

U ionskoj se stupici isti procesi, tj. izolacija, kolizijski aktiviran raspad i karakterizacija iona događaju u istom prostoru, ali u različito vrijeme. To je također, s obzirom na vremenski slijed, tandemna tehnika koja se, zahvaljujući mnogim prednostima, u posljednje doba snažno razvila.

Na temelju opisanih snimanja tandemnom spektrometrijom masa dobiva se precizan uvid u nastajanje fragmentacije bilo kojeg iona u spektru, što je od neprocjenjive koristi u određivanju strukture ispitivanog spoja. Ta tehnika pruža velike mogućnosti za analizu smjesa, posebno smjesa organskih spojeva, jer se u istom instrumentu sastoji smjese i odjeljuju i karakteriziraju. Bit je analize u tome da se prikladnom ionizacijom stvore samo molekularni ioni sastojaka, a zatim se svaki posebno analizira već opisanim postupkom.

Kvalitativna i kvantitativna analiza pomoću spektrometra masa ne primjenjuju se samo u kemiji nego i u biokemiji, toksikologiji, ekologiji i sličnim područjima. Za kvalitativnu analizu uspoređuje se snimljeni spektar s poznatim spektrima, za što se upotrebljavaju banke podataka i elektronička računala. Kvantitativna analiza temelji se na proporcionalnosti mjerene ionske struje s parcijalnim tlakom uzorka u ionskom izvoru. Spektrometrija masa zbog svoje je velike osjetljivosti vrlo prikladna za analizu tragova primjesa, a može registrirati i velike razlike koncentracija.

Različite složene smjese mogu se vrlo uspješno analizirati spektrometrijom masa. Pritom se često ne radi samo o određivanju komponenata smjese nego i o skupnoj analizi pojedinih vrsta spojeva, npr. u smjesama ugljikovodika pri analizi naftnih derivata.

Analiza smjesa pomoću tandemne spektrometrije masa već je opisana u poglavlju o određivanju strukture kemijskih spojeva. Posebno mjesto u analizi smjesa zauzimaju tzv. *vezane tehnike*, u kojima se spektrometrija masa povezuje s kromatografskim tehnikama. Tako se kombiniraju dobra svojstva spektrometra masa kao detektora (specifičnost, osjetljivost) s odlikama kromatografa (moć odjeljivanja). Najpoznatija je vezana tehnika plinska kromatografija-spektrometrija masa (engl. Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC/MS), u kojoj se komponente smjese odjeljuju na koloni plinskog kromatografa i iz nje izravno, bez izolacije, ulaze u spektrometar masa na analizu. Za takvu je analizu dovoljna koncentracija tvari u dijelovima na bilijun ($1:10^{12}$), a može se provesti u kratkom vremenu, pogotovo ako su detektor i uređaj za očitavanje spektrometra izravno vezani na elektroničko računalo. Zato su tom vezanom tehnikom moguće analize složenih smjesa od stotinjak sastojaka, koje su klasičnim tehnikama analize praktički neizvedive.

U posljednje se doba i kapljevinna kromatografija uspješno kombinira sa spektrometrijom masa (LC/MS) povezivanjem tih instrumenata posredstvom superkritičnih kapljevinna te zahvaljujući specijalnim tehnikama ionizacije kao što su toplinsko raspršivanje (engl. Thermospray), bombardiranje brzim atomima s konstantnim strujanjem i ionizacija pri atmosferskom tlaku.

Novije spektrometrijske tehnike

Poznato je više novijih spektrometrijskih tehnika za koje se očekuje da će biti sve važnije, posebno u analizi tragova.

Fotoakustična spektrometrija (engl. Photoacoustic Spectrometry, PAS) tehnika je u kojoj je mjereni signal razmjeran onom dijelu apsorbaranog zračenja koji se, nakon pobuđivanja atoma, u procesu dezaktivacije na kraju pretvara u toplinu. Ako se izvor pobuđivanja modulira, uzorak se periodično grije i hladi, a kao posljedica nastaju tlačni valovi iste frekvencije kao što je frekvencija modulacije izvora. Tlačni se valovi detektiraju pomoću akustičnog pretvornika (mikrofon, piezoelektrični sklop). Iako je o fotoakustičnom efektu izvijestio A. G. Bell još 1880, do sredine 70-ih godina ovog stoljeća nije za nj bilo većeg zanimanja. Ta se tehnika upotrebljava za studij apsorpcijskih svojstava plinovitih, kapljevitih i čvrstih uzoraka u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području. Osjetljivost tehnike pokazuje podatak

da je u plinovitim uzorcima u ćeliji duljine 10 cm moguće mjeriti apsorpcijske koeficijente čak do 10^{-10} cm^{-1} . U analitičkoj primjeni najčešće se određuju plinoviti onečišćivači, pri čemu se, uz upotrebu laserskog izvora, dosežu granice detekcije od 0,1...10 dijelova na milijardu za kemijske vrste kao što su metan, amonijak, dušik-monoksid i sumpor-dioksid.

Spektrometrija toplinskom lećom (engl. Thermal Lensing Spectrometry) osniva se na efektu toplinske leće koji je otkriven sredinom 60-ih godina ovog stoljeća. Efekt se sastoji u tome da se kapljevit uzorak postavljen na put laserske zrake ponaša kao divergentna leća. Naime, ako se na put laserske zrake postavi kapljevinna koja slabo apsorbira, ona se zbog optičke apsorpcije zagrijava. U njoj se uspostavlja temperaturni profil koji se poklapa s profilom intenziteta lasera, a taj se može opisati Gaussovom funkcijom. Zbog zagrijavanja kapljevinna se širi, pa nastaje gradijent indeksa loma u uzorku. Većina kapljevinna ima pozitivan koeficijent toplinskog širenja i negativan temperaturni koeficijent indeksa loma, pa to stvara efekt divergentne leće. Budući da je signal uzrokovan efektom toplinske leće jači od signala obične (normalne) apsorpcije, ta se tehnika primjenjuje za analizu tragova. Ako je molarni apsorpcijski koeficijent velik ($\geq 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mogu se detektirati tvari u koncentraciji reda veličine $10^{-11} \text{ moldm}^{-3}$. Moguća je i primjena te tehnike u vezanom sustavu s kapljevinnom kromatografijom visokog učinka.

Mnogo su unapređenju spektrometrije pridonijele tehnike u kojima je uklonjeno Dopplerovo proširenje linija, koje često onemogućuje dobivanje dijela informacija o strukturi tvari. U tu skupinu pripadaju *spektrometrija kolimirane zrake molekula* (engl. Collimated Molecular Beam Spectroscopy), gdje se uzorak uvodi na put laserske zrake kao dobro kolimirana zraka molekula, zatim *spektrometrija zasićenja* (engl. Saturation Spectroscopy), gdje se za dobivanje spektra bez Dopplerova proširenja linija primjenjuje selektivno zasićenje molekularnih prijelaza, te neke druge tehnike koje se temelje na primjeni laserskog izvora.

LIT.: H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, Instrumental Methods of Analysis. Van Nostrand, London 1965. – G. W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis. McGraw-Hill, New York 1969. – W. F. Pickering, Modern Analytical Chemistry. Dekker, New York 1971. – D. A. Skoog, D. M. West, Principles of Instrumental Analysis. Holt, Reinhardt, Winston, New York 1971. – H. A. Strobel, Chemical Instrumentation: A Systematic Approach to Instrumental Analysis. Addison-Wesley, Reading Massachusetts 1973. – E. D. Olsen, Modern Optical Methods of Analysis. McGraw-Hill, New York 1975. – F. W. Fifield, D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry. International Textbook, London 1975. – H. H. Bauer, G. D. Christian, J. E. O'Reilly, Instrumental Analysis. Allyn and Bacon, Boston 1978. – L. C. Feldman, J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis. North-Holland, New York 1986. – R. D. Braun, Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill, New York 1987. – J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, Spectrochemical Analysis. Prentice-Hall, London 1988. – Autorenkollektiv, Analytikum. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990.

D. Maljković

SREBRO (Argentum, Ag), kemijski element s atomnim brojem 47 i relativnom atomnom masom 107,868. Nalazi se u IB podskupini periodnog sustava elemenata, između bakra i zlata i pripada skupini plemenitih metala. Prirodno se srebro sastoji od dva stabilna izotopa: ^{107}Ag (51,83%) i ^{109}Ag (48,17%). Od radioaktivnih izotopa srebra praktičnu važnost ima samo izotop ^{110}Ag s vremenom poluraspada 253 dana. Elektronska konfiguracija atoma srebra je $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. Energija ionizacije za prijelaz $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^{3+}$ iznosi 7,574 eV, 21,5 eV, odnosno 34,82 eV. U svojim je kemijskim spojevima srebro pretežno jednovalentno, mada su poznati spojevi u kojima je srebro dvovalentno i trovalentno.

Srebro koje se u prirodi pojavljuje u samorodnom obliku bilo je poznato još i prije ←3000. god. Ono je osim zlata i bakra prvi metal koji je čovjek pronašao i počeo upotrebljavati, prije svega za izradbu ukrasnih predmeta.

Prahistorijski ljudi nalazili su i ispirali srebro iz riječnih nanosa, slično zlatu. Ubrzo su otkrili da se metalno srebro može dobiti redukcijom srebrnih kloridnih minerala i ruda zagrijavanjem na vatri drvenog ugljena. Oko 500 godina prije nove ere otkriven je Laurion, veliki rudnik srebra u Grčkoj. Iz srebro-olovne rude srebro se dobivalo pranjem rude, redukcijskim taljenjem i kupelacijom. Poslije su otvoreni i mnogi drugi rudnici, prije svega oni srebro-olovnih ruda, i to u Španjolskoj, Meksiku, Boliviji i Peruu, koji su i danas važni proizvođači srebra.

Prvi procesi dobivanja srebra iz ruda sastojali su se od pranja, taljenja i kupelacije. Procesi klorirajućeg prženja, amalgamacije i cijanizacije razvijeni su mnogo kasnije.

Srebro je dugo vremena u svijetu služilo kao mjera vrijednosti pri razmjeni roba, za izradbu nakita, posuda i ukrasnih predmeta. Industrijska primjena srebra u širem opsegu novijeg je datuma i vezana je za godine drugoga svjetskog rata i period poslije njega. Danas se srebro, njegove slitine i mnogi kemijski spojevi upotrebljavaju pretežno u industriji, i to u proizvodnji fotografskog materijala, elektronskoj industriji, strojogradnji, kemijskoj industriji itd. Srebro još uvijek služi za izradbu jubilarnoga kovanog novca, posuda, nakita, ukrasnih predmeta i sl.

Kao što je zlato u davnini ljude podsjećalo na Sunce, tako ih je srebro svojom blještavo bijelom bojom podsjećalo na Mjesec te su mu na svojim jezicima davali takvo ime. U latinskom jeziku srebro je prvo dobilo ime luna, a to se u engleskom jeziku zadržalo do danas u nazivu najvažnije soli srebra, srebro-nitrata, koji nazivaju lunar caustic. Mlađe latinsko ime argentum prema korijenu riječi znači bijel, sjajan. Grčki naziv argires sanskrtskog je podrijetla i ima isto značenje.

Prosječni maseni udjel srebra u Zemljinoj kori iznosi $\sim 1 \cdot 10^{-5}\%$, a u morskoj vodi $\sim 5 \cdot 10^{-8}\%$. Taj je udjel toliko nizak da se dobivanje srebra iz morske vode ekonomski ne isplati.

Srebro se u prirodi pojavljuje u elementarnom obliku, kristalizirajući u kubičnoj površinski centriranoj rešetki s parametrom 0,40774 nm. To je vrlo blizu parametru rešetke zlata (0,4070 nm), čime se i tumači neograničena sposobnost stvaranja njihovih čvrstih otopina. Atomni je radijus srebra 0,144 nm.

Pojava srebra u prirodi u elementarnom obliku mnogo je rjeđa nego zlata. Srebro se javlja i u primarnim i u sekundarnim nalazištima. Osim u elementarnom obliku, javlja se i u obliku sulfida, arsenida, antimonida, telurida, bizmutida, halogenida, sulfosoli itd., gradeći mnogobrojne minerale. Najvažniji minerali srebra s ekonomskog stajališta jesu: argentit Ag_2S , prustit Ag_3AsS_3 , polibazit Ag_9SbS_6 , stefanit Ag_5SbS_4 , kerargirit AgCl i pirargirit Ag_3SbS_3 . Srebro se obično pojavljuje u kvarcitetima, u ležištima zajedno sa zlatom. Najčešće se u obliku sulfidnih minerala javlja zajedno s osnovnim mineralima olova, cinka i bakra. Zbog toga se glavna količina srebra, $\sim 80\%$ svjetske proizvodnje, danas dobiva pri eksploataciji i metalurškoj preradbi olovo-cinkovih i bakrenih ruda.

Najvažniji proizvođači srebra u svijetu danas su Kanada, Meksiko, Peru, Australija i Japan, a od istočnih zemalja SSSR, Kina i Poljska.

U SFRJ srebro se dobiva kao prateći metal pri proizvodnji olova i bakra, pri čemu se osnovna količina srebra dobiva pri preradbi olovo-cinkovih ruda.

ELEMENTARNO SREBRO

Svojstva. Srebro je metal bijele boje, visokog sjaja i visoke plastičnosti. Slično zlatu, i srebro se lako mehanički obrađuje te se može izvaljati u vrlo tanku foliju ili izvući u žicu mikronskih dimenzija. Od svih metala srebro ima najvišu električnu i toplinsku provodnost, visoku refleksijsku sposobnost, osobito u oblasti infracrvenog i vidljivog dijela spektra, zatim visoku korozijsku otpornost itd. Zbog tih svojstava ima široku primjenu u industriji. Srebro se lako legira s drugim metalima dajući čvrste otopine, kemijske spojeve i eutektičke slitine, koje imaju specifična fizikalno-kemijska, mehanička i druga svojstva te se njegove slitine široko primjenjuju u industriji.

Gustoća srebra pri 20 °C je $10,5 \text{ g/cm}^3$, a na temperaturi taljenja $9,33 \text{ g/cm}^3$. Temperatura taljenja čistog srebra je 960,8 °C, a ključanja oko 2210 °C. Kritična je temperatura za srebro 4394 °C, a kritični tlak $3,295 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Toplina taljenja srebra iznosi $11,3 \text{ kJ/mol}$, toplina isparivanja 255 kJ/mol , a specifični toplinski kapacitet $0,235 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (20 °C).

Toplinska provodnost srebra mijenja se s temperaturom. Na 20 °C iznosi $418 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$, a pri niskim temperaturama raste, pa pri temperaturi -252 °C iznosi $950,40 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Toplinska provodnost srebra veća je nego toplinska provodnost ijednog drugog metala, čak je za 1/3 veća nego u bakra. Osim toga, srebro je i metal s najvišom električnom provodnošću. Ako se, npr., električna provodnost bakra označi sa 100, tada je provodnost srebra 108, zlata 66, aluminijska 57, a željeza 16. Pri temperaturi 20 °C specifična električna otpornost srebra iznosi $1,59 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Na veličinu specifične električne otpornosti srebra utječe temperatura, a temperaturni koeficijent električne otpornosti iznosi $0,00393 \text{ K}^{-1}$ pri 20 °C. Osim o temperaturi, električna otpornost srebra ovisi i o čistoći i tehnologiji njegova dobivanja. Primjese sadržane u srebru različito povećavaju njegovu električnu otpornost. Tako je, npr., utjecaj bakra vrlo malen, dok je utjecaj antimona, olova i arsena znatan.

Refleksijska sposobnost srebra vrlo je velika, pa svježe polirana površina srebra reflektira 95% vidljivog dijela spektra.

Mehanička svojstva srebra u velikoj mjeri zavise od čistoće metala, odnosno vrste i udjela primjese. Osim toga, tvrdoća i plastična svojstva zavise i od termičke obradbe metala, stupnja deformacije, oblika i veličine zrna itd. Zahvaljujući relativno niskim vrijednostima vlačne čvrstoće ($\sim 150 \text{ N/mm}^2$) i visokim vrijednostima relativnog produljenja, srebro se ubraja u metale koji se poslije zlata najlakše plastično deformiraju i produljuju. Folija čistog srebra može biti vrlo tanka, samo 0,0025 mm, a izvlačenjem se dobiva srebrna žica promjera 0,008 mm. Srebro se hladnom deformacijom može znatno otvrdnuti, te s povećanjem stupnja deformacije raste njegova tvrdoća i vlačna čvrstoća, a opada relativno produljenje. Tvrdoća srebra prema Mohsu iznosi 2,5–3, prema Brinellu 250 N/mm^2 , a koeficijent linearnog toplinskog rastezanja $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Čisto srebro pokazuje sklonost ka rekristalizaciji pri niskim temperaturama. Na temperaturu rekristalizacije srebra znatno utječu primjese. Bakar i aluminijski povisuju temperaturu rekristalizacije, a najveći utjecaj na njezino sniženje ima željezo. Zbog relativno niske mehaničke čvrstoće srebro se pretežno upotrebljava u obliku slitina, u prvom redu kao slitina bakra.

Kemijska aktivnost srebra relativno je slaba. Elektrodni potencijal srebra $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})$ iznosi $+0,799 \text{ V}$ u ionskim otopinama pri temperaturi 25 °C. Ta je vrijednost bliska plemenitim metalima i u elektrokemijskom naponskom nizu srebro se nalazi između zlata i bakra. Korozijska otpornost čistog srebra objašnjava se, u prvom redu, njegovom visokom elektropozitivnošću, a manje stvaranjem zaštitnog oksidnog filma na površini metala. Pri sobnoj temperaturi i u atmosferi vlažnog zraka srebro apsorbira kisik i stvara oksidni film debljine 1,2 nm. Pri porastu temperature debljina oksidnog filma raste. Srebro u obliku taline upija znatne količine kisika. Pri hlađenju taline opada topljivost kisika i on se izdvaja u obliku plinskih mjehura koji prolaze kroz talinu i na površini stvaraju male kraterne.

Srebro je vrlo otporno prema oksidaciji i postojano je na djelovanje slabih anorganskih kiselina, s izuzetkom nitratne (dušične), i na djelovanje većine organskih spojeva, uključujući i one koji služe u prehrambenoj industriji. Srebro se lako otapa u nitratnoj kiselini i vreloj koncentriranoj sulfatnoj (sumpornoj) kiselini. Otapanje srebra u carskoj vodi (zlatotopka, 3 dijela kloridne (solne) i 1 dio nitratne kiseline) brzo se zaustavlja, jer se na površini metala stvara zaštitni sloj srebro-klorida. Organske kiseline i alkalije ne djeluju na srebro, ali nitrati, sulfati, tiosulfati i kloridi metala u obliku taline reagiraju sa srebrom, osobito u prisutnosti oksida teških metala. Soli srebra slabo su topljive, osim nitrata, fluorida i

perklorata. Topljive soli srebra bezbojne su i otrovne. Većina soli srebra osjetljiva je na svjetlost, osobito u prisutnosti organskih primjesa. Na sobnoj temperaturi halogenidi ne djeluju na srebro jer se na njegovoj površini stvara zaštitni sloj. Zbog toga ni halogene kiseline u odsutnosti oksidansa ne deluju na srebro. S dušikom srebro također ne reagira. Ono stvara nitrde, ali reakcijom svojih oksida.

Duljim stajanjem na zraku pri atmosferskim uvjetima srebro tamni. Ta je pojava njegov velik nedostatak, osobito kada je potrebno da površina metala ostane sjajna i čista, kao što je, npr., u proizvodnji nakita, ukrasnih predmeta, posuđa, električnih kontakata itd. Osnovni je uzrok tamnjenja srebra površinsko stvaranje tankog sloja sulfida reakcijom sa sumporovodikom i sumpor(IV)-oksidom (sumpor-dioksidom), uvijek prisutnim u zraku, iako u vrlo malim količinama. Sloj sulfida s površine srebra teško se potpuno uklanja. U industriji se u tu svrhu obično primjenjuje kombinacija kemijskih postupaka (otapanje u otopini alkalnih cijanida), mehaničkih metoda (poliranje specijalnim polirnim sredstvima) i termičkog tretiranja (srebro-sulfid termički se razgrađuje pri zagrijavanju na zraku do 400°C). Da bi se spriječilo tamnjenje srebra na zraku, primjenjuju se različite metode zaštite kao što su rodniranje, katodna obradba solima kroma, prevlačenje lakovima itd.

Metalno srebro ne pripada skupini toksičnih metala. Već više od 2500 godina poznata je primjena srebra u medicini. Metalno srebro ima sposobnost ubijanja bakterija, pa je dugo vremena služilo, a ponekad služi i danas (npr. u mornarici) za dezinfekciju pijaćih voda i njihovu sterilizaciju. Zbog toga se svojstva srebra upotrebljava u izradbi posuđa za jelo još od davnih vremena. Međutim, topljive soli srebra su otrovne.

Kako se danas u svijetu oko 80% srebra iz primarnih sirovina dobiva pri preradbi ruda obojenih metala (prije svega olova i bakra), pri proizvodnji tih metala i usputnom dobivanju srebra moraju se poduzeti mjere zaštite okoliša.

Sirovine. Srebro se ponekad pojavljuje u elementarnom obliku zajedno sa samorodnim zlatom, obično u sekundarnim nalazištima i u riječnim nanosima. U svijetu su rijetka nalazišta monometalnih ruda srebra, npr. argentita. Mnogo se češće srebro susreće u sulfidnim rudama obojenih metala (olovo-cinkovim i bakrenim), koje su za njegovu proizvodnju ekonomski najvažnije. U tim se rudama srebro u obliku svojih, već ranije spomenutih, sulfida (minerali: argentit, stefanit, pirargirit, polibazit, tetraedrit, prustit) nalazi kao izomorfna primjesa ili disperzni uključak. Osim toga, u oksidnim se rudama susreće i srebro-klorid (mineral kerargirit).

Udjel srebra u monometalnim i polimetalnim rudama obojenih metala varira u vrlo širokim granicama od nekoliko grama do nekoliko kilograma po toni rude. Za monometalne rude minimalni ekonomični udjel iznosi 0,02% Ag. U nalazištima, u kojima se srebro pojavljuje sa zlatom, udjel srebra je promjenljiv, bez obzira da li su nalazišta primarna ili sekundarna (pješčani nanosi), a međusobni odnos zlata i srebra utječe na vrstu preradbe.

Već prema prirodi i obliku ležišta, rude srebra i rude obojenih metala u kojima se srebro nalazi kao prateći metal, eksploatiraju se podzemnom ili površinskom rudarskom eksploatacijom. Rudarska priprema, osim vađenja ruda, obuhvaća i njihovo usitnjavanje i obogaćivanje do koncentrata, koji se zatim podvrgavaju metalurškoj preradbi.

Bez obzira na postupak dalje preradbe, sve se komadaste rude usitnjavaju drobljenjem i mljevenjem. Drobi se obično u više stupnjeva, a mljevenje se često izvodi na mokro u bubnjastim mlinovima s kuglama ili šipkama, uz povratnu mokru separaciju samljevene rude. Stupanj usitnjavanja mljevenjem zavisi od stupnja sraščivanja korisnih minerala metala s mineralima jalovine, pa je zadatak mljevenja da metalne minerale oslobodi za dalju preradbu.

Sulfidne rude obojenih metala, u kojima je i srebro prisutno u obliku sulfidnih minerala, obogaćuju se flotacijom (v. *Flotacija*, TE 5, str. 460). Za obogaćivanje polimetalnih ruda flotacija je selektivna, pri čemu se sulfidni minerali

srebra pretežno koncentriraju u koncentratima olova, a djelomično i u sulfidnim flotacijskim koncentratima bakra. U svrhu koncentriranja zlata i srebra riječni se nanosi i pijesici osim ispiranjem obogaćuju gravitacijskim metodama (v. *Gravitacijska koncentracija*, TE 6, str. 265).

Proizvodni postupci

Postupci kojima se prerađuju rude srebra i polimetalne rude obojenih metala u kojima je prisutno srebro međusobno su vrlo različiti, a zavise od vrste i udjela korisnih metalnih minerala. U principu se razlikuju dvije osnovne skupine postupaka: postupci preradbe monometalnih ruda srebra i ruda srebra i zlata, u kojima su ta dva metala osnovni proizvodi, i postupci u kojima su srebro, a i drugi plemeniti metali, prateći metali u osnovnim rudama obojenih metala, te se usputno dobivaju pri njihovoj preradbi. Oko 80% srebra iz primarnih sirovina dobiva se danas u svijetu preradbom ruda i koncentrata olova, cinka te bakra, a rjeđe i nikla.

Preradba monometalnih ruda srebra te ruda srebra i zlata. Srebro se iz svojih monometalnih ruda, i iz ruda u kojima je prisutno i zlato, dobiva u sirovom obliku amalgamacijom i cijanizacijom.

Amalgamacija je od 16. do 19. st. bila osnovni postupak za dobivanje srebra i primjenjivana je za preradbu bogatih ruda iz Nevade, Colorada i Montane. Danas je primjena tog postupka ograničena na primarna ležišta ruda zlata u kojima je srebro s njim legirano (v. *Amalgamacija*, TE 1, str. 250).

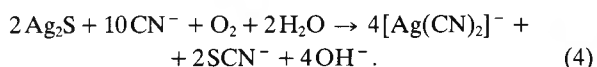
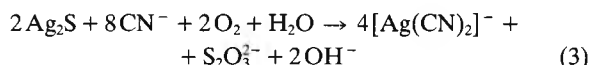
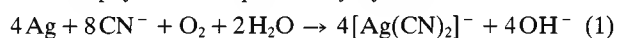
Proces amalgamacije osniva se na svojstvu žive da kvasi čestice metala, obično stvarajući s njima amalgame. Od svih se metala najlakše amalgamira zlato. Ako je srebro prisutno u rudi ili koncentratu u elementarnom obliku ili kao mineral kerargirit i argentit, može se također amalgamirati. Međutim, srebro se od zlata teže amalgamira jer ima manji kut kvašenja živom i jer se kao manje plemeniti metal lako pasivizira, prevlači slojem oksida ili drugih spojeva, koje živa teško kvasi. Zbog toga pri amalgamaciji zlata prijeđe u amalgam samo 20...50% srebra. Za potpun prelazak srebra u amalgam treba osigurati nešto drukčije uvjete, tj. dulji kontakt rude sa živom i prethodnu obradbu rude radi aktivacije površine minerala srebra. Površina se obično aktivira kemijskom obradbom rude i koncentrata prije amalgamacije. Time se složeni sulfidi srebra razgrađuju i prevode u metalni oblik, a kao reagensi upotrebljavaju se kuhinjska sol, sulfatna kiselina, željezo, bakar(I)-sulfid i drugi.

Amalgamirati se u principu može dvjema metodama: unutrašnjom ili vanjskom amalgamacijom. Unutrašnja amalgamacija izvodi se istodobno s mljevenjem rude u uređajima za mljevenje, a obično se pri tome ruda i koncentrat srebra i kemijski obrađuju. Vanjska amalgamacija izvodi se nakon mljevenja u specijalnim amalgamatorima ili na stolovima. Od čvrstog amalgama prvo se ofiltrira višak tekuće žive, a srebro se odvaja od žive u specijalnim retortnim pećima. Amalgam se zagrijava na 800...850 °C, živa isparuje i dobiva se sirovo srebro koje ne sadrži više od 0,1% žive. Udjel žive može se još smanjiti ako se otparuje pod vakuumom. Pretaljivanjem sirovog metala dobiva se srebro, odnosno slitina srebra i zlata, koja se upućuje na rafinaciju.

Cijanizacija je danas mnogo važnija od postupka amalgamacije, ne samo za dobivanje srebra i zlata, nego i za dobivanje drugih plemenitih metala iz njihovih ruda i koncentrata (v. *Cijanizacija*, TE 2, str. 641). Cijanizacija se osniva na relativno lakom otapanju srebra i zlata u vodenim otopinama alkalijskih cijanida uz oksidaciju, koja se obično izvodi propuhivanjem zraka. Prethodno pripravljena i fino samljevena ruda ili koncentrat, koja sadrži srebro i zlato, luži se razblaženom otopinom alkalijskih cijanida perkolacijom ili agitacijom. Perkolacija je propuštanje otopine cijanida kroz sloj rude. Češća je, međutim, agitacija, koja se izvodi u specijalnim reaktorima, snabdjevenim mehaničkim miješalicama i instalacijom za dovod zraka u pulpu. U agitator se šaržira ruda i otopina kalij-cijanida, pa se uz mehaničko miješanje i aeraciju plemeniti metali prevode u otopinu. Po

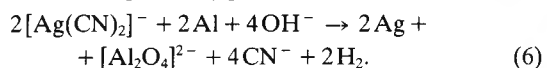
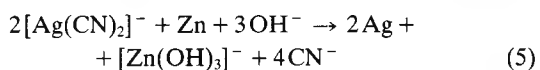
završenom otapanju otopine se odvajaju od netopljive jalo-vine zgušnjavanjem ili filtracijom. Iz cijanidnih otopina srebro i zlato se izdvajaju taloženjem cinkovim ili aluminijevim prahom. Nakon odvajanja od otopine filtriranjem, zatim pranja i sušenja, dobiveni se talog, koji predstavlja prljavi koncentrat plemenitih metala, šalje na pretaljevanje. Koncentrat se obično pretaljuje uz dodatak sredstava za taljenje da bi se u koncentratu sadržani neplemeniti metali preveli u trosku. Najčešća je primjesa cink ili aluminij, jer se oni upotrebljavaju kao sredstva za taloženje. Dobiveni metal obično je slitina zlata i srebra, koji se međusobno odvajaju elektrolizom, kloriranjem ili kemijskim otapanjem.

Cijanidni postupak za potpuno prevođenje srebra u cijanidnu otopinu obično se primjenjuje na monometalne rude srebra ili na rude u kojima je udjel srebra mnogo veći od udjela zlata. Taj je postupak ponešto različit od postupka za zlato. Razlike se sastoje u tome što su potrebne nešto više koncentracije cijanida u otopini, veća je potrošnja cijanida, rudu treba sitnije samljeti, pa se zbog toga primjenjuje samo agitacija, vrijeme luženja rude nešto je dulje (obično traje 2-3 dana), a mora se osigurati i vrlo intenzivno dovodenje zraka. Elementarno srebro i njegovi kloridni i sulfidni minerali otapaju se u otopini natrij-cijanida:



Cijanizacijom se mnogo teže otapa srebro iz svojih arsenida i antimonida, ili kada se pojavljuje kao pratilac manganovih ruda.

Iz cijanidnih otopina srebro se taloži prahom cinka ili aluminijska:



Prednost je taloženja aluminijem što se regenerira cijanid, ali mu je nedostatak što je mnogo sporije od taloženja cinkom.

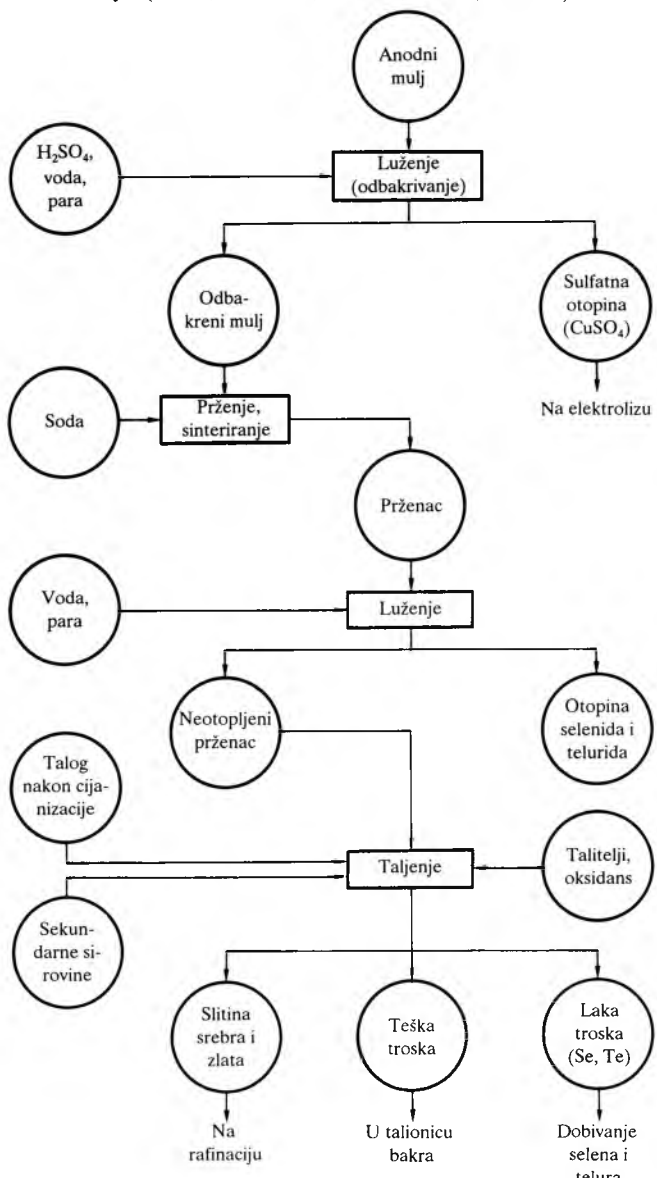
Preradba olovo-cinkovih i bakrenih sulfidnih ruda. Druga skupina postupaka za koncentraciju i dobivanje srebra i drugih plemenitih metala obuhvaća postupke u kojima su plemeniti metali samo pratilci pri preradbi olovo-cinkovih i bakrenih sulfidnih ruda i koncentrata. U pirometalurškoj proizvodnji olova i bakra skoro sva količina srebra prisutna u rudi prelazi u sirove metale, a pri njihovoj pirometalurškoj ili elektrolitičkoj rafinaciji srebro se s ostalim plemenitim metalima koncentrira u međuproizvodima, koji služe kao osnovna sirovina za njihovo dobivanje.

Pirometalurška rafinacija olova, koja ima za cilj njegovo odsrebrivanje po Parkesovu postupku, osniva se na većoj topljivosti srebra u rastaljenom cinku nego u rastaljenom olovu koje je zasićeno cinkom (v. *Olovo*, TE 9, str. 598). Osnovna masa srebra prelazi iz rastaljenog olova u sloj cinka stvarajući spoj Ag_2Zn_3 , koji je na temperaturi rastaljenog olova čvrst i kao lakši ispliva na površinu rastaljenog olova u obliku tzv. srebrne pjene. Praktično se proces izvodi tako da se u kotao s rastaljenim sirovim olovom dodaje 1-2% cinka i temperatura se uz miješanje podiže malo više od temperature taljenja cinka (419,5 °C). Kotao se zatim postepeno hladi, a stvorena netopljiva slitina srebra i cinka ispliva na površinu kotla i s rastaljene površine olova skida se perforiranim žlicama. Da bi se uklonilo što više srebra, proces se izvodi u dva stupnja. Nakon izdvajanja viška rastaljenog olova i uklanjanja cinka destilacijom pod vakuumom, srebrom bogata pjena predstavlja koncentrat srebra, koji sadrži i druge

plemenite metale. Koncentrat se šalje na dalju preradbu i obogaćivanje, najčešće na kupelaciju.

Kupelacija, koju su za dobivanje srebra iz srebro-olovnih ruda primjenjivali još stari Grci, zapravo je oksidacijsko taljenje. Olovo pri tome intenzivno oksidira i prelazi u oksid, olovnu gleđu (PbO), koja otapa i okside drugih neplemenitih metala sadržanih u polaznoj sirovini. Tali se u plamenim pećima s kosim dnom (peći za kupelaciju), u kojima je temperatura viša od temperature taljenja olovne gleđe (883 °C). Oksidacijom nastala olovna gleđa ispliva kao lakša na površinu rastaljene metalne kupke s koje se mehanički uklanja. Završetak oksidacije prepoznaje se po pojavi sjajnog srebrnog ogledala. U peći na kraju ostaje samo srebro, u kojemu su otopljeni i drugi plemeniti metali, pa se ono obično lijeva u anode i upućuje na elektrolitičku rafinaciju (v. poglavlje o rafinaciji srebra).

Elektrolitičkom rafinacijom bakra, koji se dobiva pirometalurškom preradbom bogatih sulfidnih koncentrata bakra, srebro i drugi u bakru prisutni plemeniti metali (plemenitiji od bakra) ne prelaze u elektrolit, već ostaju na anodi (v. *Bakar*, TE 1, str. 657). Sastav anodnog mulja može biti vrlo različit i zavisi od primjesa u bakru. U anodni mulj, osim plemenitih metala, padaju i sulfidi, selenidi, teluridi i silikati, a zatim i metali koji se otapaju u elektrolitu, ali odmah hidroliziraju (arsen, antimon, bizmut, olovo, kositar).



Sl. 1. Shema prerade anodnog mulja u kombinatima za preradu bakra u SSSR

Ranije se anodni mulj prerađivao samo pirometalurškim metodama. Obično se oksidacijski pržio da se uklone arsen, antimon, selen i djelomično telur. Ako je dobiveni prženac bio bogat plemenitim metalima, taljen je uz dodatak sredstava za taljenje i oksidanasa, a stvorena slitina zlata i srebra bila je dalje rafinirana. Danas se anodni mulj obično prerađuje u posebnim postrojenjima u sastavu rafinerija plemenitih metala, i to kombinacijom hidrometalurških i pirometalurških metoda. Osim plemenitih metala, dobivaju se i ostali vrijedni metali, prije svih selen i telur.

Anodni se mulj nakon elektrolitičke rafinacije bakra danas u svijetu prerađuje po različitim tehnološkim postupcima, a izbor postupka ovisi o sastavu mulja. Kao primjer karakterističnog postupka može poslužiti postupak koji se mnogo primjenjuje u tvornicama za preradbu bakra u SSSR (sl. 1). Anodni se mulj prvo luži razrijeđenom sulfatnom kiselinom uz oksidaciju zrakom, mehaničko miješanje i zagrijavanje. Tako se bakar prevodi iz mulja u sulfatnu otopinu koja se vraća u pogon za elektrolizu bakra. Odbakreni se mulj prži sa sodom, a zatim luži vodom da se selen a djelomično i telur prevedu u selenite i telurite lako topljive u vodi. Preostalom neotopljenom pržencu obično se dodaju talozi plemenitih metala preostali nakon cijanizacije i bogate sekundarne sirovine plemenitih metala. Takva se smjesa pretaljuje u plamenim ili električnim pećima. Kao sredstva za taljenje dodaju se soda, boraks i kremen pijesak, a kao oksidans salitra (natrij-nitrat). Taljenjem nastaje slitina plemenitih metala, koja uz srebro sadrži svo zlato i eventualno prisutne platinske metale, pa se upućuje na rafinaciju. Osim toga, taljenjem i oksidacijom neplemenitih metala nastaje lakotajljiva troska. U tzv. lakoj troski zaostaju neizluženi selen i telur, pa se troska prerađuje da bi se ti elementi iz nje izolirali. Teška troska sadrži i plemenite metale i obično se vraća u talionicu bakra.

Regeneracija srebra iz sekundarnih sirovina. Srebro se može regenerirati iz raznovrsnih međuproizvoda i otpadnih proizvoda, pa su sekundarne sirovine važna sirovinaska osnova u proizvodnji srebra. Zanimljivo je da je potrošnja srebra u svijetu mnogo veća od njegove proizvodnje iz primarnih sirovina. Sekundarne sirovine, iz kojih se srebro danas masovno regenerira, jesu: otpaci fotografskog materijala, demonetizirani srebrni novac, stari nakit, ukrasni predmeti i posuđe, otpaci slitina za lemljenje i dijelovi konstrukcija sa srebrnim lemom, otpadni elektronski uređaji (tzv. elektronski lom), galvanske prevlake srebra, otopine od galvanizacije itd. Kako je primjena srebra u industriji vrlo široka i raznovrsna, to je sakupljanje otpadaka i njihova klasifikacija važna faza u tehnološkom postupku preradbe. Izbor postupka regeneracije srebra iz sekundarnih sirovina zavisi od udjela srebra, vrste i udjela drugih materijala sadržanih u sirovini, fizičkog oblika sirovine, opsega proizvodnje itd.

Siromašne sekundarne sirovine, kao što su elektronski lom, siromašne prašine, muljevi i otpaci tvornica za preradbu srebra, otpaci keramičke industrije i galvanske prevlake, obično osim srebra sadrže i druge plemenite i obojene metale. Iz tih sirovina srebro i drugi plemeniti metali moraju se prvo koncentrirati u međuproizvode, koji se priključuju bogatim sirovinama i s njima se dalje prerađuju i rafiniraju. Za koncentraciju se najčešće primjenjuju pirometalurški postupci osnovani na kolektorskim svojstvima obojenih metala, prije svih olova ili bakra, da u rastaljenom stanju potpuno otapaju srebro i druge plemenite metale. Preradbom bakra ili olova po standardnim ili nešto izmijenjenim postupcima, već prema vrsti sirovina, dobiju se obogaćeni međuproizvodi, iz kojih se zatim proizvode plemeniti metali. Ako se bakar primjenjuje kao kolektor ili je prisutan u polaznoj sirovini, obično se srebro koncentrira u anodnom mulju pri elektrolizi bakra, kao što je to i pri primarnom dobivanju plemenitih metala iz sirovina bakra. Često se siromašne slitine redukcijski tale s povratnom gledom i dobivena slitina s olovom podvrgava se kupelaciji.

Iz otpadnog fotografskog materijala (otopine fiksira i stari filmovi) danas se veoma mnogo regenerira srebro. Iz istrošenih otopina fiksira srebro se dobiva elektrolizom u specijalno konstruiranim elektrolizerima. Obično su to protočni elektrolizeri, koji se priključuju direktno na strojeve za automatsko razvijanje filmova. Stare metode taloženja danas se gotovo uopće ne primjenjuju.

Za regeneraciju srebra iz starih filmova razvijeno je više postupaka. Filmovi se najčešće spaljuju, a pepeo se zatim kemijski prerađuje. U novije vrijeme razvijeno je više postupaka za skidanje emulzije otapanjem, ili se pak kemijskim putem sloj emulzije skida sa celuloidne trake bez otapanja. Prednost je tog postupka što se celuloidna osnova ne uništava.

Iz bogatih otpadaka, što su najčešće slitine srebra s bakrom različite finoće (nakit, posuđe, ukrasni predmeti, demonetizirani srebrni novac) srebro se u obliku čistog metala dobiva na više načina. Najvažniji od njih jesu: prethodno obogaćivanje slitina pirometalurški (redukcijskim taljenjem s olovo-oksidirom, pa kupelacijom) ili hidrometalurški (otapanjem slitina u nitratnoj kiselini i izdvajanjem srebra selektivnim taloženjem u obliku srebro-klorida ili cementacijom srebra bakrom). U novije se vrijeme slitine srebra s bakrom podvrgavaju direktnoj elektrolitičkoj rafinaciji (v. poglavlje o rafinaciji srebra). Siromašnije slitine srebra s bakrom (udjel srebra < 80%) ili s drugim obojenim metalima po pravilu se prije elektrolitičke rafinacije podvrgavaju kupelaciji ili hidrometalurškom obogaćivanju.

Rafinacija. Srebro se rafinira do metala čistoće 99,99% Ag ili 99,9% Ag (srebro I. vrste i srebro II. vrste prema standardu JUS) i to je krajnja tehnološka faza proizvodnje srebra iz primarnih i iz sekundarnih sirovina. Srebro se obično rafinira u posebnim pogonima, rafinerijama plemenitih metala.

Kako na rafinaciju uglavnom dolaze slitine plemenitih metala, i to najčešće slitine srebra sa zlatom, to se one prvo tale (tzv. prijamno taljenje) radi homogenizacije slitina, uzimanja srednjih uzoraka za analizu i izradbe bilance plemenitih metala. Prijamno taljenje obavezno je prilikom preradbe sekundarnih sirovina nepoznatog sastava. Ono se obično obavlja u indukcijskim pećima, uz dodatak sode i boraksa kao sredstava za taljenje, a površina taline pokriva se drvenim ugljenom da se spriječi upijanje kisika. Zatim se rastaljeno srebro, odnosno slitina lijeva u kalupe pri temperaturi oko 1050 °C, a dobiveni odljevi, što će služiti kao anode, šalju se na elektrolitičku rafinaciju.

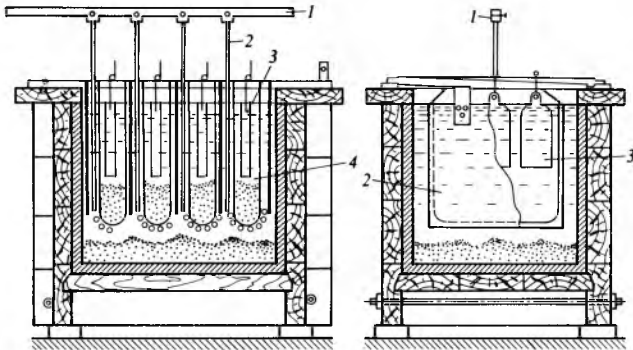
Kao elektrolit u elektrolitičkoj rafinaciji srebra danas se upotrebljava samo kiselina otopina srebra-nitrata. Anoda je od sirovog srebra čistoće 98-99% Ag, a katoda je od nerđajućeg čelika ili aluminija. Propuštanjem jednosmjerne struje prelaze s anode u otopinu srebro i metali elektronegativniji od srebra (bakar, cink, kadmij, nikel i dr.). Elektropozitivniji metali (zlato, platina, paladij), te selen i telur, ne otapaju se, već se sakupljaju kao anodni mulj ispod anode. U mulj prelaze i elektronegativniji metali koji se otapaju u elektrolitu, ali hidroliziraju (olovo, kositar, bizmut, antimon) te njih treba ranije ukloniti pirometalurškom rafinacijom.

Na katodi se pod optimalnim uvjetima vođenja procesa izdvaja čisto srebro, koje ne prijanja čvrsto za katodu, već se s nje povremeno skida struganjem. Ono pada na dno elektrolitičke ćelije, s kojom se povremeno vadi, ispire, suši i pretaljuje u blokove finog, rafiniranog srebra.

Bakar je kao najčešća primjesa anodnog srebra prisutna s najvećim udjelom, osobito ako se srebro dobilo iz bakrenih ruda. Zbog velike razlike standardnih elektrodnih potencijala srebra i bakra, na katodi se bakar ne izdvaja. Međutim, ako se koncentracija srebra u elektrolitu, a osobito u prikatodnom sloju smanji, a koncentracija bakra poveća, može se katodno srebro onečistiti bakrom. Elektrolizi se podvrgavaju i slitine srebra s bakrom. Kako se na anodi otapaju i srebro i bakar, a na katodi se taloži samo srebro, elektrolit se osiromašuje srebrom, a obogaćuje bakrom. Srebro tada treba nadoknaditi

direktnim dodavanjem u elektrolit u obliku koncentriranih otopina srebro-nitrata. Ako koncentracija bakra u elektrolitu poraste na više od 80...100 g/L, cjelokupnu količinu elektrolita treba zamijeniti.

Za elektrolizu otopina srebra primjenjuju se dva tipa elektrolitičkih ćelija: Möbiusove, s vertikalno postavljenim elektrodama, i Balbach-Thumove, s horizontalnim elektrodama. Prve se više primjenjuju u Europi, a druge u Americi. Möbiusove ćelije (sl. 2) obujma su do 600 L, a izrađuju se od keramike, ebonita ili armiranih polimernih materijala otpornih na djelovanje nitratne kiseline. Na kadama su montirane bakrene tračnice, na koje se vješaju elektrode. Anode se nalaze u vrećama, u kojima se sakuplja anodni mulj. Za skidanje kristalića srebra s katoda služe mehaničke grablje, a elektrolit se miješa komprimiranim zrakom. Elektroliza se obično izvodi pri gustoći struje 300...400 A/m² i pri temperaturi 35...45 °C. Ćelije se vezuju redno, a napon po ćeliji je 2...3 V. Masena koncentracija srebra u elektrolitu iznosi 50...150 g/L, slobodne nitratne kiseline 2...10 g/L, a maksimalna dopuštena masena koncentracija bakra je 80 g/L. Iskorištenje struje dostiže vrijednost i do 98%.



Sl. 2. Möbiusova ćelija za elektrolitičku rafinaciju srebra. 1 tračnica, 2 katoda, 3 anoda, 4 anodni mulj

Balbach-Thumove ćelije obujma su do 300 L, a izrađuju se od istog materijala kao i Möbiusove. Anoda se nalazi u perforiranoj i tkaninom obloženoj košari od polimernog materijala, a na dnu ćelije postavljena je grafitna katoda. Ćelije rade pri gustoći struje od 400...500 A/m², napon je na ćelijama 3,5...3,8 V, a iskorištenje struje 93%. Prednost je tih ćelija u tome što se anode ne moraju posebno lijevati, već se u tu svrhu može upotrijebiti komadasti materijal bilo kojeg oblika s kojim se može ostvariti dobar električni kontakt. Međutim nedostatak im je što troše više električne energije.

Upotreba srebra

Dugo je vremena srebro uglavnom služilo za izradbu ravnog i šupljeg posuda, pribora za jelo, nakita, umjetničkih predmeta i kovanog novca, a upotrebljavalo se i za izradbu ogledala. Tek u godinama oko drugoga svjetskog rata otpočela je šira primjena srebra, njegovih slitina i spojeva u industriji, a danas se ono može smatrati pravim industrijskim metalom.

Specifična električna svojstva srebra kao što su visoka električna provodnost, niska kontaktna otpornost, velika protočna moć, svojstvo nesvarivanja itd., uzrokovali su vrlo široku primjenu srebra i njegovih mnogobrojnih slitina u elektrotehnici i elektronicu, u prvom redu kao materijala za izradbu električnih kontakata i vodiča.

Visokopozitivan elektrokemijski potencijal srebra uvjetovao je njegovu primjenu u proizvodnji kemijskih izvora struje visoke specifične energije. Srebro-cinkovi (v. *Akumulator*, TE 1, str. 55) i srebro-kadmijevi akumulatori i primarni izvori struje srebro-oksidi-cink, važni su kemijski izvori struje. Međutim, zbog visoke cijene srebra ti se akumulatori upotrebljavaju pretežno za vojne potrebe.

Na svojstvu halogenida srebra da se pod utjecajem svjetlosti reduciraju do metala, osniva se danas jedno od

najvažnijih područja primjene srebra, fotografska tehnika. Najveća se količina srebra troši danas u svijetu za izradbu mnogih vrsta fotografskog materijala (v. *Fotografija*, TE 5, str. 532).

Na svojstvu rastaljenog srebra i njegovih slitina da dobro kvase površine niza metala na temperaturama nižim od njihova tališta i da su otporni prema oksidaciji pri atmosferskim uvjetima i na povišenoj temperaturi osniva se njihova primjena u obliku tzv. *tvrdih lemova*. To su slitine srebra s bakrom uz dodatak drugih metala. Srebrni lemovi stvaraju čvrste i plastične spojeve, otporne na udar i vibracije, otporne pri niskim i povišenim temperaturama. Zbog toga oni služe za lemljenje ugljičnih i legiranih čelika, bakra, nikla, titana i njihovih slitina, slitina plemenitih metala, u manjoj mjeri i za spajanje niza teškotaljivih metala, a ponekad i keramike.

Zbog svojih katalitičkih svojstava metalno se srebro i njegovi spojevi primjenjuju kao katalizatori za reakcije oksidacije i dehidracije, a rjeđe i za hidrogenaciju organskih spojeva.

Još se uvijek velika količina srebra i srebrom bogatih slitina, najčešće onih s bakrom, troši u draguljarstvu, zatim za izradbu srebrnog posuda, ukrasnih predmeta, znački i medalja, a zbog visoke cijene zadnjih godina i za kovanje pretežno jubilarnog novca i kovanica.

Srebro se i u prošlosti upotrebljavalo za izradbu ogledala, u početku samo u obliku poliranih ploča. Tek u XIX. st. otkriven je postupak redukcije srebro-nitrata vinskom kiselinom i dobivanje permanentnog sloja metalnog srebra kao ogledala.

Srebro se mnogo primjenjuje i u galvanotehnici za zaštitno prekrivanje površina drugih metala (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 16). Galvanske prevlake srebra nanose se gotovo na sve metale, zadnjih godina i na nemetale, a posrebreni se predmeti široko upotrebljavaju u industriji i u svakodnevnom životu.

U medicini srebro služi za pripremu mnogih lijekova koji uglavnom imaju antibakterijsko djelovanje, a primjenjuje se i za sterilizaciju većih količina vode. Osim toga, zbog svoje čistoće i otpornosti prema kiselinama i organskim otopinama, srebro se bez teškoća može ugraditi u čovjekov organizam, pa se rano počelo primjenjivati u kirurgiji. Amalgami srebra upotrebljavaju se u konzervativnom liječenju zubi, a kao sastojak slitina plemenitih metala srebro se primjenjuje i u zubnoj protetici.

U novije vrijeme srebro se dosta upotrebljava u nuklearnoj i u raketnoj tehnici.

SLITINE SREBRA

Srebro pripada skupini metala, kojima je međusobno djelovanje s drugim metalima najdetaljnije izučeno. Proizvedeno je i izučeno mnoštvo binarnih i višekomponentnih slitina srebra, koje se danas široko primjenjuju u najrazličitijim granama industrije.

U obliku taline srebro otapa niz metala u različitom omjeru. Karakteristično je da s većinom teško taljivih prijelaznih metala srebro stvara sustave sa širokim područjima nemiješanja u rastaljenom stanju. Primjeri su takvih sustava binarni sustavi srebra s volframom, molibdenom, niklom, željezom itd. U čvrstom stanju srebro sa zlatom i paladijem gradi neprekidan niz čvrstih otopina. S metalima: aluminijem, kadmijem, živom, galijem, indijem, magnezijem, manganom, platinom, kositrom, cinkom i kromom stvara čvrste otopine s ograničenom topljivošću uz stvaranje intermetalnih spojeva. S elementima: berilijem, bizmutom, bakrom, germanijem, niklom, olovom, silicijem, natrijem i talijem stvara eutektike. Osim binarnih, izučeno je i mnogo trojnih i višekomponentnih sustava srebra.

Od najveće su praktične važnosti slitine srebra s bakrom i s plemenitim metalima.

Srebro s bakrom (28,5% bakra) gradi jednostavan eutektički sustav s talištem 779 °C. Slitine srebro-bakar služe za izradbu električnih kontakata, tzv. *tvrdog srebra* s 1...50% Cu. Za izradbu *tvrdih lemova* upotrebljavaju se slitine

srebro-bakar uz dodatak cinka, kadmija, kositra, indija, nikla, mangana, fosfora, litija i paladija. Slitina srebra sa 7,5% bakra najčešće služi za izradbu srebrnog nakita, kovanica, medalja i značaka. Za izradbu pribora za jelo, ukrasnih predmeta i posuda upotrebljavaju se još i slitine srebro-bakar sa 87,5, 83,5 i 80% srebra.

Srebro i zlato stvaraju neprekidan niz čvrstih otopina. Krivulje likvidus i solidus u tom su sustavu vrlo bliske. Svojstva tih slitina jesu: velika plastičnost i laka obradljivost u toplom i hladnom stanju, velika korozivna postojanost te postojanost prema oksidaciji. Međutim, te su slitine vrlo mekane, pa im je tehnička primjena ograničena. Trojne slitine sustava zlato-srebro-bakar mnogo su tvrđe te i pored manje korozivne postojanosti imaju široku primjenu u draguljarstvu i u izradbi kontakata na uređajima za slabe struje.

Dijagrami stanja slitina srebra sa teškotaljivim metalima *platinaste grupe*: osmijem, iridijem, radijem i rutenijem, i s nekim drugim teškotaljivim metalima odlikuju se širokim područjem raslojavanja u rastaljenoj fazi, pa se te slitine ne primjenjuju šire u tehnici.

Čini se da srebro s *paladijem* stvara neprekidan niz čvrstih otopina. Međutim, u tom je sustavu najnovijim istraživanjima utvrđeno i postojanje dvaju kemijskih spojeva. Slitine tog sustava danas se mnogo upotrebljavaju u elektronici za izradbu raznih vrsta kontakata, potenciometara, elektroda erozijskih svjetiljki, visokoosjetljivih termoparova itd.

Sustav *srebro-platina* je jednostavan peritektički sustav. Slitine tog sustava služe pri izradbi električnih kontakata i napregnutih konstrukcijskih dijelova električnih mjernih uređaja, za proizvodnju nakita, u zubnoj protetici itd.

Srebro sa živom stvara dvije faze promjenljivog sastava: beta-fazu sa 40% Ag i gama-fazu sastava Ag_3Hg_4 , koja termički disocira pri 127 °C, što se primjenjuje pri izdvajanju srebra iz ruda amalgamacijom. Višekomponentne slitine srebra i žive, uz dodatak kositra, bakra i cinka, upotrebljavaju se kao zubni amalgami.

Srebro stvara mnoštvo pseudoslitina s teškotopljivim metalima (npr. s volframom i molibdenom), s nemetalima (grafitom) i oksidima metala (npr. s oksidima kadmija, olova i magnezija). Te su slitine vrlo važni kontakti materijali, a proizvode se metodama metalurgije praha (prešanjem i sinteriranjem smjese prahova odgovarajućeg sastava) ili pak impregnacijom sinteriranih visokoporoznih tijela od teškotaljivih metala talinom srebra.

Važne su i slitine *srebra s olovom* u kojima je olovo glavna komponenta. Već mali dodatak srebra olovu (oko 1%) utječe na temperaturu rekristalizacije olova i povećava njegovu otpornost na deformacije. Pri elektrolizi cinka upotrebljavaju se anode olova s 1% srebra, a u antifrikcijske slitine dodaje se 3...5% srebra.

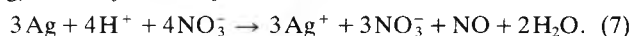
Slitina *srebro-kadmij* (25% Cd) ima dobra mehanička svojstva i otporna je na djelovanje sumpornih para, a upotrebljava se za električne kontakte.

Slitine srebra upotrebljavaju se i u nuklearnoj tehnici, raketnoj tehnici, kozmičkim istraživanjima i sl. Tako npr., slitina *srebro-kadmij-cink* služi za izradbu regulacijskih jezgara u nuklearnim reaktorima, a sinterirana slitina srebro-volfram primjenjuje se u raketnoj tehnici za odvođenje velikih količina topline.

SPOJEVI SREBRA

U najvećem broju spojeva srebro je jednovalentno, iako su poznati spojevi srebra u kojima je ono dvovalentno i trovalentno. Od mnoštva spojeva srebra u ovom se članku opisuju samo oni koji su važni u industrijskoj proizvodnji i tehničkoj praksi.

Srebro-nitrat, AgNO_3 , najrasprostranjenija je sol srebra, od koje se proizvode skoro svi drugi njegovi spojevi. Dobiva se otapanjem granula metalnog srebra (čistoće 99,9...99,99% Ag) u vreloj nitratnoj kiselini



Dobivena se otopina srebro-nitrata čisti taloženjem teških metala srebro-oksidirom pri pH oko 6. Iz pročišćenih se otopina sol dobiva uparivanjem i kristalizacijom. Do višeg stupnja čistoće sol se čisti višestupanjskom rekristalizacijom ili frakcijskom rekristalizacijom u etanolu.

Srebro-nitrat je bijela sol. Kristalizira u obliku rombičnih kristala s parametrima rešetke $a = 0,697$ nm, $b = 0,734$ nm, $c = 0,1014$ nm. Njezina je gustoća $4,352$ g/cm³, a tali se pri 209 °C. Lako je topljiva u vodi, a topljivost u 100 g vode iznosi 125 g (0 °C), 225 g (20 °C), 400 g (50 °C) i 900 g (100 °C). Topljiva je u metanolu i etanolu i u više drugih organskih otapala. Pri temperaturi 300 °C razgrađuje se na srebro i dušične okside. Na svjetlosti se u odsutnosti organskih primjesa ne razgrađuje. Srebro-nitrat se upotrebljava za proizvodnju drugih spojeva srebra, u analitici, kao oksidans u organskoj kemiji, za proizvodnju ogledala, elektrolita za galvanizaciju i u rafinaciji srebra, za proizvodnju fotografskog materijala, za desalinizaciju morske vode, u medicini (lapis) i u drugim područjima.

Srebro-cijanid, AgCN , dobiva se dodatkom otopine srebro-nitrata otopini cijanidnih soli alkalijskih metala. To je bijeli prah sličan srebro-kloridu. Netopljiv je u vodi, a otapa se u amonijaku i umjereno u koncentriranim mineralnim kiselinama. Vrele ga kiseline razgrađuju uz razvijanje otrovne cijanidne (cijanovodične) kiseline. Pri otapanju u cijanidima alkalijskih metala stvara se kompleksna sol sastava $(\text{Na,K})[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Ta sol kristalizira u obliku bezbojnih oktaedarskih kristala, lako se otapa u vodi i razgrađuje se u kiselinama uz stvaranje jednostavnih cijanida. Njezine vodene otopine služe kao kupke pri galvanskom posrebrivanju.

Srebro-klorid, AgCl , dobiva se djelovanjem plinovitoga klora na metalno srebro pri povišenoj temperaturi ili djelovanjem kloridne kiseline ili natrij-klorida na otopine srebro-nitrata. Talog srebro-klorida, dobiven taloženjem iz otopine srebro-nitrata, bijel je i sirast i lako koagulira. Kristalizira u obliku kubične rešetke tipa NaCl. Srebro-klorid je slabo topljiv u vodi, ali se otapa u amonijaku uz stvaranje kompleksnih spojeva $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ i $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Služi, u prvom redu, za proizvodnju fotografskog materijala, zatim kao katodni depolarizator baterija, u proizvodnji ogledala itd. Zbog visoke plastičnosti može se izvaljati u tanke folije, koje se upotrebljavaju u proizvodnji radarskih ekrana, leća za infracrveno zračenje, za detekciju kozmičkog zračenja itd. Koloidni srebro-klorid upotrebljava se u medicini.

Srebro-fluorid, AgF , dobiva se djelovanjem fluoridne (fluorovodične) kiseline na oksid ili karbonat srebra i djelovanjem fluora na metalno srebro pri zagrijavanju. Teško se otapa u alkoholu, a lako u vodi i amonijaku. Primjenjuje se za dezinfekciju vode za piće i u reakcijama fluoriranja.

Srebro-bromid, AgBr , dobiva se djelovanjem bromovodika ili natrij-bromida na otopinu srebro-nitrata. Dobiveni voluminozni talog rekristalizira se u obliku blijedožutih kristala otapanjem u amonijaku uz ponovno taloženje vodom. Njegova je gustoća $6,473$ g/cm³, a talište oko 430 °C. Otapa se u alkoholu, nitratnoj kiselini, tiosulfatima i cijanidima. U velikim se količinama upotrebljava u proizvodnji fotografskog materijala (filmovi, papiri, ploče) i kao katalizator pri proizvodnji olefina.

Srebro-jodid, AgI , dobiva se u obliku žutih kristala djelovanjem jodidne (jodovodične) kiseline ili natrij-jodida na otopinu srebro-nitrata i djelovanjem para joda na metal pri 100 °C. Kristalizira u nekoliko kristalnih modifikacija. Prirodni mineral jodargirit stvara heksagonalne kristale, a na sobnoj temperaturi srebro-jodid može imati kubičnu strukturu. Kristali koji se dobivaju kondenzacijom iz parne faze imaju heksagonalnu strukturu s parametrima rešetke vrlo bliskim ledu. Na tome se temelji primjena srebro-jodida u protugradnoj zaštiti. Srebro-jodid je slabo topljiv u vodi, a otapa se u koncentriranoj otopini jodovodika, u jodidima alkalijskih metala i živa-jodidu. U amonijačnoj otopini alkalijskih i zemnoalkalijskih metala reducira se do metalnog srebra. Osim u protugradnoj zaštiti, srebro-jodid služi i za proizvodnju fotografskog materijala.

Srebro(I)-oksid, Ag_2O , dobiva se djelovanjem alkalija na otopinu srebro-nitrata, pri čemu se prolazno stvara srebro-hidroksid, koji na svjetlosti i na temperaturi nižoj od 60°C u vodenoj otopini prelazi u oksid. Pri sušenju na više od 60°C razgrađuje se do metala. Kristalizira u obliku smeđih kubičnih kristala. Slabo je topljiv u vodi, netopljiv je u višku alkalija, a lako se otapa u nitratnoj kiselini i amonijaku. Ostavi li se otopina srebro-oksida da stoji u amonijaku, izdvaja se crn talog, tzv. praskavo srebro, sastava NH_2Ag ili NHAg_2 , koji već pri malom potresanju snažno eksplodira. Srebro-oksid se upotrebljava za proizvodnju katodnih depolarizatora primarnih izvora struje i za proizvodnju katalizatora.

Srebro-sulfid, Ag_2S , dobiva se djelovanjem sumporovodika na topljive soli srebra ili vodene suspenzije, a služi kao katalizator.

Srebro gradi i mnogo kompleksnih spojeva. Najvažniji su kompleksni spojevi jednovalentnog srebra s koordinacijskim brojem 2 i 4.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA SREBRA, NJEGOVIH SLITINA I SPOJEVA

Prosječna godišnja svjetska proizvodnja srebra iz primarnih sirovina u periodu od 1975...1984. iznosila je 11200 tona. U tom je periodu proizvodnja stalno rasla i dostigla je maksimum 1984. u količini od 12789 tona. Najveći proizvođači srebra u svijetu iz primarnih sirovina (s proizvodnjom većom od 1000 t godišnje) jesu: SAD, Kanada, Meksiko, Peru, Australija i bivši SSSR. Tih 6 zemalja daje oko 60% ukupne svjetske proizvodnje srebra. Godišnja potrošnja srebra veća je od njegove proizvodnje iz primarnih sirovina za 3000...5000 tona, pa se ta količina nadoknađuje proizvodnjom iz sekundarnih sirovina.

Prosječna godišnja proizvodnja srebra u SFRJ u vremenu od 1975-84. iznosila je 115 tona. To je činilo oko 16% europske ili oko 1% svjetske proizvodnje. Poslije Poljske SFRJ je bila najveći proizvođač srebra iz primarnih sirovina u Europi. Proizvodnja srebra u SFRJ najvećim je dijelom (oko 80%) bila vezana uz proizvodnju i preradu olovo-cinkovih koncentrata, odnosno uz proizvodnju olova, a manjim dijelom (oko 20%) uz proizvodnju bakra. U okviru SFRJ najveći je proizvođač srebra bio Rudarsko-metalurško-kemijski kombinat Trepča, a srebro se još proizvodilo u talionici u Titovom Velesu pri preradi olovo-cinkovih koncentrata, u talionici olova u Mežici i u Rudarsko-topioničarskom bazenu Bor prilikom proizvodnje bakra.

Potrošnja srebra u SFRJ, ne računajući fotografski materijal, kretala se u granicama od 70...90 tona godišnje. U zadnjem je desetljeću izgrađeno više postrojenja za preradu srebra, npr. u Prizrenu (Famipa), u Srebrenici (Fabrika lemovi), pa se danas izrađuje više finalnih proizvoda od srebra, koji su se doskora uvozili.

LIT.: A. Butts, C. Coxe, Silver – Economics, Metallurgy, and Use. Van Nostrand Co., New York 1967. – Gmelin, Silber, System – Nr. 61. Verlag Chemie, Weinheim 1970/76. – M. A. Малишев, В. Д. Румянцев, Серебро. Металлургия, Москва 1976. – H. Renner, Silber, Silber-Verbindungen und Silber-Legierungen, u djelu: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 21. Verlag Chemie, Weinheim 1982. – Ц. Г. Хаяк, А. А. Куранов, А. М. Чебыкин, Промышленные изделия из благородных металлов и сплавов, Справочник. Металлургия, Москва 1985.

Redakcija

STABILIZACIJA TLA, postupci za prevladavanje ili ograničavanje nekog ili nekih nepoželjnih svojstava tla. Postoji više postupaka, odnosno grupa postupaka stabilizacije tla: mehanička, stabilizacija vapnom, cementom ili sličnim hidrauličnim vezivima, bitumenskim vezivima, posebnim kemijskim sredstvima i pomoću geotekstila.

Osnovni je mehanizam za mehaničku stabilizaciju tla najčešće zgušnjavanje; tada se većinom mora popraviti i njegov granulometrijski sastav.

Kad se stabilizacija tla provodi vezivima, učvršćivanje se postiže povezivanjem čestica tla miješanjem s vezivima.

Posebnu grupu čine postupci stabilizacije tla pomoću geotekstila; tada se preko slabog i nestabilnog tla polažu geotekstili (netkani tekstil, mreža) i sloj kamenog materijala pomoću kojeg se uspostavlja potrebna nosivost.

Prva je poznata primjena stabilizacije tla ostvarena prije ~5000 godina kada su na tibetsko-mongolskoj visoravni sagrađene tzv. šensi-piramide (prema pokrajini Shensi) od gline pomiješane s vapnom. I kineski zid (III. st.) između stijena od opeke ima jezgru od gline stabilizirane vapnom, a Kinezi su isti postupak iskoristili za gradnju cesta i poboljšanje tla pri temeljenju mostova. Indijci su mješavinu gline i vapna upotrebljavali kao mort za zidanje, a Rimljani su još prije 2000 godina gradili ceste pomoću vapna i vulkanskog pepela.

Rimska cesta Via Appia ima tri od četiri sloja kolničke konstrukcije (debele 1,2 m) stabilizirana vapnom. Praksa stabilizacije tla hidrauličnim vezivima (vapno, pucolani) u mnogim se zemljama zadržala do naših vremena. O postupcima ne postoje, međutim, detaljniji podaci jer su se iskustva prenosila usmenom predajom. Moderni postupci stabilizacije tla, koji se osnivaju ne samo na iskustvu nego i na stručnim i znanstvenim postavkama, počeli su se razvijati najprije u SAD. Tamo su se, zbog vrlo lošeg stanja cesta početkom našeg stoljeća i potrebe da se povežu vrlo udaljeni predjeli, zarana počele proučavati različite mogućnosti učvršćenja tla. Oko 1910. godine, na temelju ispitivanja i opažanja (C. M. Strachan), postavljeni su temelji za mehaničku stabilizaciju gline pomoću pijeska. Nedugo nakon toga počelo se graditi tzv. uljane ceste natapanjem tla uljem, a zatim i ceste od zemljanih materijala stabiliziranih hidrauličnim vezivima, u prvom redu cementom. Prvi su pokusi stabilizacije tla vapnom načinjeni 1920. u Iowi. Iako su radovi objavljeni dosta primitivno, iz ranih se američkih izvještaja vidi da su se tako izgrađene ceste dobro držale i da su bile otporne prema kiši. Vapnena i cementna stabilizacija naglo se razvijaju i šire u SAD, osobito na cestama i aerodromima građenim u toku drugoga svjetskog rata, pa i poslije. Istraživanja na sveučilištima Purdue i Texas omogućila su da se izrade propisi kojima je uvedena i obveza prethodnih laboratorijskih ispitivanja i kontrole kvalitete radova. U Evropi se stabilizacija vapnom i cementom uvodi 1955, te naglo i uspješno razvija i primjenjuje u niskogradnji, a veoma se često primjenjuje i u Africi i drugdje u zemljama u razvoju, jer omogućuje gradnju jeftinijih cesta.

Iz nacionalnih se izvještaja organizacije svjetskih kongresa za ceste (AIPCR) vidi da se danas primjenjuju četiri osnovna postupka stabilizacije (mehanička, pomoću vapna, pomoću hidrauličnih veziva, bitumenska) i da su oni postali standardnom tehnikom u više od 50 zemalja. U našoj se zemlji od šezdesetih godina također primjenjuju spomenuti postupci stabilizacije. Oni su uglavnom standardizirani standardima JUS. Stabilizacija, odnosno poboljšanje nosivosti tla pomoću geotekstila počelo se primjenjivati mnogo kasnije (oko 1960. godine), što je bilo uvjetovano sposobnošću industrije da proizvede dovoljne količine tih materijala po dovoljno niskim cijenama, da bi se racionalno mogli upotrebljavati u građevinarstvu.

Postupci pomoću netkanih tekstila pojavili su se na više mjesta u svijetu oko 1960. a mreže od polimernih materijala prvi put su upotrijebljene za poboljšanje nosivosti tla u Japanu 1967 (T. Yamanouchi).

Treba napomenuti da su se takvi postupci s prirodnim materijalima (koža, pleteri od šiblja) primjenjivali još davno, npr. za komunikaciju u Rimskom Carstvu, ali su tek proizvodi suvremene industrije omogućili razvoj kvalitetnih i trajnih rješenja. U našoj se zemlji takvi postupci primjenjuju od ~1975. godine.

Faktori nestabilnosti i pogodnost tla za stabilizaciju. Neka su tla, kao što su kameniti tereni, tla od šljunčano-pjeskovitih zbijenih materijala i sl. stabilna sama po sebi, tj. ona ne mijenjaju svojstva djelovanjem vanjskih faktora, u prvom redu vode i smrzavanja. Mnoga se druga tla djelovanjem tih faktora više ili manje mijenjaju, pa se kaže da nisu stabilna. Nestabilna mogu biti i nekoherentna i koherentna tla. Od nekoherentnih je tala nestabilan npr. sipki, jednakozrnati pijesak, koji slabo podnosi opterećenje, a podložan je i eroziji. Slično je i s jednakozrnatim šljunkom u kojemu nema pijeska.

Tla su od takvih materijala nestabilna jer nema kohezije među česticama i jer je trenje između zrna relativno slabo zbog nedovoljne ispunjenosti šupljina među zrnima sitnijim materijalom. Koherentna su tla nestabilna uglavnom zbog djelovanja vode. Koherentna glinasta tla imaju kristaličan sastav, tj. sastoje se od gline, pa u njezinu strukturu može ulaziti voda koja uzrokuje znatno bubrenje i promjenu konzistentnog stanja. Stoga glina u dodiru s vodom može postati žitka, gubeći tako u potpunosti nosiva svojstva.

Postupak stabilizacije, koji se može primijeniti za određeno tlo, ovisi o vrsti tla. Općenito govoreći, mehanička stabilizacija i stabilizacija bitumenskim vezivima najviše se primjenjuju za stabilizaciju nekoherentnih materijala, stabilizacija cementom za stabilizaciju nekoherentnih materijala i materijala koji čine prijelaz od nekoherentnih ka koherentnim materijalima, a stabilizacija vapnom za stabilizaciju koherentnih materijala (sl. 1).