzi. W metodzie Patérea (1858), która rozpowszechniła się w Ameryce, rudę wyprażoną z solą kamienną ługowano naprzód wodą, w celu usunięcia rozpuszczalnych chlorków metali, następnie zaś 0,25—0,5% roztworem tiosiarczanu sodu. Chlorek srebra tworzy z tiosiarczanem sodu rozpuszczalną sól zespoloną:

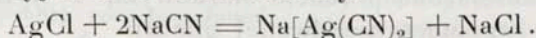


z roztworu tej soli wytrąca się srebro w postaci siarczku zapomocą siarczku sodu lub wapnia:

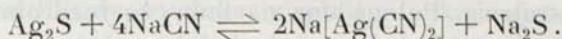


Wytrącony osad siarczku srebra odsacza się, praży i rozpuszcza w stopionym ołowiu a następnie poddaje się procesowi odciągania.

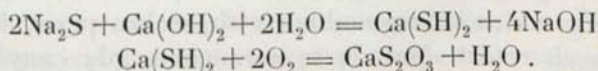
h) Inna metoda polega na ługowaniu chlorku srebra zapomocą roztworu *cyjanku sodowego*, przyczem powstaje rozpuszczalny cyjanek srebrowo-sodowy:



Z roztworu tej soli zespolonej wytrąca się następnie srebro zapomocą wiórków cynkowych. Metoda ługowania zapomocą roztworu cyjanku sodu lub potasu, znalazła w ostatnich czasach zastosowanie do bezpośredniego ługowania dobrze rozdrobnionych rud (Butters, 1902), zawierających srebro rodzime, chlorek lub siarczek srebra. Mniej albo też wcale nie nadają się do przeróbki tą metodą rudy bogate w ołów i piryty. W przypadku siarczku srebra zachodzi podczas ługowania roztworem cyjanku sodowego następująca reakcja odwracalna:



W celu przesunięcia równowagi tej reakcji na prawo należy użyć dużego nadmiaru cyjanku sodu, albo usunąć powstający siarczek sodu, utleniając go do tiosiarczanu lub też działając nań wapnem:



Metoda cyjanowa rozpowszechniła się bardzo w ostatnich czasach i w niektórych krajach całkowicie wyparła inne.

i) *Rafinowanie czyli oczyszczanie srebra.* Do oczyszczania srebra stosowane są dwie metody: metoda przetapiania i elektrolityczna.

Pierwsza metoda polega na przetopieniu srebra błyskowego na czyste srebro wobec słabego utleniania. Proces ten prowadzi się w małych piecach płomiennych o paleniskach z marglu, szamoty, cementu, popiołu kostnego lub t. p. materiału, dodaje się do niego trochę saletry w celu utlenienia domieszki metali obcych i trochę siarczanu srebra w celu usunięcia bizmutu, poczem puszcza się na powierzchnię stopu słaby strumień powietrza. Domieszki obcych metali, które się utleniają i żużlują, usuwa się mechanicznie, pozostaje zaś srebro, zawierające 99,6 — 99,9% Ag i całkowitą ilość złota, które można oddzielić zapomocą elektrolizy.

j) *Metodę oczyszczania srebra zapomocą elektrolizy* stosuje się zazwyczaj w tych przypadkach, gdy srebro zawiera złoto. Elektrolizę przeprowadza się używając jako katody cienkiej płyty ze srebra elektrolitycznego, jako anody zaś płyty srebrnej, centymetrowej grubości ze srebra, zawierającego przynajmniej około 95% Ag; jako elektrolit zaś stosuje się 0,5 — 1,0% roztwór azotanu srebra, zawierający 0,1 — 1% kwasu azotowego. Podczas elektrolizy, przy odpowiednim napięciu i natężeniu prądu elektrycznego, srebro wydziela się na katodzie, miedź pozostaje w roztworze, złoto zaś, ołów i częściowo platyna pozostają w szlamie anodowym. Otrzymane w ten sposób srebro elektrolityczne zawiera, zależnie od stopnia czystości użytej anody, 99,6 — 99,9% Ag.

k) *Produkcja.* Jak wynika z zestawionych niżej danych, dotyczących produkcji, głównymi producentami srebra są:

TABLICA 36.

Rozwój produkcji światowej srebra.

1500 r. —	1 317,4 tonn
1550 „ —	4 937,7 „ (początek eksploatacji złóż amerykańskich)
1600 „ —	8 319,7 „
1700 „ —	6 739,8 „
1800 „ —	17 463,9 „
1900 „ —	28 681,6 „

Znaczny spadek produkcji srebra przypada na lata 1800-1870.

W nowszych czasach produkcja srebra dzieli się między poszczególne kraje w sposób następujący:

TABLICA 37.
Produkcja srebra w tonnach.

Kraje	1901	1913	1920	1929
Europa	1 136,5	511,3	265,8	362,5
Azja	59,0	161,2	287,3	542,5
Afryka	—	32,9	38,5	40,5
Ameryka Północna . .	3 838,0	5 257,6	4 205,0	5 972,6
Ameryka Śr. i Poł. . .	250,0	474,7	512,0	1 000,2
Australja	180,0	563,9	48,9	307,6
Produkcja światowa . .	5 463,5	7 001,7	5 357,5	8 135,9

W miarę wzrostu produkcji ceny srebra bardzo znacznie spadły i osiągnęły minimum w roku 1916, potem zaś znowu się podniosły. Stosunek wartości srebra do złota wynosił około roku 1500 1:11:

TABLICA 38.
Stosunek cen złota i srebra.

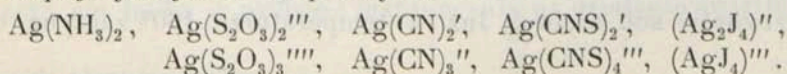
1500 r. — 1:10,75	1800 r. — 1:15,50	1900 r. — 1:33,24
1600 „ — 1:12,25	1850 „ — 1:15,36	1935 „ — 1:50,02
1700 „ — 1:15,21	1890 „ — 1:27,05	

C. Własności fizyczne i chemiczne. Srebro jest metalem szlachetnym, o silnym białym połysku i łatwo daje się polewować; krystalizuje w sześciannach i ośmiościanach układu regularnego. Jego temperatura topnienia $t_t = 961^\circ$, temperatura wrzenia $t_w = 2050^\circ$, ciężar właściwy $d = 10,49$, twardość 2,5 do 3,0. Srebro jest najlepszym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Po złocie jest ono najbardziej kowalnym metalem, daje się walcować na listki o grubości 0,0027 mm i wyciągać w drut tak cienki, że 1 kilometr jego waży zaledwie 0,5 gr. Posiada barwę białą w świetle odbitem, fioletową zaś do niebiesko-zielonej w świetle przechodzącem. Odmiany alotropowe nie są znane. W stanie ciekłym srebro rozpuszcza do 24 objętości tlenu, podczas krzepnięcia zaś wydziela 22 objętości; wywołuje to rozpryskiwanie krzepnącego srebra. Srebro można łatwo

otrzymać w stanie koloidalnym. Na rozcieńczone roztwory azotanu srebra w obecności soli Seignette'a albo dekstryny działa się aldehydem mrówkowym albo taniną; wydziela się wówczas czekoladowo brunatny osad, który po skłóceniu z czystą wodą rozpuszcza się i tworzy dosyć trwały roztwór koloidalny barwy brunatnej, zwłaszcza po dodaniu koloidów ochronnych np. białka. Otrzymane w ten sposób *srebro koloidalne*, zwane kolargolem, spotyka się w handlu pod postacią ciemnych bezpostaciowych kawałków. Srebro koloidalne można otrzymać również zapomocą innych metod.

Srebro jest odporne na działanie tlenu nie tylko w zwykłej, ale i w wyższej temperaturze; pod ciśnieniem natomiast działa tlen na srebro, tworząc tlenek Ag_2O . Ozon utlenia je na nad-tlenek. Woda w obecności powietrza rozpuszcza stopniowo bardzo niewielkie ilości srebra, dające się wykryć przez zabójcze działanie na pewne wodorosty. Srebro posiada w bardzo nieznacznym stopniu zdolność wypierania jonów wodorowych z roztworu, dlatego rozpuszcza się ono tylko w kwasach utleniających, jak np. w kwasie azotowym, a nadto w stężonym kwasie siarkowym na gorąco. Siarkowodor działa na srebro już w zwykłej temperaturze, tworząc siarczek, wskutek czego powierzchnia srebra czernieje. Wodorotlenki metali, zwłaszcza wodorotlenek sodowy, nie działają na srebro nawet w stanie stopionym (KOH nieco je nadgryza). Natomiast stopiony nadtlenek sodu atakuje je bardzo energicznie, stopiony zaś chlorek sodu zamienia je na chlorek srebra.

Srebro występuje w związkach swych prawie wyłącznie jako pierwiastek jednowartościowy, w trójtlenku Ag_2O_3 jest ono jednak prawdopodobnie trójwartościowe. Można przypuścić, że istnieją jony Ag_2^+ oraz Ag_3^+ . Sproszkowane srebro rozpuszcza się w roztworach azotanu srebra, z których podczas ochładzania wydzielają się kryształy srebra, zachodzi przytem prawdopodobnie reakcja $\text{Ag} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$. Wskutek małego elektropowinowactwa srebro posiada zdolność do tworzenia jonów zespolonych. Jon srebrowy tworzy z amonjakiem i jego pochodnymi katjony zespolone, z anjonami zaś, jak tiosiarkowy, cyjanowy, rodanowy, azotynowy, chlorowcowe i inne — anjony zespolone, poczęści bardzo trwałe. Stwierdzono np. istnienie następujących jonów zespolonych:



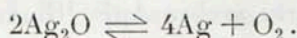
Na tej własności jonu srebrowego polega rozpuszczalność trudnorozpuszczalnych soli srebra w roztworach amonjaku, tiosiarczanów i innych.

Sole srebrowe silnych kwasów nie ulegają hydrolizie w wodnych roztworach i wykazują reakcję obojętną, ponieważ wodorotlenek srebra jest silną zasadą. Srebro tworzy stopy z całym szeregiem metali, w których zawartość srebra podaje się na 1000 części, mówi się np. srebro 900-tnej próby czyli 90%-owe. Bardzo wiele stopów srebra znalazło zastosowanie praktyczne. Wszystkie rozpuszczalne sole srebra są dla organizmu ludzkiego trujące.

D. Zastosowania. Srebro używane jest pod postacią stopu z miedzią do wyrobu monety srebrnej, a także przedmiotów ozdobnych i kosztowności. Często posrebrza się niem przedmioty miedziane lub stopy miedzi. Posrebrzanie skutecznie się dwiema metodami: 1) Powierzchnię przedmiotu posrebrzanego pokrywa się amalgamatem srebra, a następnie ogrzewa w celu usunięcia rtęci. 2) Zapomocą kwasu azotowego trawi się na-przód powierzchnię, a następnie gotuje w roztworze, powstałym przez rozpuszczenie chlorku srebra w roztworze chlorku sodu i kamienia winowego; albo też — w celu uzyskania grubszego pokrycia — nakłada się srebro na przedmioty drogą elektrolityczną z roztworu cyjanku srebrowo-potasowego. Srebro używane jest również do wyrobu luster srebrnych, które w ostatnich latach wyparły niemal całkowicie lustra rtęciowe. Wyrób ich polega na tem, że powierzchnie szklane, mające ulec posrebrzeniu, poleruje się i usuwa z nich tłuszcz, następnie zaś redukuje się amonjakalny roztwór azotanu srebra, zadany małą ilością wodorotlenku sodowego i cukrem mlekowym lub solą Seignette'a. W tych warunkach lustro srebrne tworzy się już po kilku minutach. Można również używać do tego celu mieszaninę roztworu azotanu srebra, alkoholu metylowego i aldehydu mrówkowego. Z ważniejszych zastosowań wymienić jeszcze należy stosowanie srebra koloidalnego czyli t. zw. kolargolu w medycynie oraz azotanu srebra do zwalczania chorób infekcyjnych.

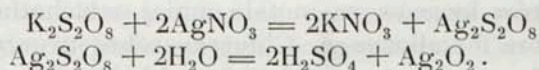
E. Związki srebra: a) *Tlenek srebra*, Ag_2O wytrąca się w postaci bezpostaciowego osadu barwy ciemnobrazowej podczas dodawania wodorotlenku sodowego lub potasowego do roztworów soli srebra. Już w temperaturze 160° zaczyna on

ulegać dysocjacji. W temperaturze 250° przebiega ona w sposób gwałtowny:



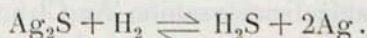
W wodzie jest on trudnorozpuszczalny (w 1 litrze 0,025 gr.). Podczas rozpuszczania powstaje wodorotlenek srebrowy AgOH , który jest silną zasadą, barwi bowiem lakmus na niebiesko i przyciąga chciwie dwutlenek węgla. Tlenek srebra rozpuszcza się w wodnych roztworach amoniaku, tworząc związek o składzie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$. Podczas dłuższego stania lub ogrzewania, względnie odparowywania, wydzielają się z roztworu tego związku czarne kryształy soli, zwanej srebrem piorunującym Bertholleta o składzie NAg_3 lub NHAg_2 , różnej od azydru srebra AgN_3 , który wydziela się jako biały serowaty osad podczas działania na roztwór azydru sodowego roztworem azotanu srebra. Istnienie niższych tlenków srebra jest wątpliwe, istnieje natomiast nadtlenek Ag_2O_2 oraz trójtlenek Ag_2O_3 .

☒ *b) Nadtlenek srebra*, Ag_2O_2 otrzymuje się bezpośrednio przez działanie ozonu na płytkę srebrną, która pokrywa się w tych warunkach czarną powłoką. Jest to dość czuła reakcja na ozon. W większych ilościach otrzymać można ten związek przez działanie nadsiarczanu potasu na azotan srebra lub utlenienie elektrolityczne soli srebrowych na anodzie w alkalicznych lub w kwaśnych roztworach. W pierwszym przypadku powstaje początkowo nadsiarczan srebra, który ulega szybkiej hydrolizie:



Nadtlenek srebra jest bardzo nietrwały i rozkłada się, wydzielając tlen już podczas przemywania go wodą. ☒

c) Siarczek srebra, Ag_2S otrzymuje się przez działanie siarkowodoru na roztwory soli srebrowych, jako czarny bezpostaciowy osad. Można go również otrzymać w postaci krystalicznej. W przyrodzie występuje jako argentyt i akantyt. Siarczek srebra powstaje już w zwykłej temperaturze w powolnym tempie podczas działania siarki na srebro. Jest to najtrudniej rozpuszczalna sól srebra. Z wodorem reaguje ona w sposób odwracalny:



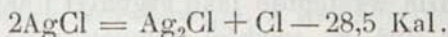
d) Fluorek srebra, AgF jest substancją koloru żółtego, rozpuszcza się łatwo w wodzie i jest nieczuły na działanie światła.

Tworzy on z wodą wodziany $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Znamy również kwaśne fluorki srebra $\text{AgF} \cdot \text{HF}$ i $\text{AgF} \cdot 3\text{HF}$ (porówn. T. I, str. 356).

e) *Chlorek srebra*, AgCl wydziela się pod postacią białego serowatego osadu podczas działania na wodne roztwory soli srebra roztworów rozpuszczalnych chlorków lub kwasu solnego. W postaci krystalicznej można go otrzymać przez rozpuszczenie w kwasie solnym lub roztworach amonjaku i powolne odparowanie roztworu. Krystalizuje w układzie regularnym, jego temperatura topnienia $t_i = 449^\circ$, a temperatura wrzenia $t_w = 1554^\circ$. Spotyka się również w przyrodzie jako kerargiryt, czyli t. zw. srebro rogowe. W wodzie chlorek srebra rozpuszcza się bardzo trudno (w 100 gr H_2O : 0,00153 gr. AgCl), stosunkowo łatwo natomiast w stężonym kwasie solnym. Jeszcze łatwiej rozpuszcza się w wodnych roztworach amonjaku, tiosiarczanu sodu oraz cyjanku potasu i sodu, jak wynika z następujących danych. 100 g rozpuszczalnika rozpuszcza w temperaturze 20° następujące ilości chlorku srebra:

3% NH_3	15% NH_3	20% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5% KCN
1,4	7,58	6,10	2,75 g AgCl

Chlorek srebra rozpuszcza się również, aczkolwiek trudniej, w stężonych roztworach chlorków, wskutek tworzenia się soli zespolonych. Chlorek srebra, działając w obecności wody lub roztworów kwasów na metale mniej szlachetne, redukuje się do srebra metalicznego. Chlorek srebra tworzy z amonjakiem krystaliczne sole (amonjaki) o składzie $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ i $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, posiadające określone prężności pary amonjaku. Na świetle chlorek srebra rozkłada się, wydzielając chlor i barwiąc się początkowo na fioletowo, później zaś na brązowo. Dawniej przypuszczano, że zachodzi przytem następująca reakcja endotermiczna:



Obecnie zaś należy uznać za dowiedzione, że chlorek srebra, zabarwiony na świetle, jest raczej stałym roztworem srebra w chlorku srebra, aniżeli mieszaniną Ag_2Cl z chlorkiem srebra. Światło wykonuje zatem w tym procesie bardzo znaczną pracę wewnętrzną. Szczególnie silnie rozkładają chlorek srebra promienie ultrafioletowe; proces ten zostaje przyspieszony w obec-

ności substancyj odtleniających. Rozkład chlorku srebra na świetle nie jest jednak wprost proporcjonalny do intensywności światła, powstające bowiem srebro pochłania silnie światło i chroni przez to leżące pod nim warstwy chlorku srebra od dalszego rozkładu.

f) *Bromek srebra*, AgBr wydziela się w postaci żółtawego serowatego osadu pod wpływem działania na roztwory soli srebrowych roztworami bromków. Jego temperatura topnienia $t_t = 419^\circ$; stapia się on na ciecz pomarańczowo-czerwoną, która po ochłodzeniu krzepnie na żółtą masę. Znany jest również w postaci kryształów układu regularnego. W wodzie jest trudniej rozpuszczalny od chlorku srebra ($0,000084 \text{ g}$ w 1 litrze), stosunkowo łatwo natomiast rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym i bromowodorowym. Łatwiej rozpuszcza się w wodnych roztworach tiosiarczanu sodu i cyjanku potasu, w roztworach amonjaku zaś jest trudniej rozpuszczalny od chlorku srebra.

g) *Jodek srebra*, AgJ otrzymuje się, podobnie jak chlorek i bromek, pod postacią jasno żółtego bezpostaciowego osadu. Po stopieniu i ochłodzeniu krzepnie w temperaturze 555° , tworząc początkowo kryształy układu regularnego, które w 146° zamieniają się na kryształy heksagonalne. Jest on jeszcze trudniej rozpuszczalny w wodzie od bromku srebra (w 100 gr H_2O rozpuszcza się $1,33 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ AgJ) i niemal nierozpuszczalny w roztworach amonjaku. Rozpuszcza się natomiast w roztworach tiosiarczanu sodu, cyjanku potasu, jodowodoru. Trudna rozpuszczalność omówionych związków chlorowcowych srebra oraz możliwość bezpośredniego ważenia ich umożliwiły dokładne oznaczenie ilości srebra, względnie chlorowców w związkach chemicznych, zawierających te pierwiastki. Dlatego też najdokładniejsze oznaczenia ciężarów równoważnikowych polegają na przemianach, zmierzających do wytworzenia związków chlorowcowych srebra.

⊗ h) Wszystkie 3 chlorowcowe sole srebra, AgCl , AgBr i AgJ są dobrymi przewodnikami prądu elektrycznego w stanie stałym. Z badań Tubandt'a wynika, że są one przewodnikami »jonowemi« czyli elektrolitami. Największe przewodnictwo posiada stały jodek srebra AgJ , który istnieje w dwóch polimorficznych odmianach. Jedna z nich, heksagonalna jest trwała w niskich temperaturach i okazuje stosunkowo nie-

znaczne przewodnictwo właściwe (0,000 34 odwr. omów). W 145° heksagonalna modyfikacja ulega przemianie na regularną, której przewodnictwo jest znacznie większe i wynosi 1,31 odwr. omów. Zarówno obie odmiany jodku srebra, jak również chlorek srebra są przewodnikami katjonowymi: t. j. przewodnikami prądu są w przeważnej części kationy srebra, podczas kiedy aniony biorą tylko w nieznacznej mierze udział w przenoszeniu prądu elektrycznego. ☒

TABLICA 39.

Rozpuszczalność soli srebra w g na 100 g wody.

AgCl . . .	2,72.10 ⁻⁴	AgJ . . .	1,33.10 ⁻⁷
AgBr . . .	2,91.10 ⁻⁵	AgCN . . .	2,2.10 ⁻⁵

☒ *i) Fotografja.* Związki srebra są w wysokim stopniu światłoczułe. Pod wpływem światła ulegają one redukcji, wydzielają srebro i zabarwiają się wskutek tego na kolor ciemny. Światłoczułe są np. AgCl, AgBr, AgJ, Ag₂C₂ i AgN₃. ☒

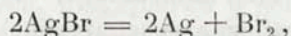
☒ Największą światłoczułością odznacza się bromek srebra, i na tej własności opiera się jego zastosowanie do fotografji. Używa się w tym celu płyt szklanych lub celulooidowych błon (filmów), pokrytych koloidalną zawiesiną bromku srebra w żelatynie. Zawiesinę taką otrzymuje się przez zmieszanie rozтворów bromku potasu i azotanu srebra w żelatynie i przez ogrzewanie powstałego w ten sposób koloidalnego osadu bromku srebra w żelatynie (»dojrzewanie płyty«)—w celu zamiany drobnych cząstek osadu na grubsze. ☒

☒ Sam proces fotografji składa się z 3 zasadniczych operacyj: z naświetlenia, wywołania i utrwalenia. Sam proces »zdjęcia« polega na naświetleniu płyty (lub błony) w ciągu bardzo krótkiego czasu (zależnego oczywiście od natężenia światła). Po »naświetleniu« płyta nie wykazuje żadnych widocznych zmian. A jednak zawiera ona już obraz »zjętego« przedmiotu, lecz »w stanie utajonym«. »Wywołanie« utajonego obrazu polega na działaniu chemicznym pewnych odczynników, będących środkami odtleniającymi. Pod wpływem działania tych odczynników bromek srebra ulega odtlenieniu w miejscach naświetlonych i wydziela w tych miejscach srebro. ☒

☒ Nie ulega kwestji, że proces odtlenienia bromku srebra

jest procesem samorzutnym, który może odbywać się nawet w ciemności. Ale reakcja odbywa się pociemku niesłychanie wolno. Światło przyspiesza tę reakcję, odgrywa więc rolę katalizatora. Jednak w ciągu krótkiego czasu, jaki trwa naświetlenie płyty fotograficznej, rozkład bromku srebra odbywa się w bardzo nieznacznym stopniu, i srebro, powstałe pod wpływem naświetlenia, pozostaje w stanie koloidalnej zawiesiny w żelatynie, która jest niewidoczna dla oka. ☒

☒ Podczas *wywoływania* działanie wywoływacza zaczyna się w tych miejscach, w których pod wpływem uprzedniego naświetlenia wytworzyły się już »zarodki« srebra. Zarodki te »rosną« wskutek reakcji:

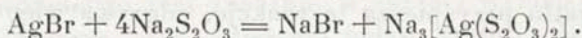


t. j. redukcji, odbywającej się przez działanie »wywoływacza« (siarczanu żelazawego, hydrochinonu, metolu lub innych środków odtleniających). Ponieważ ilość zarodków jest prawie proporcjonalna do natężenia światła, więc te miejsca, które były mniej naświetlone (cienie), wykażą mniej zarodków. W miejscach, silniej naświetlonych, podczas wywoływania wydzieli się więcej srebra, i miejsca takie zostaną zaciemnione; miejsca, słabo naświetlone, zostaną natomiast pokryte cieńszą warstwą srebra i zostaną mniej zaciemnione, miejsca zaś, wcale nie naświetlone, zupełnie nie ulegną redukcji i pozostaną niezmiennione. ☒

☒ Obraz, wywołany w ten sposób, będzie odwrotnym odbiciem rzeczywistości, czyli *negatywem*: przedmioty jasne będą w nim bowiem odbite na ciemno, przedmioty ciemne zaś dadzą odbicia jasne. Pozatem zaś obraz, otrzymany bezpośrednio po wywołaniu, będzie bardzo nietrwały: musi on być przechowywany i oglądany tylko w ciemności albo przy słabym czerwonym świetle (które nie działa na płytę fotograficzną), ponieważ na świetle ulegną odtlenieniu i zaczernieniu wszystkie miejsca na płycie, i obraz zupełnie zniknie. ☒

☒ *Utrwalenie* wywołanych płyt polega na usunięciu z nich bromku srebra, nie zredukowanego ani pod wpływem światła ani pod działaniem wywoływacza. Osiąga się to przez poddanie wywołanej płyty w ciemności działaniu tiosiarczanu sodu (»utrwalacza«). Tiosiarczan sodu rozpuszcza, jak nam już wiadomo, bromek srebra, tworząc łatworozpuszczalną sól zespo-

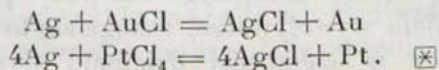
loną, nie rozpuszcza natomiast metalicznego srebra. Proces utrwalania odpowiada więc reakcji:



Po usunięciu bromku srebra płyta musi być starannie przemyta w bieżącej wodzie, poczem już można ją oglądać i przechowywać na świetle. ☒

☒ *Kopjowanie* ma na celu przygotowanie odbitek czyli kopij ze zdjęcia, czyli z »negatywu«. Kopjowanie jest w zasadzie powtórzeniem procesu naświetlania. Na papier światłoczuły nakłada się wywołaną i utrwaloną uprzednio płytę fotograficzną i wystawia się papier wraz z płytą w ramce na działanie światła sztucznego lub naturalnego. Wówczas te miejsca, które na płycie fotograficznej (»negatywie«) zostały zaciemnione, pozostają na papierze światłoczułym białe, podczas kiedy miejsca jasne wywołują zaciemnienie na kopji. W ten sposób przez skopjowanie negatywu otrzymuje się »pozytywne« odbicie przedmiotu fotografowanego. Do kopjowania używa się papieru, pokrytego warstwą żelatyny, zawierającej zawieszinę bromku srebra, podobnie jak płyta lub błona fotograficzna. Częściej jednak zamiast bromku srebra używa się do kopjowania chlorku srebra, który jest mniej światłoczuły i wymaga dłuższego naświetlania. W tym przypadku wystawia się ramkę z płytą i papierem chlorosrebrowym na działanie światła słonecznego. Od czasu do czasu sprawdza się stopień zaczerwienia kopji i przerywa się naświetlanie wtedy, kiedy obraz jest dostatecznie widoczny. Kopja po naświetleniu musi oczywiście zostać utrwalona przez działanie tiosiarczanu sodowego, przemyta i wysuszona. ☒

☒ *Tonowanie*. Obraz, powstały przez wydzielenie srebra na papierze światłoczułym, posiada szare zabarwienie. W celu nadania obrazowi ładniejszego »tonu« poddaje się fotografię działaniu chlorku złota lub chlorku platyny. Srebro wypiera wówczas z roztworu złoto, względnie platynę, które dają tony obrazów piękniejsze niż osad srebra. Tonowanie opiera się więc na reakcjach:



k) *Azydek srebra*, AgN_3 otrzymuje się, jak już wspomniano, przez zadanie roztworu azydku sodowego roztworem azotanu

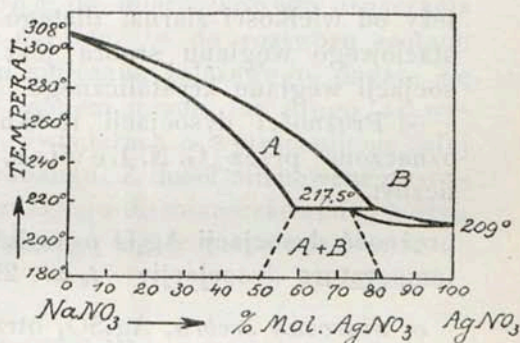
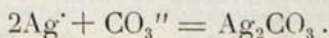
srebra. Tworzy białe igły o silnych własnościach wybuchowych (por. t. I, str. 201). Srebro piorunujące Bertholleta Ag_3N lub Ag_2HN wydziela się z amonjakalnych roztworów tlenku srebra w postaci czarnych kryształów, wybuchających już przy pocieraniu.

l) *Acetylenek srebra*, Ag_2C_2 wydziela się jako biały serowaty osad podczas działania acetyleny na amonjakalne roztwory azotanu srebra. Na świetle szybko czernieje, podczas ogrzewania zaś oraz od uderzenia wybucha.

m) *Azotan srebra*, AgNO_3 jest najważniejszą i najczęściej stosowaną solą srebra. Otrzymuje się go przez rozpuszczanie srebra na gorąco w kwasie azotowym w postaci bezbarwnych kryształów rombów, ulegających w temperaturze 160° przemianie na kryształy heksagonalne o temperaturze topnienia 209° . Rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie oraz w alkoholu. Jest częściowo izomorficzny z azotanami litu i sodu, jak wynika z rys. 46. Azotan srebra, w przeciwieństwie do azotanów większości metali ciężkich, nie jest hygroskopijny. Jest on nieczuły

na działanie światła, o ile nie są obecne substancje organiczne, które go redukują. Wodne jego roztwory redukują się również fosforem do srebra koloidalnego. Tworzy związki zespolone z innymi solami srebra (por. str. 159). Na skórę działa utleniająco i wydziela czarny osad srebra. Posiada własności antyseptyczne i stosowany jest w medycynie (zwykle w postaci stopionych pałeczek) jako t. zw. kamień piekielny (lapis infernalis) do przypalania zakażonych miejsc skóry.

⊗ n) *Węglan srebra*. Ag_2CO_3 wypada z roztworu w postaci białego serowatego osadu od dodania rozpuszczalnych węglanów do roztworu azotanu srebra wskutek reakcji między jonami:

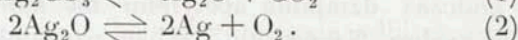
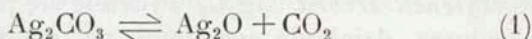


Rys. 46.

Krzywa krzepnięcia i topnienia stopów: $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (ograniczona rozpuszczalność w stanie stałym).

Łatwo rozpuszcza się w roztworze amonjaku, z którego wydziela się po ulotnieniu się gazu w postaci krystalicznej. ☒

☒ Podczas ogrzewania węglan srebra ulega dysocjacji na dwutlenek węgla i tlenek srebra, w wyższych temperaturach zaś na srebro, tlen i dwutlenek węgla:



Dysocjacja węglanu srebra podług reakcji (1) jest odwracalna. Stosownie do reguły faz (tom I, str. 228) układ ten należy do układów jednozmiennych: temperatura dysocjacji jest więc zależna od ciśnienia cząstkowego CO_2 nad Ag_2CO_3 . Podług pomiarów Krustinsona temperatury dysocjacji preparatu krystalicznego są następujące:

ciśnienie CO_2 : $p_d =$	200	300	400	500	600	700	800	mm
temp. dysocj.: $t_d =$	183	192	199	205	211	214	217	°C

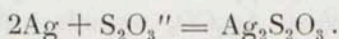
Stosownie do wymagań termodynamiki, prężność dysocjacji zależy od wielkości ziarna: dlatego prężność dysocjacji bezpostaciowego węglanu srebra jest większa od prężności dysocjacji węglanu krystalicznego. ☒

☒ Prężności dysocjacji tlenku srebra (reakcja 2) zostały oznaczone przez G. N. Lewisa, który znalazł następujące liczby:

prężność dysocjacji Ag_2O $p_d = 5 \cdot 10^{-4}$	20,5	32	207	atmosfer
temperatura dysocjacji: $t_d =$	25	302	325	445°C ☒

o) *Siarczan srebra*, Ag_2SO_4 otrzymuje się przez rozpuszczenie srebra w gorącym stężonym kwasie siarkowym. Tworzy białe kryształy rombowe o temperaturze topnienia 660° , izomorficzne z bezwodnym siarczanem sodu. W wodzie jest trudnorozpuszczalny (100 gr H_2O rozpuszcza w 100° 1,45 gr Ag_2SO_4).

☒ p) *Tiosiarczan srebra*, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ powstaje przez dodanie tiosiarczanu sodowego do roztworów soli srebrowych wskutek reakcji jonowej:



Osad tego związku jest jednak nietrwały i czernieje prędko wskutek powstawania siarczku srebra:



W nadmiarze tiosiarczanu sodowego osad tiosiarczanu rozpuszcza się łatwo, tworząc sól zespoloną, o której mówiliśmy poprzednio: $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Powstawanie tej soli zespolonej jest przyczyną rozpuszczalności nierozpuszczalnych soli srebrowych w roztworze tiosiarczanu sodu. ☒

q) *Cyjanek srebra*, AgCN wytrąca się jako biały serowaty osad podczas działania na roztwory soli srebra równoważnych ilości roztworów cyjanku potasu. Nadmiar cyjanku potasu rozpuszcza utworzony cyjanek srebra, ponieważ tworzy się łatwo rozpuszczalny cyjanek srebrowopotasowy $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. W wodzie cyjanek srebra jest trudnorozpuszczalny (100 gr H_2O rozpuszcza $4 \cdot 10^{-4}$ g AgCN).

r) *Rodanek srebra*, AgCNS wydziela się po zadaniu roztworów soli srebra roztworem rodanku potasowego, jako biały serowaty osad, trudnorozpuszczalny w wodzie. Z roztworem rodanku potasowego daje rozpuszczalną sól zespoloną $\text{K}[\text{Ag}(\text{CNS})_2]$. Reakcja tworzenia się rodanku srebrowego z roztworów azotanu srebra i rodanku potasu odbywa się ilościowo, co wyzyskano w metodzie Volharda do miareczkowego oznaczania srebra. Metoda ta polega na tem, że do roztworu azotanu srebra, zadanego roztworem siarczanu żelazawego, dodaje się roztworu rodanku potasu o znanym mianie tak długo, aż wystąpi czerwone zabarwienie, świadczące o wytrąceniu się całej ilości srebra pod postacią rodanku. Z ilości mianowanego roztworu rodanku potasowego zużytego do miareczkowania, można obliczyć ilość srebra, znajdującego się w roztworze.

4. ZŁOTO, Au.

A. *Odkrycie i występowanie.* Złoto znane było już w czasach przedhistorycznych. U wszystkich plemion dzikich spotykano ozdoby ze złota, jest to bowiem metal najdostępniejszy, metal miękki, pozwalający wyrabiać narzędzia i oręż. Prawdopodobnie już w czasach przedhistorycznych zwróciło ono na siebie uwagę człowieka swą odpornością na działanie wszelkich czynników atmosferycznych. Złoto już było używane do wyrobu monety w Chinach na 2000 lat przed erą chrześcijańską, było ono również od niepamiętnych czasów używane do wyrobu ozdób.