

Čiščenje živega srebra po elektrolizi

Preskusili smo nov način čiščenja živega srebra. S pomočjo votlega mešala, ki ga na poseben način priredimo, dispergiramo onečiščeno živo srebro v žveplov (VI) kislino. Deponirani kationi se zelo hitro tope. Zgube živega srebra so zanemarljive.

Učinkovitost elektrolize z živo srebrovo katodo je odvisna od gostote toka, časa trajanja elektrolize in čistoče živega srebra.

Ugotovili smo, da je učinkovitost depozicije kationov v živo srebro odvisna od čistoče živega srebra, če sta čas in gostota toka konstantna. Če uporabljamo isto živo srebro večkrat zapored, se kationi deponirajo počasneje. V razpredelnici 1 so navedeni rezultati, kako narašča količina nedeponiranega železovega iona v lužnici, če uporabljamo isto živo srebro večkrat zapored.

Razpredelnica 1

Količina nedeponiranega železa v elektrolitu v odvisnosti od onečiščenega živega srebra

Vzorec	Ostanek Fe mg	Fe v elektrolitu %	Opomba
1	1,6	0,80	1× uporabljeno živo srebro
2	3,7	1,85	2× uporabljeno živo srebro
3	7,4	3,70	3× uporabljeno živo srebro
4	1,6	0,80	1× uporabljeno živo srebro
5	3,7	1,85	1× uporabljeno živo srebro
6	5,8	2,90	2× uporabljeno živo srebro
7	2,1	1,05	3× uporabljeno živo srebro

Kadar čistimo elektrolit, kot ga moramo pri fotometričnem določevanju aluminija v jeklu, odstranimo ostanke kationov še z natrijevim hidrosidom. Železovi oksidhidrati utegnejo delno koprecipitirati tudi aluminijev ion, česar si prav gotovo ne želimo. Stopnja koprecipitacije je odvisna od količine navzočih oksidhidratov in količine aluminija.

Če se hočemo izogniti morebitnim metodičnim napakam, je priporočljivo, da ostane v elektrolitu vselej neka približna konstantna količina motilnih elementov, ker je s tem napaka v umeritveni krivulji dosledno upoštevana.

Werz in Neuberger¹ sicer priporočata, naj ne jemljemo čistega živega srebra za elektrolizo. Avtorja namerno onečistita živo srebro vsaj z dvema predhodnima elektrolizama, preden ga uporaba za svoj namen. Trdita tudi, da je namerno

onečiščeno živo srebro uporabno za deset ali še več elektroliz. Ne moremo se strinjati s priporočilom avtorjev, vsaj kar zadeva konstanten čas, ker govori proti naši izkušnji in v razpredelnici navedeni rezultati. Menimo, da je za fotometrično določevanje aluminija zelo pomembno, da dobimo čimbolj očiščen elektrolit po elektrolizi.

Osnova pospešenega čiščenja živega srebra

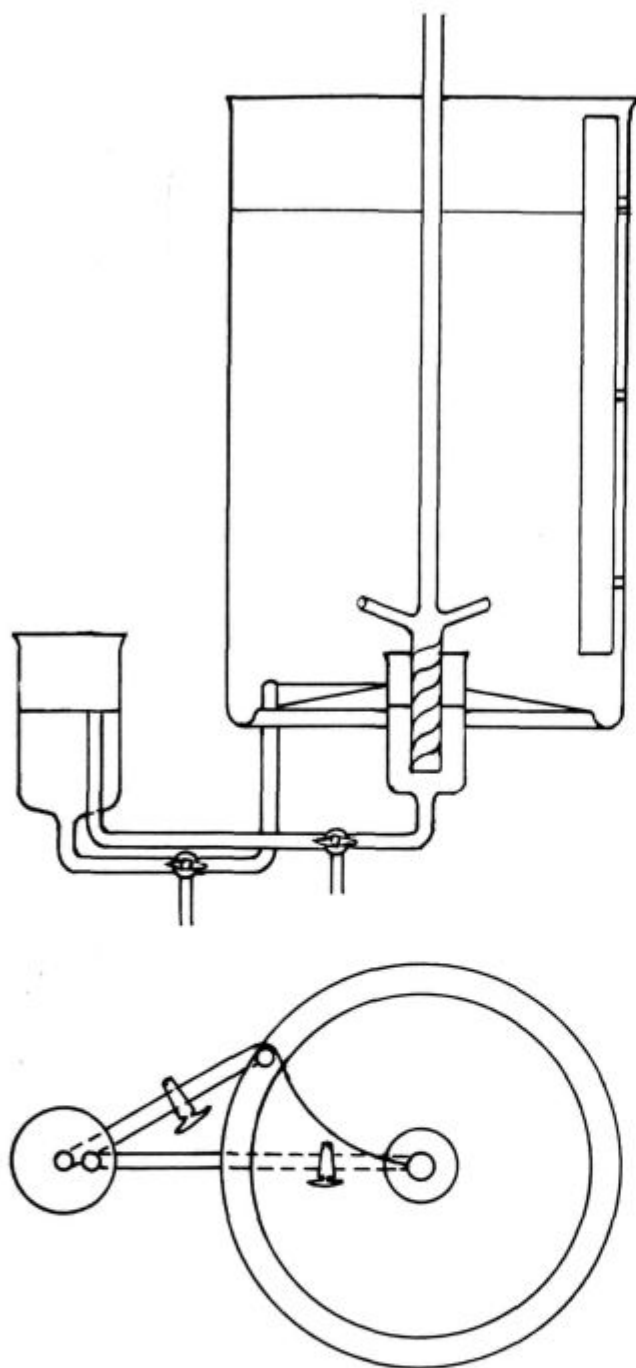
Do sedaj smo živo srebro filtrirali, da smo ločili specifično lažje spojine in amalgame od in iz živega srebra. Čiščenje je bolj učinkovito, če spuščamo umazano živo srebro po kapljicah kaskadno skoz dolgo kolono, v kateri imamo 20 odstotno dušikovo kislino. Postopek je dolgotrajen in zgube živega srebra so precejšnje.

Poskusili smo čistiti živo srebro z votlim steklenim mešalom, ki smo ga funkcionalno priredili. Prirezana kraka votlega mešala povzročita med vrtenjem za seboj vakuum. Glej sliko 1. Zaradi nastalega vakuuma priteka skoz gornjo cev zrak, skoz spodnjo pa pulpa, če ni prevelikih razlik v gostoti tekočine in pulpe. Zaradi naraščajoče centrifugalne sile v krakih in nenadnega odstriženja na krakovih robovih se zrak in pulpa razpršita zelo drobno v tekočino. Razpršeni zrak ima neko določeno oksidacijsko moč, razpršena pulpa pa dobi zelo veliko relativno površino za interakcijo s tekočinskim sredstvom.

Med živim srebrom in tekočino je prevelika razlika v gostoti, da bi nastali vakuum zmogel dvigniti živo srebro v kraka. Iz priložene slike se vidi, kako smo si pomagali. V spodnjo širšo cev smo vgradili spiralo, ki deluje kakor sveder. Zaradi navoja in še relativno male centrifugalne sile se začne vzpenjati živo srebro po spirali. Brž ko doseže živo srebro višino krakov, pride pod vpliv večje centrifugalne sile zaradi obodne hitrosti, ki se vse bolj veča, čim dlje je v kraku. Na kavitacijskem robu se živo srebro neprestano razpršuje v zelo drobne kapljice. Tekočina postane jekleno sice barve, tako drobno je živo srebro razpršeno. Površina živega srebra je s tem močno povečana in zato je tudi reakcija s kislino intenzivnejša.

Kraka mešala sta nekoliko privdignjena in je kot med osjo in mešalom med 70 do 75°. Takšen naklonski kot smo namenoma izbrali zato, da mešalo meče živo srebro višje v tekočino in se zato dalj časa zadržuje v reakciji s kislino.

Namesto dušikove kisline smo vzeli žveplov (VI) kislino. Živo srebro bi preburno reagiralo z dušikovo kislino in bi reakcija postala preveč ekso-



Slika 1

Shema aparature za kontinuirno čiščenje živega srebra

termna. Zgube živega srebra bi bile prevelike. Neprimerno blažje sredstvo je žveplova (VI) kislina. Tudi razlika v topnosti nitratov in sulfatov živega srebra je v prid žveplov (VI) kislini. Čeprav žveplova (VI) kislina reagira tudi z deponiranimi spojinami v živem srebru bolj leno od dušikove kisline, ima žveplova (VI) kislina le določene prednosti tudi v tem oziru. Spojine z živim srebrom so specifično lažje od živega srebra in se zato zadržujejo na površini živega srebra. Nastala kožica na površini živega srebra reagira s kislino. Reakcijo

pospešuje še drobno dispergirani zrak, ki pride v tekočino istočasno z živim srebrom. Iz tega sledi, da je živo srebro nekako zaščiteno pred neposrednim kontaktom s kislino. Znano je tudi, da žveplova (VI) kislina ne reagira z živim srebrom, če živega srebra prej ne oksidiramo.

Poskusi so potrdili, da ni nobenih težav z raztapljanjem elektronegativnejših elementov, ki so deponirani v živem srebru. Težji primer je navzočnost bakra. S poskusi smo dokazali, da žveplova (VI) kislina raztaplja tudi baker, če dodajamo primeren oksidant. Pri naših poskusih smo dodajali po pol mililitra 30 odstotnega vodikovega peroksida vsakih 5 minut, da smo uspešno izlužili baker iz živega srebra.

Opis aparature in postopka

Na sliki 1 shematično prikazujemo aparaturu, ki bi služila za kontinuirno čiščenje živega srebra. Za obdobje čiščenja se da delo opraviti tudi v primerno veliki laboratorijski čaši.

V reakcijski posodi, stekleni ali iz primerne umetne snovi, je v dno vdolan recipient za umazano živo srebro. Recipient je komunikacijsko povezan z napajalno posodo. V recipientu je centrično nameščeno kavitacijsko spiralno mešalo. Kraka mešala sta privzdignjena za 15 do 20°, da se usmeri razpršeno živo srebro čim višje v tekočino. Dno reakcijske posode je konično dvignjeno proti recipientu, da se kroglice živega srebra hitreje stekajo v žleb, ki je na notranjem obodu reakcijske posode. Za iztočno luknjo v žlebu je pregrada na dnu posode in sega od oboda do recipienta. Ta pregrada usmerja živo srebro, da se hitreje steka v komunikacijsko cev.

Mešalo je vpeto v čeljust votlega rotorja, skozi katerega črpa mešalo zrak. Vpenjanje mešala v čeljust oblažimo z gumijasto cevjo, ki jo natakne na stekleno cev votlega mešala.

Ob steni reakcijske posode je nameščena zavrtna pregrada, ki preprečuje lijakasto vrtenje lužnice okrog mešala.

Lužnica je 10 do 15 vol. odstotna žveplova (VI) kislina. Pripravimo jo neposredno v reakcijski posodi tako, da v odmerjeno količino vode previdno vlijamo med mešanjem odmerjeno količino koncentrirane žveplove (VI) kisline. Lužnica se ravno prav segreje. Pri tem opravi naj bosta oba ventila v komunikacijskem sistemu zaprta. Šele ko je lužnica pripravljena, odpremo dovodni, nato pa odvodni ventil za živo srebro, nakar dolijemo v napajalno posodo še toliko onečiščenega živega srebra, da dovodna cev stalno napaja recipient. Mešalo dobro dela, če se vrti z 800 do 1200 obrati na minuto, kar je odvisno od dolžine krakov.

Regeneracijski proces je kontinuirno istosmeren. Priteka onečiščeno živo srebro, odtega pa čiščeno. Čiščeno živo srebro priteka na dno napajalne posode in spodriva onečiščeno v cev za recipient. Ob koncu procesa, po potrebi pa tudi med procesom, zapremo odvod živega srebra, da kavitacijsko mešalo posrka ostanke živega srebra iz napajalne cevi in ga razprši.

Po končani regeneraciji odpremo tripotni ventil napajalne cevi tako, da najprej spraznimo napajalno posodo, nato pa še preostanek živega srebra iz drugega dela kraka, seveda brez lužnice.

Očiščeno živo srebro spustimo v napajalno posodo enake baterije, kjer peremo živo srebro na enak način še z vodo in po potrebi še z drugimi primernimi topili. Za naše potrebe zadostuje pranje z vodo. Pred uporabo ga še filtriramo skozi lonček s poroznim dnom.

Preden zavržemo izrabljeno lužnico, oborimo še živosrebrov ion. Lahko ga oborimo kot sulfid z amonijevim tiosulfatom v vrelem, ali pa ga cementacijsko obarjamo z manj žlahtno kovino, kot

npr. s cinkovim prahom. Izloženo živo srebro združimo z onečiščenim živim srebrom, medtem ko sulfid zahteva drug način čiščenja.

Omenjeni način čiščenja je primerna predstopnja čiščenja živega srebra z destilacijo, ki pa za naše namene ni potrebna.

Votlo mešalo je za industrijske in tehnološke namene zaščiteno s patentom.

Literatura

1. Werz. W. in A. Neuberger. »Die Bestimmung kleiner Aluminiummengen im Stahl« — ARCH. EISENHÜTTENW. 4: 205, 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Versuche stellten wir fest, dass die Wirksamkeit der Kationendeposition in das Quecksilber von der Reinheit des Quecksilbers abhängig ist, wenn die Zeit und die Stromdichte konstant sind (Tabelle 1).

Damit wir nach der durchgeführten Elektrolyse wenigstens annähernd konstante Kationenkonzentrationen im Elektrolyt erreichen, nehmen wir jedesmal frisches Quecksilber.

Verunreinigtes Quecksilber reinigen wir mit 10 bis 15 Vol. prozentiger Schwefel-(VI)-säure auf die Art, dass wir es in Schwefel-(VI)-säure dispergieren (Bild 1). Zu diesem

Zwecke haben wir einen Hohlrührer so hergerichtet, dass wir in das untere Rohr eine Spirale eingebaut haben, die während des Mischen das Quecksilber hebt. Durch das Vakuum auf den Kavitationsrändern des Rührers und wegen der Zentrifugalkraft wird das Gemisch aus Luft und Quecksilber sehr fein in der Schwefel-(VI)-säure zerstäubt. Die Reinigung ist sehr wirkungsvoll und von kurzer Dauer, während man den Verlust an Quecksilber vernachlässigen kann.

Der Hohlrührer ist mit Patent für Industrie- und technologischen Gebrauch geschützt.

SUMMARY

It was found out experimentally that efficiency of cation deposition into mercury depends on mercury purity if time and current density remain constant.

To get at least approximately constant cation concentration in electrolyte after electrolysis is finished, each time fresh mercury is taken.

Poluted mercury is cleaned with 10 to 15% sulfurous acid solution. Cleaning is carried out so that mercury is

dispersed in sulfurous acid. (Fig. 1) For the purpose hollow stirrer was rearranged. Into lower tube the spiral was built in which is lifting mercury while stirring. Because of vacuum created at stirrer cavitation edges and because of centrifugal force the mixture of air and mercury gets very fine dispersed in sulfurous acid solution. Cleaning is very efficient and does not last long, at very small losses of mercury. Hollow stirrer is protected by patent for industrial and technological use.