

Metallslaskar

-en tillgång!

En experimentell undersökning av hur koppar-, krom och silverhaltiga restprodukter från kemilaborationer kan omhändertas på ett bra sätt.



Av: Alicia Lind, Anna Rimark och Sara Malmgren
Handledare: Kristina Jansson

Naturvetenskapligt program
Sigrd Rudebecks Gymnasium, Göteborg

Vt-03

Innehållsförteckning

1. INLEDNING	1
1.1 SYFTE	1
"Var och en som verkar inom skolan skall främja aktning för varje människas egenvärde och respekt för vår gemensamma miljö" (Utbildningsdepartementet, 1985).	1
"Det man ser, det glömmes man. Det man hör, det kommer man ihåg. Det man gör, det förstår man."	2
"Ingenting försvinner, allt finns kvar"	2
1.2 UPPSATSENS DISPOSITION	2
2. PROBLEMFÖRMULERING	2
3. METODDISKUSSION	3
4. KOPPAR (CU)	5
4:1 BAKGRUND.....	5
4:1:1 För arbetet viktiga föreningar.....	5
4:1:2 Framställning och användningsområden.....	6
4:1:3 Miljöpåverkan	7
4:1:4 Hälsopåverkan	7
4:2 METODER OCH FÖRSÖK	8
4:2:1 Kopparslaskarnas förväntade innehåll	8
Påvisa Cu^{2+} -joner eller Cu^{+} -joner i en slask	8
Påvisa kopparklorid i en slask	8
Påvisa kopparjodid i en slask	8
4:2:2 Önskade slutprodukter	9
4:2:3 Undersökta metoder	9
Slasktyp 1. De svarta och svartbruna kopparslaskarna.....	9
Slasktyp 2. De blåa slaskarna	9
Slasktyp 3. De blågröna slaskarna.....	9
Slasktyp 4. De gröna slaskarna	10
Slasktyp 5. De beige slaskarna	10
5. KROM (CR)	12
5:1 BAKGRUND.....	12
5:1:1 För arbetet viktiga föreningar.....	12
5:1:2 Framställning och användning.....	13
5:1:3 Miljöpåverkan	14
5:1:4 Hälsopåverkan	15
5:2 METODER OCH FÖRSÖK	15
5:2:1 Kromslaskarnas förväntade innehåll	15
5:2:2 Önskade slutprodukter	16
5:2:3 Undersökta metoder	17
Metoder för typ I.....	17
Metoder för typ II.....	19
6. SILVER (AG)	20
6:1 BAKGRUND.....	20
6:1:1 För arbetet viktiga föreningar.....	21
6:1:2 Framställning och användning.....	22
6:1:3 Miljöpåverkan	22
6:1:4 Hälsopåverkan	23
6:2 METODER OCH FÖRSÖK	23
6:2:1 Silverlaskarnas förväntade innehåll	23
6:2:2 Önskade slutprodukter	24
6:2:3 Undersökta metoder	24
Att utvinna silvernitrat ur lösning	24
Att reducera silverjoner.....	25
Att fälla ut silverjoner	25
Att lösa svårlösliga salter	25
Att reducera silverjoner.....	26

Reduktion av silverkloridfällning.....	27
Framställning av silverniträt.....	27
7. SLUTDISKUSSION	29
7:1 KOPPAR	30
7:2 KROM	31
7:3 <i>Silver</i>	32
7:4 VIDAREUTVECKLING AV ARBETET	33
8. KÄLLOR OCH LITTERATUR	35
BÖCKER.....	35
SKRIFTER.....	35
INTERNET	36
INTERVJUER.....	36
KORRESPONDENS	36

1. Inledning

På vår skola samlar man ämnen som inte bör hällas ut i s k metallslaskar. Dessa skickas så småningom Renova, renhållningsföretaget i Göteborg. För återvinning, trodde vi på skolan. Detta är tyvärr dyrt, så slaskarna blir ofta stående i skolan och växer år för år. Vår kemilärare, Kristina Jansson, funderade på ifall det skulle gå att återvinna slaskarna på plats i vårt kemilab på skolan, och frågade oss ifall vi hade lust att undersöka saken. Det ville vi gärna, både eftersom det gav oss chans att få uträtta något som verkligen kunde vara av nytta, för att det är kul att kunna göra något för miljön och för att det skulle ge chansen till att beundra inslipade glaskorkar.

På vår skola finns ett antal olika metallslaskar. Eftersom vi inte skulle hinna med att finna en metod för att ta hand om samtliga metaller valde vi att rikta in vårt arbete på tre metaller: koppar, krom och silver.

Det visade sig inte vara någon lätt uppgift vi tog oss an. Att återvinna metaller ur en okänd salig röra är svårt, när vi i vårt arbete för att finna olika metoder för att ta hand om krom, koppar och silver ringde Renova fick vi veta att de i dagsläget inte alls återvinner de aktuella metallerna ur metallslaskarna, utan skickar dessa till SAKAB som lägger dem på deponi, för att kanske återvinna metallerna om detta i framtiden skulle bli ekonomiskt lönsamt (Martini).

Vårt arbete hade ursprungligen frågeställningen ”hur skall restprodukter från kemilaborationer i form av krom, koppar och silver handhas på bästa sätt?”. Så småningom fick vi formulera om frågan: ”Hur skall restprodukter från kemilaborationer i form av krom, koppar och silver handhas på ett bra sätt?” Att återvinna metaller ur metallslaskar visade sig mer komplicerat än vi först trott. Dels visste vi inte vad slaskarna innehöll, genom åren hade diverse ämnen hamnat i metallslaskarna, vilket ibland gav förunderliga resultat. Dels finns det många metoder för att återvinna metaller, arbetet växte åt alla håll och kanter och vi kände att vi omöjligt kunde hitta de bästa metoderna för att ta hand om våra metaller på. Till slut har vi ändå funnit några bra metoder.

Är du kemilärare så ber vi speciellt om din uppmärksamhet. Eftersom du är en av dem som har makten att se till så att kemilaborerandet i skolan blir hållbart så vänder vi oss speciellt till dig. Vi hoppas att många kan ha användning för vårt arbete!

1.1 Syfte

**”Var och en som verkar inom skolan skall främja aktning för varje människas egenvärde och respekt för vår gemensamma miljö”
(Utbildningsdepartementet, 1985).**

Miljömedvetenhet hör tillsammans med demokratiska värderingar och tanken om alla människors lika värde enligt utdraget ovan ur skollagen till de grundläggande synsätt som riksdagen har givit skolan i uppgift att förmedla till eleverna.

På många skolor är det idag självklart att t ex återvinna papper och kompostera avfall från skolbespisningen. Restprodukter från kemilaborationer glömmar man däremot ofta bort. Detta skulle vi vilja ändra på. Vårt arbete syftar till att finna metoder för att ta hand om, och helst återvinna, restprodukter från kemilaborationer. Eftersom vi inte har haft möjlighet att studera samtliga metaller har vi valt att begränsa oss till de i slaskarna vanligast förekommande: krom, koppar och silver.

”Det man ser, det glömmar man. Det man hör, det kommer man ihåg. Det man gör, det förstår man.”

Skolors miljöarbete är viktigt, såväl för miljöns som för elevernas skull. Om man i skolan fick göra kretslopp i praktiken i stället för att bara få lära sig teoretiskt om det, så tror vi att kunskapen om hur vi människor kan leva på ett hållbart sätt skulle fastna bättre.

Miljöhänsyn har en tendens till att ibland stanna vid fina ord, både från företag och privatpersoner. Många miljöförstörande handlingar idag beror på att man glömmar bort att tänka på miljön. Det här har man i skolan chans att bidra till att ändra på. Om elever i skolan fick tillämpa det man lär sig om kretslopp och miljötankande så tror vi att medvetenheten om miljökonsekvenserna av vårt sätt att leva skulle öka. Miljöaspekten skulle bli en mer aktiv och naturlig del i vårt tänkande - såväl i arbets- som vardagslivet.

Mot bakgrund av ovanstående har vi haft som målsättning att våra metoder för omhändertagande av de ämnen vi valt att studera skall gå att genomföra vid källan, på ett vanligt kemilab, helst av de som givit upphov till restprodukterna, d v s eleverna.

“Ingenting försvinner, allt finns kvar”

Ovanstående måtto för sommarlovsprogrammet Tippen visar på det ohållbara i att deponera avfall. Sopor är en resurs. Jordens tillgångar på resurser är ändliga.

Ett vanligt sätt att avgöra vad som är rätt och fel är att fundera på vad som skulle hända om alla gjorde på ett visst sätt. Om människor i framtiden fortsätter att slösa med naturresurser på samma sätt som vi gör idag, så kommer tillgångarna så småningom att ta slut, alltså borde detta vara moraliskt fel. Om vi istället återvinner kommer framtidens människor att kunna ha nytta av samma råvaror, t ex metaller, som vi har glädje av idag. Syftet med vårt arbete har därför varit att finna metoder för att ta hand om restprodukter från kemilaborationer på ett sådant sätt att även framtidens elever skall kunna göra kemiexperiment.

1.2 Uppsatsens disposition

Vi har valt att presentera våra tre metaller, krom, koppar och silver, var för sig. Varje del innehåller först en ”Bakgrund”, med information om egenskaper för metallen och dess föreningar, metallens roll i samhället och dess påverkan på levande organismer. Syftet med den sistnämnda delen är bl a att visa vad som skulle hända om vi struntade i att ta hand om metallerna och t ex hällde ut de miljöfarliga restprodukterna i avloppet.

Bakgrunden följs av ”Metoder och försök”, en beskrivning av de olika metoder för att ta hand om metallen ifråga som vi övervägt att använda och av de försök som gjorts.

Sist i arbetet finner man en gemensam slutdiskussion, där arbetet diskuteras och rekommendationer för framtida hantering av koppar-, krom- och silverhaltiga restprodukter. Efter en allmän del följer en specifik diskussion för varje metall. Här finner man en utvärdering av de metoder som testats under ”Metoder och försök”.

2. Problemformulering

Som utgångspunkt för vårt arbete har vi valt att lyfta fram följande huvudfråga:

Hur ska restprodukter i form av metalljoner från skolors laboratorier handhas på ett bra sätt?

Med "på ett bra sätt" avser vi en metod som i största möjliga mån uppfyller följande kriterier:

- Metoden ska vara kretsloppsmässig, dvs så stor del av restprodukterna som möjligt ska kunna återanvändas.
- De slutliga restprodukterna, som inte går att återanvända, ska vara i en så lätthanterlig och för miljön och hälsan så ofarlig form som möjligt.
- Metoden ska vara relativt enkel, dvs den ska kunna utföras på ett skollaboratorium samt kunna genomföras med rimlig tidsåtgång.
- Metoden ska inte kräva alltför komplicerad utrustning och ej heller för stora ekonomiska medel.
- Metoden måste kunna genomföras med rimlig energiåtgång, främst ur miljösynpunkt.

För att få en bakgrund och ett sammanhang till vår fråga vill vi också svara på följande underfrågor:

- Vilka allmänna egenskaper har metallerna och deras föreningar?
- Vilka användningsområden har de?
- Hur påverkar de miljön och hälsan?
- Hur tas restprodukter som de här om hand idag och av vem?

Dessa svarar vi på i avsnittet *Bakgrund* som hör till respektive metall.

För att kunna besvara vår huvudfråga behöver vi ta reda på sakförhållandena som råder kring restprodukterna. Därför har vi ställt följande underfrågor för respektive metall:

- I vilken form befinner sig de aktuella metallerna?
- Är de blandade och behöver separeras?
- Vilka övriga joner finns i slaskarna?
- Vilka slutprodukter önskar vi oss?
- Hur ska vi få dessa slutprodukter?

Dessa svarar vi på i avsnittet *metoder och försök* som hör till respektive metall.

3. Metoddiskussion

Vårt arbete är främst riktat till kemilärare på svenska skolor och vår målsättning har varit att komma fram till så enkla metoder att de blir möjliga att använda i undervisningen och kan utföras av eleverna själva. Därför har vi valt metoder som går att genomföra i ett vanligt skollaboratorium med den utrustning som där finns tillgänglig. Vi har också testat våra metoder i laboratoriet på vår skola och endast använt kemikalier som är vanligt förekommande på skolor.

För att kunna välja ut metoder har vi först läst in oss på de utvalda metallerna samt deras och deras föreningars egenskaper. Utifrån denna alltigenom teoretiska grund har vi sedan valt ut metoder som verkat genomförbara och inom ramen för de under problemformuleringen uppställda villkoren. Denna teoretiska bakgrund har hämtats från såväl litteratur som intervjuer och databaser.

Vi har haft kontakt med två stora förestag som återvinner just metallavfall, SAKAB och Stena Metall, för att få reda på hur liknande avfall återvinns inom

industrin. Vi har också både haft personlig kontakt med fotografiindustrin, som ju återanvänder mycket silver från sina fotografiska bad, och läst deras rekommendationer för privatpersoner. Dessutom har vi haft en kontakt på Chalmers, Nina Kann, som kommit med förslag till alternativa oxidationsmedel att använda istället för dikromatjoner.

De databaser vi har använt oss av ligger framförallt på toxnet, där vi hämtat information om metallernas skadliga effekter på hälsan och miljön. Bakom denna står det amerikanska National Library of Medicine. Vi har också använt ATSDR, som är den amerikanska statens officiella sida för giftinformation. Alla dessa är officiella och accepterade sidor som används av universitet och högskolor samt hänvisas till av kemikalieinspektionen. Mycket av det som står i bakgrundstexterna är så kallade allmänna vedertagna sanningar. Vi har inte några direkta källhänvisningar till dessa men den använda litteraturen står ändå med i litteraturlistan.

De slaskar vi fick att arbeta med var ej menade att tas om hand om och innehållet var för oss i stort sett helt okänt. Det var dessutom mycket blandat, vilket ledde till att vi fått en hel del mycket svårförklarliga resultat. Därför har vi i en del fall tvingats övergå till att utföra testerna på idealiserade slaskar med ett mer känt innehåll. För att ta reda på ett ungefärligt slaskinnehåll har vi återgått till gamla laborationshandledningar för att utröna vilka slutprodukter man där fått och på så vis ta reda på vad som hamnat i slaskarna men vi har aldrig kunnat få veta allt. Vad som därför menas med t ex en ”ren kromatjonlösning” är en i stort sett ren, eller så ren vi kan få den. Det kan fortfarande finnas spår av ämnen vi inte visste fanns där från början.

4. Koppar (Cu)

4:1 Bakgrund

Koppar har den kemiska beteckningen Cu, tillhör grupp 11 i det periodiska systemet samt är en av de så kallade myntmetallerna. Den kan förekomma med oxidationstalen I, II, III och IV men I och II är de vanligast förekommande. Tillsammans med silver, guld och platina räknas koppar till ädelmetallerna och kan liksom de finnas i ren form i naturen. Koppar står till höger om väte i den elektrokemiska spänningsserien, vilket innebär att den inte löser sig i syror såvida det inte ingår ett oxidationsmedel i reaktionen. Den löses därför inte av saltsyra eller utspädd svavelsyra utan endast i salpetersyra eller varm koncentrerad svavelsyra. Koppar löses i ammoniak under närvaro av syre. Då bildas $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

I torr luft täcks metallen långsamt av ett tunt lager koppar(I)oxid. Vid upphettning (ca 200°C) i luft är oxidationen kraftigare, först till röd koppar(I)oxid och sedan vid ett överskott av syre oxideras vidare till svart koppar(II)oxid. (Hägg, 1989) För att koppar skall angripas i fuktig luft eller vatten så att det gröna ytskikt av basiska salter som kalls ärg skall bildas krävs att även andra ämnen medverkar. Dessa består huvudsakligen av basisk sulfat $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ och karbonat $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, i kusttrakter även klorid $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

De flesta Cu(I)-föreningar är påtagligt kovalent byggda och är i vatten svårösliga ämnen eller starka komplex. Cu(I)-joner i vattenlösning övergår i stort sett omedelbart till Cu(II) och Cu(0) de enda Cu(I)-föreningar som är stabila i vattenlösning är extremt olösliga, såsom CuCl.

Av Cu(II) känner man till många salter, varav de flesta är lösliga i och praktiskt taget fullkomligt dissocierade¹ i vattenlösning. I saltlösningar uppträder Cu(II) som den blå hydratiserade $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Jonen avger protoner så att koppar(II)lösningar blir svagt sura. Vattenlösningar av koppar(II)salter kan även ha andra färger än blått då Cu^{2+} -jonen binder även andra ligander² än vatten. Koppar(II)salter + ammoniak bildar aminkoppar(II)joner, vilka ger lösningen en mörkare blå färg.

4:1:1 För arbetet viktiga föreningar

Koppar(II)oxid, CuO. Bildas som ett svart pulver vid fullständig oxidation av upphettad koppar. Den är stabil i luft och olöslig i vatten. Eftersom den lätt reduceras kan den i värme användas som oxidationsmedel.

Koppar(I)oxid, Cu₂O. Denna oxid bildas vid upphettning av koppar i luft och är ett rödbrunt fast ämne som är olösligt i vatten. Cu₂O framställs industriellt genom reduktion av blandade kopparoxidmalmer med metallisk koppar eller genom elektrolys av en vattenlösning av natriumklorid mellan kopparelektroder. Koppar(I)oxid används bl.a. i skeppsbottenfärg för att genom sin giftighet förhindra beväxning.

Koppar(II)hydroxid, Cu(OH)₂. Då en koppar(II)saltlösning görs basisk bildas en blekblå fällning som trots varierande vattenhalt kan ses som koppar(II)hydroxid. Under uppvärmning mörknar Cu(OH)₂ då CuO bildas, Både oxiden och hydroxiden går lätt att lösa med ammoniak då tetraminkoppar(II)joner bildas.

¹ Sönderdelade i kemiskt enklare produkter.

² Jon eller molekyl som är bunden till en centralatom i en komplex kemisk förening.

Kopparsulfat, CuSO₄ Koppar(II)sulfat är den tekniskt sett viktigaste kopparföreningen. Den är löslig i vatten och dessa lösningar är blå till färgen. Den bildar stora ljusblå, vackra kristaller. Industriellt framställs den genom att man löser koppar(II)oxid eller kopparmetall i svavelsyra under tillsats av syre.

Koppar(I)klorid, CuCl. Är en färglös och i vatten svårslöslig förening. Den bildas genom reduktion av koppar(II)klorid med metallisk koppar eller genom reaktion mellan koppar och klor.

Medelhalten av koppar i jordskorpan är jämfört med de andra ädelmetallerna hög, 50 g/ton (NE, 1998). Den har betydligt större affinitet³ till svavel än till syre och ingår därför sällan i oxidiska mineral medan den ofta bildar sulfidiska mineral, dit förutom sulfider även arsenider, antimonider och tellurider räknas. 90 % av jordens nu kända koppartillgångar utgörs av sulfidiska malmer och 9% av oxidiska. Ren koppar utgör bara 1%. (NE, 1998) De viktigaste malmbildande mineralen är kopparglans (Cu₂S), brokig kopparmalm (Cu₅FeS₄) samt kopparkis (Cu₅FeS₂), som är det vanligaste kopparmineralet. Kopparoxider bildas ur sulfidmineral genom inverkan av luft och vatten samt däri lösta ämnen.

4:1:2 Framställning och användningsområden

På grund av kopparkisens höga järnhalt samt att sulfidiska kopparmalmer ofta innehåller svavelkis, har järn fått stor betydelse för koppars metallurgi. I kopparmalmer finns vanligen även silver och guld, som bör tillvaratas.

De viktigaste kopparmalmerna för kopparframställning är sulfidmalmer. Kopparhalten i dem är från början oftast låg. Därför anrikas mineralen först genom flotation⁴. Sedan följer smältmetoder, eller för fattiga malmer, som det inte lönar sig att smälta, lösningsmetoder.

Vid smältmetoderna rostar malmen först för att minska halten av svavel och andra ämnen med flyktiga oxider. Rostgodset smälts sedan i ugn, då man även tillsätter kvarts som slaggbildare. Eftersom koppar har större affinitet till svavel och järn till syre får man efter behandling Cu₂S. Genom så kallad kopparblåsning får man reaktionen $\text{Cu}_2\text{S} (\text{l}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu} (\text{l}) + \text{SO}_2 (\text{g})$ att ske och den smälta kopparn sjunker och bildar ett skikt under sulfiden. Så länge det finns sulfid kvar i blandningen kan inte Cu₂O bildas. När nästan all sulfid oxiderats avbryts blåsningen och kopparn kan avtappas. Denna smälts sedan på nytt i en raffineringsugn då de flesta föroreningar oxideras. Svavel och syre avlägsnas genom reaktion med torrdestillationsprodukter från färsk trästänger eller genom att man genomblåser smältan med en reducerande gas (blandning av CO och H₂). Till sist sker en rening mha. elektrolys då bl.a. silver, guld och selen bildar anodslam, som sedan kan vidarearbetas.

Vid lösningsmetoderna lakas oxidiska malmer ur med syra. I sulfidiska malmer överförs kopparn till lättare löslig form genom olika typer av rostning. Lösningen får sedan rinna över järnskrot då kopparn faller ut i så kallad cementkoppar ($\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} (\text{s}) \rightarrow \text{Cu} (\text{s}) + \text{Fe}^{2+}$) Om lösningen innehåller guld och silver fälls även dess ut. Sedan raffinerar cementkopparn på samma sätt som ovan.

³ Benägenhet att reagera.

⁴ Metod för partikelseparation i vilken man utnyttjar skillnaden i vätbarhet hos partiklar.

Koppars många unika kemiska och fysiska egenskaper (hög elektrisk samt termisk konduktivitet⁵, smidbarhet, korrosionsbeständighet och lätthet att bilda legeringar) har gjort den till en av våra viktigaste metaller.

Olegerad koppar används främst inom eltekniken men används också till kemisk-teknisk apparatur samt till byggnadsändamål, t.ex. som takplåt och vattenledningar.

Kopparlegeringar har mycket stor teknisk betydelse. Koppar ingår ofta i legeringar med andra metaller som bas. Några viktiga kopparbaslegeringar är olika typer av mässing och brons.

Mässing är en blandning av koppar och zink där zinkhalten ligger mellan 5 och 45 viktsprocent. Andra legeringsmetaller tillsätts ofta för att få mässing med speciella egenskaper. Ex. Blymässing och Nickelmässing (nysilver).

Brons är en blandning mellan koppar och 5 till 30 viktsprocent tenn. Den hade stor betydelse i gamla tider eftersom den var hård men ändå lätt att smälta. Även till brons kan tillsättas andra metaller för att få önskade egenskaper.

4:1:3 Miljöpåverkan

Koppar finns normalt i både växt- och djurorganismer men man känner ännu ej till dess funktionsområde. Den ingår i en del proteiner av enzymkaraktär och blodplasman hos alla däggdjur innehåller en kopparhaltig blå globulin kallad ceruloplasmin. Även i kräfdjurens motsvarighet till hemoglobinet, hemocyanin finns koppar, som verksamt övergångsmetallatom. För lite koppar kan hos både djur och växter orsaka bristsjukdomar. Större kopparmängder får dock giftverkan och drabbar i synnerhet lägre organismer.

Kopparförgiftning leder hos kärlväxter bl.a. till klorofyllbrist. De flesta svampar, liksom många bakterier är mycket känsliga för höga kopparhalter. Vid kraftiga kopparföroreningar kan den mikrobiella nedbrytningen av växt- och djurrester i skogsjord helt upphöra.

Kopparföreningar är enligt Kemikalieinspektionen (2000) miljöfarliga. De är giftiga både för vattenorganismer och varmblodiga djur samt bioackumuleras⁶ i växtplankton. Höga kopparhalter i vatten kan leda till beteenderubbningar och störd fortplantning hos fiskar.

Hos däggdjuren är det oftast idislare som drabbas av kopparförgiftning. Speciellt får är väldigt känsliga. Förgiftningen leder till kramper och död inom ett dygn. Om förgiftningen istället kommer i små doser under lång tid ansamlas kopparsalter i levern, vilket leder till leverskador med gulsot, blodkroppssönderfall och död.

Kopparsulfat kan genom sitt sulfatinnehåll leda till att bildningen av svavelväte ökar i kustnära områden. Sulfatet rinner obehindrat genom reningsverken och kan av vattenorganismer omvandlas till svavelväte, som sedan oxideras till svavelväte i atmosfären.

4:1:4 Hälsopåverkan

För människan är koppar och dess föreningar måttligt giftiga. Bl.a. eftersom de framkallar kräkningar är svårare förgiftningar sällsynta. Förtäring av stora mängder koppar leder till diarré och speciellt små barn är känsliga. Små doser som intas under lång tid kan antas leda till samma skador på människokroppen som hos andra däggdjur (se ovan). Svetsare som utsätts för stora mängder kopparhaltig metallrök kan drabbas av metallfrossa med bl.a. retning i luftvägarna, hosta och feber.

⁵ Ledningsförmåga.

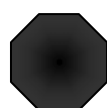
⁶ Koncentrationen av ett ämne i en organism ökas genom att det tas upp fortare än det bryts ned

Koppar(I)oxid, koppar(II)oxid och **kopparsulfat** kan leda till hudirritation vid kontakt med lösningar och partiklar i ögonen är frätande och kan leda till synskador. Förtäring kan leda till sveda i mun och svalg samt diarré och kräkningar. Det har även förekommit njur-, lever- och blodskador

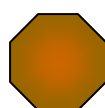
4:2 Metoder och försök

4:2:1 Kopparslaskarnas förväntade innehåll

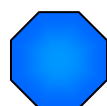
Vi har under projektet jobbat med ett stort antal mycket olika kopparslaskar, alla med delvis okänt innehåll. De så kallade kopparslaskarna på våran skola kunde innehålla de flesta tänkbara föreningar med koppar samt även en mängd andra ämnen såväl organiska som oorganiska. Kopparslaskar kan därför behöva separeras i omgångar och på många olika sätt. För att få en uppfattning om slaskens huvudsakliga innehåll kan man, då de vanligaste kopparföreningarna har lätt urskiljbara färger, se på och analysera dess färg.



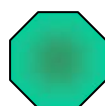
CuO



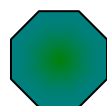
Cu₂O



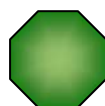
Cu²⁺-salter i H₂O lösning



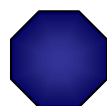
CuCl



CuCO₃



Cu(NO₃)₂



Cu(NH₃)₄²⁺-lösning



CuI

Påvisa Cu²⁺-joner eller Cu⁺-joner i en slask

Kan göras genom att man tillsätter ammoniak till en provlösning, tagen direkt från slasken. Innehåller lösningen Cu⁺-joner bildas en svart fällning
Innehåller lösningen Cu²⁺-joner färgas den mörkt blå.

Påvisa kopparklorid i en slask

Kan göras genom att man tillsätter Ag⁺-joner till en provlösning. Bildas en vit fällning (AgCl) så innehåller lösningen klor.

Påvisa kopparjodid i en slask

Kan göras genom att man tar lite av den, i de flesta fall, beigea slasken och häller upp i en bägare. Genom att tillsätta persulfatjoner (S₂O₈²⁻) kan man få jodiden att övergå till jod enligt formeln: $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ För att lätt kunna konstatera om den

nya lösningen innehåller jod, till sätter man lite stärkelse. Stärkelse ger med jod en intensivt blå-lila färg.

4:2:2 Önskade slutprodukter

Vi har kommit fram till att det bästa vore om man i största möjliga mån kunde omvandla kopparn i slaskarna till ren koppar (Cu(s)) eller Cu²⁺-joner i form av CuSO₄. Dessa två former verkar vara de som är enklast att återanvända. Även ren CuCl₂ kan utvinnas ur slaskarna och sedan återanvändas i de fall då detta blir enklare.

4:2:3 Undersökta metoder

Följande metoder har tagits fram och valts ut på teoretisk grund och är de som vi tror vara de enklaste och mest effektiva sätten att utvinna koppar ur olika föreningar.

Slasktyp 1. De svarta och svartbruna kopparslaskarna.

Dessa slaskar innehåller stora mängder kopparoxider.

Att få bort den rödbruna koppar(I)oxiden

Den röda koppar(I)oxiden reduceras så småningom till svart koppar(II)oxid enligt formeln: **CuO₂(rödbrun)+värme→CuO+O₂** För att påskynda denna reaktion värmdes vi de slaskar som förutom det svarta även hade bruna inslag.

Resultat: I många av slaskarna övergick den röda oxiden mycket riktigt till att bli svart oxid. I några kom det dock att finnas rester kvar. Men det är möjligt att dessa rester bestod av andra ämnen med samma färg.

Att få bort den svarta koppar(II)oxiden

Koppar(II)oxiden löses lätt med svavelsyra, under bildandet av hydratiserade Cu²⁺-joner enligt formeln: **CuO(svart)+2H⁺→Cu²⁺(aq)+H₂O** Vi tillsatte därför svavelsyra till alla slaskar med inslag av svart i.

Resultat: Det svarta försvann i alla fallen och vi fick lite olika typer av blåa och gröna nyanser på de nya lösningarna samt en beige.

Slasktyp 2. De blåa slaskarna

Består huvudsakligen av kopparsulfat.

Vi tog dessa slaskar och hällde upp på plastbyttor så att vätskan nådde ca 2,5 cm upp på byttans kant. Sedan placerade vi byttorna i på ett varmt ställe med bra ventilation för att låta dem kristallisera sig.

Resultat: Efter några dagar hade stora fina kopparsulfatkristaller bildats som vi plockade ur den resterande lösningen som nu, i de flesta av fallen, fått en gröngrumlig färg.

Slasktyp 3. De blågröna slaskarna

Består av blandade kopparsalter. Vår första idé var att göra om dem till blåa slaskar genom att avlägsna allt klor. Vi tillsatte därför silverniträt för att fälla ut kloreten i form av silverklorid enligt formeln: **Cl⁻(aq)+Ag⁺(aq)→AgCl(s)** Den vita fällningen som då bildades filterades bort och återvanns (se avsnittet om silver i detta arbete)

Resultat: De nya lösningarna var i de flesta fall blå och klara. Dock var de något grönare än vad en ren kopparsulfatlösning skulle varit och i ett fåtal av fallen var de helt gröna.

Sedan testade vi också en annan väg att gå. Eftersom kristallerna inte blandar sig ställde vi lösningen att kristalliseras på samma sätt som vi gjort med de blåa slaskarna för att låta kopparsulfat och kopparklorid bilda kristaller var och en för sig. Så att vi sedan skulle kunna skilja dem åt.

Resultat: Kristallerna blev mycket mindre än i försöket med nästan ren kopparsulfat och ganska svåra att skilja från varandra. Därför kan vi inte vara lika säkra på att den kopparsulfat, respektive kopparklorid vi fått är ren.

Slasktyp 4. De gröna slaskarna

Innehåller kopparklorider och kopparnitrat.

De gröna slaskarna vanligen består av både koppar(I)klorid och koppar(II)klorid blandat och det är för följande metod är bäst om allt övergått till koppar(II)oxid.

Därför tillsatte vi kloridjoner i form av natriumklorid för att få följande reaktion att ske.



Lösningen antog då en mer gulgrön färg.

Då hydroxidjoner sätts till en kopparkloridlösning bildas koppar(I)oxid enligt



Vi tillsatte därför natriumhydroxid till några av de gröna slaskarna.

Resultat: Mycket riktigt bildades en hel del rödbrun koppar(I)oxid men allt det gröna försvann inte. Vi gick därefter till att behandla dessa slaskar som slasktyp 1

En annan metod skulle kunna vara att låta även de gröna slaskarna kristallisera sig och då bilda kopparkloridkristaller. Vi gjorde därför på samma sätt med dessa som med slask typerna 2 och 3.

Resultat: Gröna kristaller bildas visserligen men även andra typer än kopparklorid så en hel del sortering krävs.

Slasktyp 5. De beiga slaskarna

Innehåller den svårlösliga kopparjodiden.

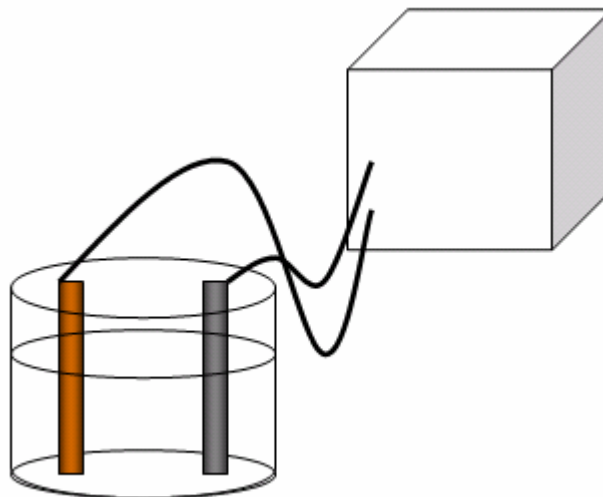
Till dessa har vi ännu inte funnit några metoder så än så länge kan vi bara rekommendera att man försöker hålla isär jod och kopparföreningar i avfallshanteringen.

Elektrolys för att utvinna koppar.

Genom att göra elektrolys på en slask, innehållande lösta kopparjoner kan man enligt formlerna $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ och $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ få koppar att bildas i ren och fast form vid katoden. Vi kopplade en kopparelektrod till katoden och en kolelektrod till anoden på en variabel spänningskälla, enligt bilden, och satte på.

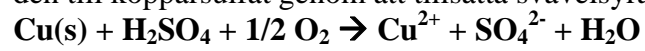
Resultat: Det rök en massa och slasken skummade sig.

Endast mycket lite koppar bildas vid kopparelektroden.



Omvandla Cu (s) till Cu²⁺

När kopparn efter till exempel en elektrolys sitter fast på en elektrod eller befinner sig som ren metall i kornform kan den vara svår att återanvända. Då kan man lätt göra om den till kopparsulfat genom att tillsätta svavelsyra.



Vi tog den lilla koppar som bildats vid elektrolysen och la i en bägare samt tillsatte svavelsyra.

Resultat: Kopparn löstes upp och lösningen blev svagt blåfärgad. CuSO₄ har bildats

5. Krom (Cr)

5:1 Bakgrund

Krom upptäcktes år 1797 av kemisten Vaquelin och fick sitt namn av det grekiska ordet för färg; *chrōma*, p.g.a. dess föreningars ofta mycket vackra och klara färger. Krom är en tungmetall som tillhör övergångselementen. I periodiska systemet har den givits namn åt grupp nummer 6 där även molybden och volfram ingår. Dess kemiska beteckning är Cr och den vanligast förekommande isotopen har en atomvikt på 52.0 u. Samtliga tre metaller i gruppen har höga smältpunkter. Kroms är dock lägst, 1903°C, till följd av dess jämförelsevis ringa atommassa.

Eftersom krom är en övergångsmetall förekommer den i flera olika oxidationsstadiet, vilka sträcker sig från -II till +VI. Det är dock endast formerna 0, +II, +III, +VI och ibland även +IV som förekommer naturligt. De övriga bildas endast som intermediärer vid reaktioner och har ej kunnat isoleras. Av de naturligt förekommande är det krom (III) som är stabilast, men inte heller den rena metallen är särskilt reaktiv. Den leder också värme och elektricitet jämförelsevis dåligt. Normalpotentialen för reaktionen $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr (s)}$ är $-0,74^7$ V vilket gör att ämnet står mellan zink och svavel i den elektrokemiska spänningsserien.

Ämnets egenskaper är till mycket stor grad beroende på vilket oxidationsstadium det befinner sig i, i den aktuella reaktionen. Då det sexvärda kromet är mer instabilt än det trevärda verkar alla föreningar med krom(VI) starkt oxiderande. Det trevärda kromet är till atomstorlek väldigt likt aluminiums jon med samma oxidationstal. Därför beter det sig också mycket likvärdigt i en mängd reaktioner. Liksom aluminium har krom lätt för att bilda komplex i vattenlösningar, t.ex. med ammoniak- eller vattenmolekyler. Även den rena metallen delar vissa egenskaper med aluminium. Ett exempel på det är att den lätt passiviserar, vilket innebär att den vid kontakt med syre (och vissa andra syrehaltiga oxidationsmedel) bildar ett oxidskikt som motverkar fortsatt korrosion. Hos krom är denna förmåga särskilt betydande, oxiden som bildas är Cr_2O_3 , vilken är mycket svårflyktig.

5:1:1 För arbetet viktiga föreningar

Krom(III)föreningar: man kan finna stora likheter mellan krom(III)föreningarna och motsvarande ämnen innehållande trevärt aluminium. Två av dessa egenskaper som är viktiga i arbetet är förmågan att bilda komplex samt reaktionen i basiska lösningar.

Krom(III)hydroxid, $\text{Cr}(\text{OH})_3$: Blekt grågrön fällning som bildas i en lösning innehållande Cr^{3+} -joner vid tillsats av en bas. Fällningen löses lätt då pH stiger över 8.5, (Hägg 1963) varför man ofta använder sig av en måttligt stark bas för att lösningsminimum⁸ inte skall överskridas. Används ammoniak som bas, bildar en del av kromjonerna kromaminer med ammoniakmolekylerna då dessa finns i överskott. Kromaminer har rosa färg och syns därför i lösningen. Används istället en alkalihydroxid, t.ex. natriumhydroxid eller kaliumhydroxid och pH går över lösningsminimum bildas en sammansatt jon vid namn tetrahydrooxkromat, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Torkas fällningen åldras den och den blir även mer svårlös.

Krom(III)oxid, Cr_2O_3 : En jämförelsevis stabil förening (jämför Al_2O_3 som är dess analog) med hög smältpunkt och mycket god motståndskraft gentemot de flesta ämnen. Krom(III)oxid är den oxid som står för passivering av metallen och känns

⁷ Vid 25 °C.

⁸ Det lägsta pH-värde då fällningen löses.

lätt igen på sin klargröna färg. Bildas vid uppvärmning av krom(III)hydroxid och går inte att lösa i varken syror eller baser. (NE, 1998)

Krom(III)sulfater, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$: Finns i många olika former med skiftade vattenhalt, vilket ger dem något varierande egenskaper. Det mest påtagliga är deras färg, kristallernas form och löslighet i vatten.⁹ Då antalet kristallvattenmolekyler är 18, 9 och 3 per jonenhet har kristallerna mer eller mindre mörklila färg liksom dess lösningar. Får de stå ett tag eller värms upp övergår dock de dock till gröntonade. Krom(III)sulfat med tre kristallvatten har grön färg även i fast form. Vattenfria föreningar finns både blekt orangefärgade, gröna och lila och är i allmänhet svårslösliga eller olösliga i vatten. Löses krom(III)hydroxid i svavelsyra bildas ett kromsalt med formeln $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, krom(III)sulfatoktadekahydrat, vilket kan fällas ut med hjälp av alkohol till kristaller. Till följd av Cr^{3+} -jonernas förmåga att bilda komplex är alla lösningar av krom(III)sulfater sura, då de binder vattenmolekyler till sig enligt formeln $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Jonen, som är en typ av akvajon, hydrolyseras, vilket innebär att en vätejon avspjälkas och fungerar på så sätt som syra. Detta har dock mindre betydelse i våra undersökningar då kromjonerna från början befinner sig i lösning med överskott på svavelsyra.

Krom(VI)föreningar: Samtliga föreningar som innehåller krom med oxidationstalet +VI är starkt oxiderande, vilket som sagts tidigare beror på skillnaden i stabilitet mellan oxidationsstadierna. Löses krom(VI)oxid, CrO_3 i vatten bildas joner som har det rationella namnet tetraoxokromatjoner, CrO_4^{2-} , vanligen förkortat till kromatjoner. Dessa ingår i ett flertal jämvikter, varav den viktigaste för oss är den med dikromatjonerna, $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$:



Av formeln kan man utläsa att ju surare lösning kromatjonerna befinner sig i, desto högre andel övergår till dikromatjoner, något som utnyttjas vid framställningen av krom ur kromit¹⁰. Vid mycket starka lösningar kan även polykromatjoner bildas, d.v.s. kromater med fler sammankopplade kromatomer. Kromatlösningar är alltid färgade, intensiteten beror på lösningens koncentration. Joner med en kromatom som kärna är gulfärgade medan dikromaterna är röda eller orangefärgade.

I fast form finns kromater som alkalialter, främst med kalium och natrium och de har ur lösningssynpunkt mycket gemensamt med motsvarande sulfater. Vid reduktion, som sker spontant med många ämnen, av krom(VI)föreningar bildas så gott som alltid föreningar med trevärt krom. Kromater kan framställas genom upphettning av ett krom(III)sulfat eller krom(III)oxid tillsammans med ett karbonat samt ett oxidationsmedel, t.ex. nitratjoner.

5:1:2 Framställning och användning

Framställningen av krom kan gå till på olika sätt beroende på vad den ska användas till. Gemensam är dock utgångsföreningen kromit, FeCr_2O_4 , även kallad kromjärn. En vanlig metod (NE, 1998) där slutprodukten är 99.5%-ig ren krom utförs i två steg med dikromatjoner och kromoxid som mellanprodukter. Även elektrolys används då kravet på renhet är högre.

Krom är en metall med stort användningsområde inom industrin. Tack vare dess korrosionsbeständighet även vid höga temperaturer och förmåga att öka hårdheten hos andra metaller är den ett mycket tacksamt legeringselement i olika sammanhang. Med

⁹ Krom(III)sulfat med 18 kristallvattens löslighet är 120 g/100 cm³ vid 20°C.

¹⁰ Se *Framställning och användning*

sin låga konduktivitet och värmeledningsförmåga är krom ett effektivt verktyg för att minska slitage i mekaniska konstruktioner. Hela 75 % av de 3,7 miljoner ton krom och ferrokrom¹¹ som produceras varje år¹² används i legeringar. (NE, 1998) Mest känt är med all säkerhet det rostfria stålet som innehåller minst 13 % krom, men det används bl.a. även som utfyllnad i ädlare metaller som guld och platina samt i s.k. superlegeringar med specifika motståndsegenskaper.

Många kromföreningar är viktiga färgämnen som används kommersiellt vid exempelvis färgning av textilier och glas. Bland dem kan nämnas kromgrönt (Cr_2O_3), kromgult (PbCrO_4), och kromrött (Pb_2OCrO_4). Man börjar dock mer och mer gå ifrån dessa färgpigment då de är miljöfarliga¹³. Andra användningsråden är s.k. kromgarvning¹⁴, rötbehandling av trä (impregnering) samt radioaktiv märkning av biologiskt material.

Inom skolans värld har krom och dess föreningar många viktiga funktioner. Störst användningsområdena har utan tvekan kromat- och dikromatjonerna och deras salter. Eftersom de är mycket effektiva oxidationsmedel används de bl.a. vid organiska synteser som vid oxidation av en sekundär alkohol till en keton. De är också populära som oxidationsmedel vid kvantitativa analyslaborationer som redoxtitreringar samt som reagens vid utfällningsreaktioner för att förstärka färgomslaget vid ekvivalenspunkten.

5:1:3 Miljöpåverkan

Krom och dess föreningar är relativt vanliga ämnen i jordskorpan och finns utspridd med en genomsnittlig halt på ca 125 mg/kg. (Internet 5) Vanligast är den förening som kallas kromit, men även andra former förekommer, också sådana med sexvärt krom. I vilket oxidationsstadium ämnet förekommer beror mycket på lokala förhållanden som t.ex. pH, markens sammansättning och förmåga till reduktion/oxidation.

Vad som gör krom problematiskt är att det ofta är starkt bundet i sina föreningar, som i sin tur har låg löslighet i vatten vid neutralt pH. Kromet bildar ofta även nästintill orörliga komplex med biologiskt material som är mycket stabila. Därför är förflyttningen av krom i naturen liten under normala förhållanden. I vissa jordtyper kan oxidation respektive reduktion förekomma och på så sätt bilda lösliga ämnen, de kan också spridas som stoftpartiklar vi t.ex. skogsbränder. Den huvudsakliga förflyttningen av kromföreningar står istället människan för genom framställning, användning och utsläpp. Detta gör att halterna i mark och vatten lätt blir förhöjda.

Det är när koncentrationen av kromhaltiga ämnen i ett område stiger över den naturliga nivån som effekterna av föreningarna visar sig. I för höga halter är krom giftigt för i stort sett alla former av liv. Vanligen bioackumuleras, d.v.s. ansamlas inte krom i organismers vävnader, men då koncentrationen höjs finns det tecken som tyder på att detta sker. (Johansson, Zimerson) Det medför att halten krom längst upp i näringskedjan kan vara kraftigt förhöjda i förorenade områden. För det biologiska livet är kromet i dess sexvärda form mest förödande p.g.a. dess oxidationsegenskaper samt förmågan att fälla ut proteiner. Det är främst vattenlevande varelser som drabbas av sådana föreningar då de flesta är lösliga i vatten. Hos fiskar har man sett att

¹¹ Blandning av järn och krom som framställs genom direkt reduktion av kromit. Har en kromhalt på mellan 45 och 95%.

¹² Uppgiften är från slutet av 1980-talet.

¹³ Se *Miljöpåverkan*

¹⁴ Behandling av läder med kromatjoner som resulterar i att proteinmolekylerna binds starkare till varandra.

förhöjda halter av sexvärt krom ger betydande skador på en mängd kroppsfunktioner¹⁵. I Sverige klassas samtliga hos kemikalieinspektionen registrerade kromhaltiga ämnen som miljöfarliga, då förhöjda halter påvisats på många håll.

5:1:4 Hälsopåverkan

Kroms påverkan på hälsan hänger starkt samman med dess oxidationsstadium. För de flesta varmblodiga djur, inklusive människan, är ett livsnödvändigt spårämne som krävs för vissa reaktioner i matspjälkningsprocessen. Dagsbehovet är jämförelsevis lågt, 0,05 mg (NE, 1998) och täcks normalt av den mängd vi får i oss naturligt via grönsaker, frukt och spannmål.

Krom(VI)föreningarnas effekter skiljer sig radikalt från det trevärdas. Kromater och dikromater, som det nästintill alltid är frågan om, är klassade som giftiga, cancerogena samt allergiframkallande. De cancerframkallande egenskaperna har endast kunnat bevisas då exponeringen skett via inhalation i form av t.ex. rök och dammpartiklar (Internet 5) men det finns tecken som tyder på att även annan typ av exponering har liknande effekter. De akuta symtomen vid kromförgiftning via luftvägarna är astmaliknande besvär som hosta, bröstsmärtor och andningssvårigheter, finns krom(VI)föreningar i luften drabbas också ofta ögonen av inflammatoriska reaktioner och frätskador.

Vid upprepad exponering finns förutom ökad risk för cancer i luftvägarna, även ökad risk för kronisk luftrörskatarr, bronkit. Dessutom kan föreningarna, via lungorna, ta sig ut i blodbanan och påverka kroppens alla funktioner. Störst skada vid en allmän förgiftning tar lever och njurar, men även effekterna på mag-tarmkanalen är allvarliga då intaget skett oralt.

De i vatten lösliga kromföreningarna orsakar också ofta allergier. Återigen är det de sexvärda föreningarna som har värst konsekvenser, men även vissa lösliga krom(III)salter orsakar liknande symptom. Krom som legeringselement är relativt harmlöst då det är mycket starkt bundet och ofta även skyddas av det passiviserande oxidskiktet. Det kan dock frigöras vid bearbetning av legeringar varvid det orsakar bl.a. eksem och retning i luftvägarna.

5:2 Metoder och försök

5:2:1 Kromslaskarnas förväntade innehåll

Den första förutsättningen för att kunna påbörja arbetet med att finna en lämplig återvinningsmetod för avfallet var att ta reda på vilka kromföreningar som restprodukterna bestod av, då dessa har vitt skilda egenskaper. En stor fördel med kromföreningar och joner är att de alla är mer eller mindre starkt färgade vilket väsentligt underlättade den kvalitativa analysen. Ett flertal olika avfallsbehållare fanns tillgängliga med i huvudsak två typer av innehåll, typ 1 och typ 2, vars innehåll redovisas nedan. Den största skillnaden mellan de båda typerna, vilket påverkade hur de kunde behandlas, var att typ II hade känt innehåll medan typ I var äldre och med okänt, troligen förorenat kromavfall.

Slasktyp I: Mörkt blå lösning, i vissa fall kristalliserad till mörkt blålila kristaller med oktaedrisk form. Exakt innehåll är omöjligt att bestämma då avfallet kommer från alla laborationer där krom ingått i någon form. Vissa slutsatser om beståndsdelarna kan

¹⁵ Detta har visats experimentellt. Exempel på skador som påvisats är jonblansrubbingar samt skador på inre organ och gälar. (NE, 1998)

dock dras. Mycket av avfallet kommer från oxidationer och redoxtitreringar där kromat- eller dikromatjoner reducerats till krom(III)joner. Dessutom har avfallsbehållarna fått stå i kontakt med luft under en längre tid, vilket innebär en naturlig reduktion av de reaktiva krom(VI)föreningarna. Kromet kan därför antas uteslutande befinna sig i sin trevärda form.

Eftersom många försök där krom(VI)föreningar ingår måste utföras i sur lösning, ofta med svavelsyra, är det rimligt att anta att sulfatjoner även är närvarande. En logisk slutsats av detta är att kristallerna är någon form av krom(III)sulfat, vilket stämmer väl med deras färg och form. Den vätska som fortfarande finns kvar i avfallsbehållarna är med största säkerhet vatten att döma av lukten. Men eftersom dikromatjoner används vid oxidation av en sekundär alkohol är det inte omöjligt att vissa organiska föreningar också förekommer. Det troliga är dock att dessa avdunstat då det handlar om lättflyktiga ämnen. Viktigt att ha i åtanke är att andra metalljoner med största sannolikhet också finns i avfallet p.g.a. vissa laborationers utformning där det är omöjligt att skilja dem åt innan de hamnar i avfallsbehållaren. Dessutom händer det inte sällan att elever och lärare felplacerar avfall som egentligen hör hemma i annan behållare.

Slasktyp II: Gul lösning med blandad vit och röd fällning i botten. Kommer från en laboration där kloridjoner fälls ut med silvernitratt, AgNO_3 , kromatjoner används som indikator och börjar vid ekvivalenspunkten bilda silverkromat. Eftersom ursprunget är känt går det i detta fall att bestämma exakt innehåll. Fällningen är en blandning av silverklorid och silverkromat. Då ingen redoxreaktion sker vid laborationen är kromatjonerna kvar i sitt ursprungliga tillstånd. Överlösningen kan anses vara ren kromatlösning eftersom fällningen består av mycket svårlösliga salter.

5:2:2 Önskade slutprodukter

Krom används inom skolan nästan uteslutande i kromat- och dikromatlösning. Därför var framställningen av detta ett självklart mål för en återvinningsmetod då ordet återanvändning här verkligen används i sin rätta betydelse. Dock är det så att denna återanvändning inte är utan komplikationer eftersom både kromat- och dikromatföreningar kraftigt påverkar miljö och hälsa. Därför ville vi förutom kromat- och dikromatjoner även ge andra förslag på lämpliga slutprodukter. Huvudsyftet med dessa skulle inte vara direkt återanvändning som i föregående fall, utan istället att de lättare kunde förvaras för senare återvinning eller deponering utanför skolan, med så små risker för miljö och hälsa som möjligt. Följande tre förslag är mot bakgrund av ovanstående alla tänkbara slutprodukter som skulle fungera väl ur olika synvinklar.

Krom(III)oxid, Cr_2O_3 : Mycket stabil förening som är relativt ofarlig ur miljö- och hälsosynpunkt. Används sällan i undervisningen men är lätt att förvara och skulle tänkas vara intressant för företag att återvinna då det är ett mellansteg i utvinningen av metalliskt krom. Någon återvinning är det inte tal om i verklig bemärkelse här, snarare en säker förvaring för att kunna tas hand om i framtiden då bättre metoder utvecklats.

Metalliskt krom, Cr (s): Den form av krom som har minst hälso- och miljöpåverkan men samtidigt högst kommersiellt värde. Inte så intressant ur undervisningssynpunkt men då det är mycket vanligt förekommande inom industrin skulle återvinning ändå vara möjlig.

Kromatlösning, CrO_4^{2-} (aq): Ofta använt inom undervisningen i lösning som indikator vid olika typer av reaktioner. En metod med detta som slutprodukt skulle

skapa ett kretslopp för avfallet då restprodukterna återskapas till sin ursprungliga form och kan användas igen. Giftigt ämne.

Natruindikromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Ofta använt inom undervisningen som oxidationsmedel, främst vid organiska synteser. En metod med detta som slutprodukt skulle skapa ett kretslopp för avfallet då restprodukterna återskapas till sin ursprungliga form och kan användas igen. Giftigt ämne.

5:2:3 Undersökta metoder

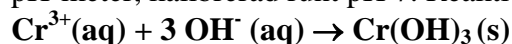
Inom industrin återvinns kromavfall i den form som har varit aktuellt i vårt arbete i mycket liten skala och då endast när det består av rena lösningar med hög koncentration.¹⁶ Detta beror på att de metoder som finns tillgängliga inte är tillräckligt ekonomiskt lönsamma och därför är det inte en attraktiv verksamhet för företag. Dock finns det väl utarbetade metoder för hantering och återvinning av avfall av just den här typen, så i teorin skulle det vara möjligt att ta till vara i princip allt avfall. De allra flesta metoderna har varit oanvändbara för vårt arbete eftersom de kräver utrustning och ibland även kvantiteter som inte finns att tillgå i skolmiljö. Det allra vanligaste tillvägagångssättet, som visserligen inte är någon återvinningsmetod, är dock något som går att genomföra även i skollaboratorium, nämligen utfällning med hydroxidjoner till krom(III)hydroxid och sedan sedimentering eller filtrering.

Till följd av att många metoder varit komplicerade har vi fått söka oss till andra källor för att hitta lämpliga tillvägagångssätt att testa. Följande metoder valdes på teoretisk nivå ut för att undersökas praktiskt. Försökens utformning och resultat redovisas nedan.

Metoder för typ I

Försök 1: Framställning av krom(III)oxid

En mättad lösning av krom(III)sulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ späddes med avjonat vatten till dubbel volym. Ammoniaklösning (25%) sattes sedan till provlösningen tills en blekt grågrön fällning bildades och pH var strax över 8. pH kontrollerades med en pH-meter, kalibrerad runt pH 7. Reaktionen kan beskrivas med formeln:



Lösningen med fällning fördes över i ett mätglas för att sedimentera. När fällningen sjunkit till botten tömdes överlösningen av och fällningen överfördes till en degel¹⁷ för att torka något innan den glödgrades med en bunsenbrännare till färgomslag. Formel för reaktionen:



Resultat: Samtliga steg fram till glödningen fungerade utmärkt men när fällningen värmdes blev den i några fall inte grön som krom(III)oxid normalt är utan fick istället en brunrå ton. Troligen berodde detta på föroreningar i slasken. Då de flesta metalljoner bildar oxider eller hydroxider vill tillsats av en bas till en lösning av jonerna är det svårt att separera de olika metallerna genom denna metod.¹⁸ Dock kan

¹⁶ Dock sker återvinning på ett sätt genom att kromlösningarna som finns i de bassänger som används vid förkromning odyl. används flera gånger tills föroreningarna blir för stora och reaktionen inte längre sker effektivt. (Bergman, 2003-03-18)

¹⁷ Genom att låta fällningen torka direkt i degeln undveks mellansteget att först föra över den i en kristallisationsskål och sedan skrapa ur den torkade fällningen till degeln.

¹⁸ En variant av denna metod, som dock ej är undersökt än, är att utnyttja de olika ämnernas löslighetsminimum med avseende på pH för att separera dem. Man skulle då kunna fälla ut andra icke önskvärda metaller först vid ett högre pH, då krom(III)hydroxiden är upplöst och avlägsna dessa innan

halten andra föroreningar såsom salter, t.ex. sulfater minskas genom att fällningen sköljs med avjonat vatten och sedan åter får sedimentera.

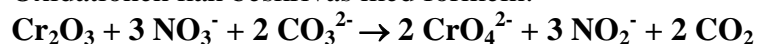
Försök 2¹⁹: Framställning av metalliskt krom genom elektrolys

Elektrolys utfördes på en något utspädd lösning av kristallerna från slask typ 1. Som motlösning användes kaliumsulfatlösning (K_2SO_4) med koncentrationen $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Anoden som användes var av kol (C (s)) och katoden bestod av bly (Pb (s)), dessa kopplades till en spänningskub med volt- och amperemeter samt variabel spänning. Mellan lösningarna lades en saltbrygga bestående av filterpapper indränkt i kaliumsulfatlösning. Spänningen varierades mellan 5 och 30 volt och uppställningen fick sedan stå i tre timmar med 20 volts spänning.

Resultat: En mycket liten ström noterades på amperemetern under de tre timmar som försöket pågick. Efter avslutat försök fanns en tunn beläggning av kopparfärgad metall på kolanoden. Kromlösningens färg hade varken förändrats eller försvagats nämnvärt, dock hade kunde man se att lösningen vandrat i saltbryggan. Metallbeläggningen på anoden kan inte anses vara krom, då dess färg skiljde sig så mycket från metallens normala färg. Troligen bestod den av koppar som funnits i slasken och konkurrerat ut kromet eftersom det är mycket mer lättreducerat.

Försök 3: Framställning av kromatlösning

Försöken utfördes i två former; i en användes krom(III)oxid som utgångsämne, i den andra användes krom(III)sulfatkristaller från slask typ I. Tillvägagångssättet var det samma för båda formerna. Utgångsämnet värmdes över bunsenbrännare i en degel tillsammans med kaliumnitrat, KNO_3 , och natriumkarbonat, Na_2CO_3 , till färgomslag. Oxidationen kan beskrivas med formeln:



Efteravsvälning sköljdes det fasta ämnet ner i en e-kolv med avjonat vatten och löstes upp innan det överfördes till ett mätglas för sedimentering. Då den bruna fällningen som bildats vid oxidationen sjunkit till botten tömdes överlösningen av i ett kristallisationskärl. Fällningen lakades sedan ur ytterligare två eller tre gånger med avjonat vatten tills överlösningen var färglös.

Resultat: En till synes ren kromatlösning erhöles med båda utgångsämnen, men krävde i ett par fall förutom sedimentering även filtrering för att skiljas från det bruna ämne som bildats vid oxidationen. Någon kvalitativ analys av detta har ännu inte kunnat genomföras, men troligt är att det är någon form av metalloxid, antagligen järn eller mangan då dessa förekommer tillsammans med krom i vissa laborationer²⁰. För att kromatlösningen ska kunna återanvändas är det viktigt att den är så ren som möjligt. Därför är det viktigt att avlägsna alla eventuella bildade biprodukter, varför den färdiga lösningen med fördel kan filtreras. Mängden alkalisulfat, som exempelvis natriumsulfat, Na_2SO_4 , är stor i lösningen vilket visade sig vid kristallisation. Detta bör inte vara något hinder för återanvändning, men om koncentrationen av dessa ämnen blir för hög kan det medföra att kromatjonhalten sänks eftersom lösligheten

man genomför metoden som den är beskriven. Halten andra icke önskvärda metaller i lösningen skulle då kunna minskas.

¹⁹ Metoden är mycket begränsat undersökt, varför resultatet inte är att betrakta som ett allmängiltigt resultat för metoden.

²⁰ Ett exempel på en sådan laboration är bestämning av järnhalt i rakblad, då kromhaltig metall löses i svavelsyra och sedan titreras med permanganatjoner. I lösningen som bildas som restprodukt finns både Cr^{3+} , Mn^{2+} och Fe^{3+} .

minskas. Därför är det önskvärt att dessa i största möjliga mån avlägsnas, någon lämplig metod för detta är dock ej funnen än. Kommer senare!

Försök 4: Framställning av natriumdikromat

Koncentrerad svavelsyra sattes till indunstad kromatlösning till färgomslag från försök 1 och ställdes sedan att kristallisera.

Resultat: Normalt skall kromatlösning bli orange då syra tillsätts, detta var också fallet i våra försök. Problem uppstod dock när lösningen skulle kristallisera. I alla försök där små korn av den bruna fällningen fanns kvar i den indunstade lösningen blev den grön efter ett par timmar och det som kristalliserade var kraftigt förorenat av alkalisulfat. Att lösningen blev grön kan förklaras om man antar att den bruna fällningen från försök 3 består av någon form av metalloxid som löses upp av den koncentrerade svavelsyran. De fria metalljonerna reducerar sedan kromatjonerna till Cr^{3+} , som ger den gröna färgen. Problemet skulle kanske till viss del kunna undvikas genom noggrannare filtrering av kromatlösningen, dock är det inte säkert att det endast är den upplösta fällningen som bidrar till reduktionen. Detta problem står kvar att lösa.

Metoder för typ II

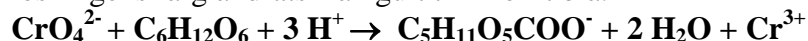
Försök 5: Framställning av kromatlösning

Lösningen filtrerades genom ett filterpapper och hälldes i en plastbehållare för att indunsta/kristallisera. Så mycket som möjligt av fällningen behölls i bägaren för att inte fastna i filterpappret, då det lättare kan tas om hand senare.

Resultat: En till synes mycket ren lösning, dock med okänd koncentration, av alkalikromat erhöles efter filtreringen. Men efter ett par dagar i plastbehållaren upptäcktes partiklar i lösningen som troligen var denaturerade proteiner från plastbehållarens insida. Lösningen filtrerades ytterligare en gång och hälldes sedan på i ny behållare. Efter en vecka hade lösningen inte kristalliserats, men koncentrationen var märkbart högre. Slutprodukten uppnådd med gott resultat.

Försök 6: Tillverkning av krom(III)oxid

Lösningen filtrerades som i föregående försök. Sedan tillsattes glukos som reduktionsmedel för att reducera kromatjonerna och blandningen värmdes tills lösningens färg ändrats från gult till mörkt blå.



De bildade kromjonerna fälldes ut med ammoniaklösning på samma sätt som i försök 1 och den bildade fällningen glödgades till krom(III)oxid.

Resultat: Mycket likvärdigt resultat som för försök 1. Dock kan den bildade krom(III)oxiden här antas vara renare eftersom utgångslösningen innehöll färre föroreningar

6. Silver (Ag)

6:1 Bakgrund

Silvermetall har en mycket god reflekterande förmåga, bäst bland metallerna. Silvermetall är därför vitaktigt silvverglänsande. I finfördelat tillstånd ser metallen däremot svart ut beroende diffus reflektion.²¹ Silver är även en mycket god ledare för elektricitet och värme, bäst respektive näst bäst bland metallerna. För att silver skall smälta krävs en temperatur om 960,5°C.

Silver är den tredje ädlaste metallen, endast guld och platina är ädlare. Detta betyder att silverjoner är förhållandevis lätta att reducera, och att silvermetall är svår att oxidera.

I stabila silverföreningar har silver nästan alltid oxidationstalet 1. Silver har stor benägenhet att bilda svavelföreningar. I luft reagerar metallen med H₂S vilket leder till att metallen mörknar p g a att en svart beläggning av silversulfid bildas. Silver löses i regel inte av syror. Ett undantag är den oxiderande syran salpetersyra. Även ur silversulfid kan silverniträt framställas genom upplösning med varm, koncentrerad salpetersyra gulsvarta klumpar av fritt svavel bildas då i lösningen (Jörnland, 2003-03-16). Sulfidjonerna oxideras.

Silverjoner har en stark tendens till att bilda komplex, t ex med ammoniak eller tiosulfatjoner. Lösligheten för många salter ökar då. Dessa ämnen har i detta arbete använts:

Kloridjoner, Cl⁻. Löser silverklorid.²² Vid kloridjontillsats minskar först lösligheten för silverklorid eftersom löslighetsjämvikten förskjuts mot den fasta formen, men då en viss kloridjonkoncentration²³ passerats ökar lösligheten för saltet och kan bli upp till 100 gånger lösligheten för saltet då inga extra kloridjoner tillsatts.

Ammoniak, NH₃. Ammoniak löser silverklorid bra, silverbromid skapligt, silverjodid dåligt. Silveramminkomplex, Ag(NH₃)₂, bildas. Vid tillsats av ammoniak fälls först silveroxid ut som ett resultat av att koncentrationen hydroxidjoner i lösningen ökar, men tillsätts ytterligare ammoniak löses denna fällning. Vid upplösning m h a ammoniak bör man ha ganska hög koncentration, ca 3-5 massprocent, av ämnet i lösningen (Ernstson, 2003-03-05). Silveramminkomplex är explosiva i torrt tillstånd. Man bör därför använda skyddsglasögon då man arbetar med dessa. (Stålhandske, 13/3-03)

Tiosulfat, S₂O₃²⁻. Löser alla silverhalogenider. Komplexen blir starkare än de med ammoniak respektive kloridjoner eftersom kelatkomplex²⁴ kan bildas.

Vid upplösning m h a ammoniumtiosulfat bör koncentrationen för dessa i lösningen vara ca 50 g/dm³, d v s drygt 0,25 M.²⁵ För att undvika bildande av bör även minst 5 mg/l Na₂SO₃²⁻, d v s 4*10⁻³ M tillsättas²⁶. (Ernstsson 5/3-03) Sulfidjonerna skyddar mot oxidation av luftsyre. (Andersson m fl, 1968)

²¹ Diffus reflektion: Då ljus träffar de små silverkornen reflekteras detta i alla möjliga olika riktningar, vilket leder till att en mycket liten del av det infallande ljuset reflekteras i en sådan riktning att det når våra ögon. Motsvarande fenomen uppträder vid reflektion mot plana respektive ojämna ytor.

²² Andra halogenidjoner löser sina respektive silverhalogenider.

²³ Löslighetsminimi inträffar för silverklorid då [Cl⁻]= 5*10⁻⁵M.

²⁴ Kelatkomplex: Liganden binder med mer än en atom till centralatomen. I det aktuella fallet binds en S-atom och en O-atom till Ag⁺.

²⁵ n(S₂O₃²⁻)=n((NH₄)₂S₂O₃)=m/M=50/196,24=0,254...mol≈0,25mol

²⁶ n(SO₃²⁻)=n((Na)₂SO₃)=m/M=5*10⁻³/126,05=3,96...*10⁻⁵ mol≈4,0*10⁻⁵ mol

Cyanidjoner löser samtliga silverhalogenider och om syrgas får bubbla genom lösningen även silversulfid, men eftersom cyanidjoner är mycket giftiga har de inte använts.

Alla salter kan inte lösas med de komplexbildande ämnen som använts. Silversulfid är ett sådant exempel.

De flesta silversalter reduceras av elektromagnetisk strålning, men för detta krävs i de flesta fall strålning med kortare våglängder än synligt ljus. Silverhalogenider, med undantag av silverflourid, utgör ett undantag från detta. Reduktion av ljus sker genom att en elektron i halogenidjonen exciteras av en foton och då får så mycket energi att denna kan lämna jonen, som då blir en oladdad atom och förlorar dragningskraften till silverjoner. De elektroner som frigörs tas upp av silversulfidmolekyler²⁷, som katalyserar reduktion av silverjoner, vilka dras till de negativt laddade elektronerna. Om minst tre silveratomer faller ut på ett ställe kan man se att något har hänt. Då ett reduktionsmedel tillsätts till ett silverhalogenidsalt reduceras halogenen. Processen går fortast för halogener som förlorat en elektron till silverjoner genom inverkan av synligt ljus, men om reduktionsmedlet får verka under tillräckligt lång tid reduceras även kristaller som inte påverkats på detta sätt. (Nordblad, 1996)

Silver förekommer, till skillnad från de flesta mer oädla metaller, i metallform i ådror i berggrunden. Större delen av dennas innehåll av silver finner man emellertid i form av mineraler som till exempel hornsilver (AgCl) och framförallt argentit (Ag_2S). I 1 ton av den del av jordskorpan ur vilken brytning av silver är möjlig finner man i snitt 50-100 mg silver, dvs silverkoncentrationen är i snitt 0,05-0,1 ppm. En relativt stor mängd silver förekommer löst i havet, i vilket silverkoncentrationen ligger på ca 1 mg/l. Detta innebär att runt 1 miljard ton silver finns löst i världshaven. (NE, 1997,1998)

Silver är en värdefull metall. Historiskt sett har silver varit mycket viktigt som myntmetall, men då myntens värde efter andra världskriget på grund av inflation och stor industriell efterfrågan sjönk under råvarupriset slutade man med att använda metallen för detta ändamål. (Etris, 1997: 175) Under hösten 2000 kostade silver i snitt runt 1500 kr/kg. (SCB, 2001)

6:1:1 För arbetet viktiga föreningar

Silvernitrat, AgNO_3 Färglöst, lösligt salt (löslighet (25°C): 245 g/100g), som i lösning är frätande. Vid framställning av silverföreningar utgår man industriellt oftast från silvernitrat, ca 45 % av allt silver som utvinns åtgår till produktion av detta salt. (NE, 1997,1998)

Silverklorid, AgCl Ett färglöst, svårlösligt salt (löslighet (25°C): 0,00019 g/100g) som reduceras av de mer energirika frekvenserna av synligt ljus²⁸, alltså till exempel i en burk av genomskinligt eller blått glas men inte i ett kärl av brunt glas.

Silversulfid, Ag_2S Ett svart, i större kristaller gråglänsande, praktiskt taget olösligt salt. Vid utfällning av silverjoner som silversulfid bildas den giftiga gasen vätesulfid om man tillsätter för mycket sulfid (Eastman Kodak Company, 1999).

Silveroxid, Ag_2O Ett mörkbrunt, svårlösligt salt (löslighet (25°C): 0,0022 g/100g) som bildas i basisk lösning.

²⁷ Silversulfid finns troligen i små mängder i våra slaskar på grund av att silverjoner reagerat med vätesulfid i luften.

²⁸ Ljus av färger som ligger åt det blå hållet till i regnbågen.

Silverkromat, Ag_2CrO_4 Ett rödbrunt, svårlösligt salt. Hur detta salt reagerar på salpetersyra eller om det löses av komplexbildande ämnen vet vi inte.

6:1:2 Framställning och användning

Den största delen av det metalliska silver som en gång fanns åtkomligt i berggrunden har idag redan brutits. Genom tiderna uppskattar man att ca 900 000 ton utvunnits ur jordskorpan (Etris, 1997: 171). Större delen av det idag nyframställda silvret, ca 75%, fås som en biprodukt vid framställning av andra metaller, framförallt bly och koppar (NE, 1997,1998).

Beräkningar pekar på att endast 250 000 ton silver ligger så till i jordskorpan att vi kommer ha möjlighet att kunna utvinna det (NE, 1997,1998). Återvinning av silver är därför mycket viktig och sker idag inom t ex fotografiindustrin, där oreducerade silversalter löses ut och återvinns, och elektronikindustrin där metall smälts ner och återanvänds. År 1994 konsumerade vi människor ca 23 300 ton silver. Av detta kom ca 9500 ton från återvunnet silver (Etris, 1997: 171).

Silvers egenskaper har i årtusenden utnyttjats av människan, t ex använde man sig redan under antiken av silvers antibakteriella egenskaper²⁹ då man förvarade drycker i silverkärl med bättre hållbarhet som följd (Thompson, 1973: 80). Idag gör samma egenskaper silverföreningar användbara vid t ex antiinflammatorisk behandling av ytliga skador och vid rening av vatten i t ex swimmingpooler.

Eftersom silver är en mycket bra ledare för elektricitet används metallen mycket inom elektronikindustrin.

Vid fotografering reduceras silverhalogenider av elektromagnetisk strålning. Vid framkallning avlägsnas oreducerat salt från filmen genom upplösning med komplexbildande ämnen. Endast svarta kristaller, vilka bildats i olika hög grad i olika delar av filmen beroende på vilken intensitet av strålning som träffat dessa, blir då kvar och man har fått ett negativ. Silverhalogenider kan även få solglasögon att mörkna i starkt solljus.

Silvers reflekterande förmåga utnyttjas i t ex speglar, och flerglasfönster där ett silverskikt kan hindra en stor del av värmestrålningen från att läcka ut genom ett tvåglasfönster.

6:1:3 Miljöpåverkan

För att ett ämne skall påverka en organism så måste det vara reaktionsbenäget. Silvers påverkan på levande varelser beror av koncentrationen av fria eller lättlösliga joner i varelsernas biotoper. Landlevande djur och växter är följaktligen inte lika utsatta som sådana som lever i vatten, ett medium i vilket silverjoner i mycket högre grad kan vara rörliga än i jord. Genom luften exponeras livet vanligtvis inte för silver, eftersom eventuella silverpartiklar som släpps ut i luft snart trillar till marken.

Silver finns som spårämne³⁰ i många olika djur- och växtarter, t ex har man i levern hos boskap funnit silver i koncentrationer om 0,005-0,001%. (Thompson, 1973: 87). Höga koncentrationer av ämnet kan emellertid orsaka skada t ex på levern, som är det organ via vilket man avlägsnar silver från kroppen. Även andra skador kan uppstå, försök på fåglar och däggdjur har visat att dessa då de under en lång tid utsätts för silver kan drabbas av t ex nedsatt immunförsvar (Internet 1, 2002) och nervcellsdöd (Internet 3, 2002). Detta sker dock först vid relativt höga

²⁹ Se Miljö och hälsopåverkan

³⁰ Spårämne: ämne som finns i mycket låga koncentrationer.

koncentrationer, flera studier där djur fått dricka vatten med en silverjonhalt på 0,2mg/l har visat att dessa inte tog någon skada av detta (Internet 2, 2002). Koncentrationen i detta vatten var 1000 gånger högre än den i amerikanska undersökningar uppskattade silverjonkoncentrationen i färskvatten (Internet 1, 2002).

För vattenlevande organismer kan silver orsaka problem bl a med att ta upp syre genom att ämnet sätter sig på ytan av fiskars gälar respektive bakteriers cellväggar. Regnbågslax skadas vid koncentrationer om 0,2 –0,8 µg/l (Internet 2, 2002), medan E coli-bakterier dör av den koncentration som uppstår då metalliskt silver sätts i kontakt med vatten, ca 5ng/kg. (Etris, 1997: 174)

I naturen uppkommer, p g a silvers låga reaktivitet och de flesta silversalters svårlöslighet, sällan så höga silverjonkoncentrationer att t ex ryggradsdjur direkt påverkas av dessa, men då nedbrytarna drabbas får detta konsekvenser för hela ekosystem genom att en mindre mängd näringsämnen frigörs. Detta kan leda till lägre produktion hos växterna, vilket leder till minskad tillgång på föda för oss djur.

6:1:4 Hälsopåverkan

Människan kan ta upp silver via födan, luften samt genom huden vid kontakt med silverföreningar. Intag av silver är enligt vad man i dagens läge vet varken nyttigt, som vissa andra spårämnen som t ex järn, eller skadligt för oss.

På många områden som t ex hur silver eventuellt kan påverka fosterutvecklingen saknas studier. I fråga om ifall silver är en cancerogen eller inte har i djurförsök motstridiga resultat framkommit. I dagsläget klassas silver inte som någon cancerogen. (Internet 4, 2003)

Om en människa under lång tid utsätts för relativt höga doser av silver³¹ kan man råka ut för argyri. Argyri anses ofarligt men ger utseendemässiga effekter i form av blågrå missfärgning av organ som t ex ögon, hals eller hud beroende på att silver, som i form av det ljuskänsliga saltet AgCl lagrats i vävnaden, genom inverkan av solstrålning reduceras till metalliskt silver. Detta oxideras av kroppen till svart silversulfid, vilken gör att det berörda organet ser blågrått ut. (Internet 1, 2002).

Främst p g a risken för argyri finns ett gränsvärde för tillåten silverhalt, 0,01 mg Ag/m³. (NE, 1997,1998)

6:2 Metoder och försök

6:2:1 Silverslaskarnas förväntade innehåll

Enligt en genomgång av labhandledningar i lärarhandledningar till Gymnasiekemi 1-3 av Andersson m fl (1997) bildas silverhaltiga restprodukter vid följande typer av försök:

1. Redoxreaktion där silvernitrat reduceras av en mer oädel metall, t ex i en galvanisk cell.
Restprodukter: Ag(s), AgNO₃, joner av reduktionsmedlet. Om experimentet får ske i ett U-rör med skiljevägg får man i den ena cellen ren silvernitratlösning, i den andra cellen en silverfri lösning.
2. Titring av kloridjoner med silvernitrat.³² Kaliumkromat, K₂CrO₄, används som indikator.

³¹ ,Studier har visat att man för att få symptom på argyri orsakade av dagligt intag av silverhaltig föda måste få i sig minst 1,4 g silver fördelat över ett antal månader d v s en dos som motsvarar vad vi normalt tar upp under minst 4000 månader³¹. (Internet 1, 2002)

³² Mohrs metod

- Restprodukter: AgCl , Ag_2CrO_4 , NO_3^- , motjon till Cl^- , vanligen Na^+ .
3. Test av sockerarters reducerande förmåga med silverspegelprovet, Tollens reagens. En lösning av silvernitratt och ammoniak reduceras.
Restprodukter: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, Ag^+ , $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, OH^-
 4. Analys av okända metallprover genom tillsats av syra.
Restprodukter: AgNO_3 . Om allt silver löses även NO_3^- , H^+ .

Inga särskilda slasktyper har kunnat urskiljas bland silverslaskarna på vår skolas laboratorium. En anledning till detta är att samtliga silversalter som man enligt ovan kan vänta sig att finna i en silverslask, silverkromat undantaget, antingen är svarta, mörkbruna eller färglösa, till skillnad från salter av koppar och krom som kan ha många olika färger.

Då det varit svårt att se hur effektiva olika metoder varit då de testats på slaskar med okänt innehåll har arbetet främst inriktats på hur man i framtiden skulle kunna återvinna silver från slaskar med känt innehåll. Många experiment har därför genomförts på kända slaskar av ren silverkloridfällning respektive ren silvernitrattlösning.

6:2:2 Önskade slutprodukter

Högst på listan över önskade slutprodukter står silvernitratt, eftersom detta kan återanvändas på laboratoriet. Som alternativ skulle metalliskt silver kunna framställas.

6:2:3 Undersökta metoder

Silver i form av silvernitratt kan återvinnas antingen genom att saltet tillvaratas direkt ur en ren lösning av saltet eller genom upplösning med salpetersyra av silver i reducerad form.

Att utvinna silvernitratt ur lösning

Lösningar av rent silvernitratt kan återanvändas som de är. Ofta innehåller de en större substansmängd nitratjoner än silverjoner, men då nitratjoner i de laborationer där silvernitratt enligt 6:2:1 används endast är åskådarjoner gör detta mycket lite.

För många experiment är det viktigt att känna till silverjonkoncentrationen i en lösning. Denna kan bestämmas m h a koncentrationselement, då skillnader i elektropotentialen för redoxparet Ag^+/Ag vid olika koncentrationer av silverjoner utnyttjas. Principen är som följer:

I ett U-rör med skiljevägg hålls i ena skänkeln en silverjonlösning med känd koncentration, i den andra den lösning för vilken man vill bestämma koncentrationen av silverjoner. Två silverelektroder kopplas till en voltmeter och placeras en i vardera skänkeln. Genom att mäta spänningen kan man få reda på förhållandet mellan koncentrationen av silverjoner i de båda skänklarna genom att använda formeln för ett ämnes elektropotential. Följande förhållande gäller mellan koncentrationen av silverjoner i en referenslösning med känd koncentration och en testlösning med okänd koncentration och spänningen mellan dem³³: $U=0,059(\log ([\text{Ag}^+]_{\text{test}}/[\text{Ag}^+]_{\text{ref}}))$.

³³ En silverelektrods elektropotential beräknas enligt formeln:

$$E=0,80 -0,059*\log(a(\text{Ag}^+)/a(\text{Ag})) \quad (\text{Normalpotentialen, } E_0, \text{ för en silverelektrod är } 0,80\text{V})$$

Om silverjonernas aktivitet approximeras till deras koncentrationer, och aktiviteteten för det reducerade silveret sätts till 1 eftersom detta är i fast form kan spänningen mellan silverelektrod 1 och 2 beräknas som följer:

$$U=E_1-E_2=0,80-0,059*\log([\text{Ag}^+]_1) - (0,80-0,059*\log([\text{Ag}^+]_2))=0,059(\log([\text{Ag}^+]_2/[\text{Ag}^+]_1))$$

Substansmängden silverjoner i en silvernitratlösning kan, om substansmängd nitratjoner i lösningen är känd³⁴, bestämmas genom att man låter saltet kristalliseras och sedan väger fällningen. $m(\text{Ag}^+) = m(\text{fällning}) - m(\text{NO}_3^-)$

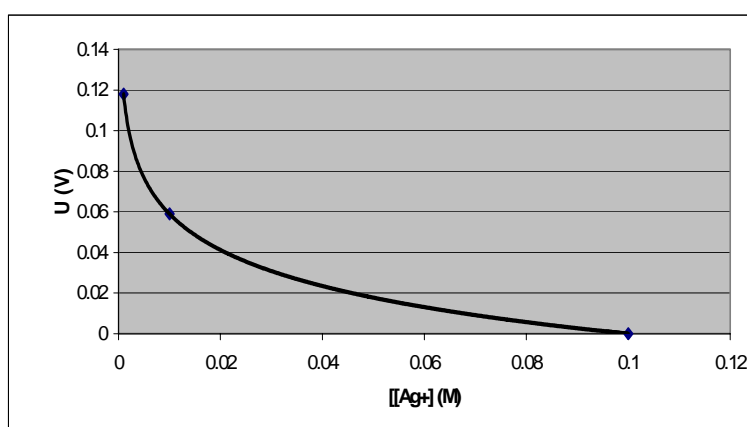


Fig 6:2:2 Diagram över hur spänningen mellan elektroder i en referenslösning med silverjonkoncentrationen 0,1M och en testlösning beror av silverjonkoncentrationen i testlösningen.

Att reducera silverjoner

Reducerat silver kan framställas antingen genom reduktion av två former av silver, silverjoner i lösning respektive fällning av ett svårösligt salt.

Att fälla ut silverjoner

En silverjonlösning som inte kan återanvändas innehåller andra ämnen, t ex joner av andra metaller som vid reduktion riskerar att reduceras före eller parallellt med silver. Då får man en mindre ren fällning. Därför har vi vid våra försök silverjoner fällts ut ur sådana lösningar som silverklorid genom tillsats av natriumklorid. Koksalt fungerar bra att använda.³⁵

Att lösa svårösliga salter

En fällning av silversalter kan i många fall lösas m h a komplexbildande ämnen³⁶. En anledning till att man vill göra detta kan vara att fällningen består av en blandning av svårösliga salter, från vilka man vill separera silverjoner för att dessa vid reduktion inte skall blandas med de svårösliga salterna, eller att man vill tillämpa en reduktionsmetod som kräver silverjoner i lösning, t ex elektrolys.

Vi har strävat efter att en behandlad lösning aldrig skall hällas ut i avloppet, eftersom man varken genom reduktion eller utfällning fullständigt kan avskilja silverjoner i en lösning. I slaskarna blir om så görs koncentrationen av komplexbildande ämnen med tiden hög, men om slaskarna innehåller joner av ämnen som vid reduktion av lösningen riskerar att falla ut, till exempel den oxiderade formen

³⁴ Eftersom nitratjoner endast är åskådarnjoner vid de flesta försök kan substansmängden nitratjoner bestämmas om man vet silvernitratets koncentration före försöket.

³⁵ Eftersom koksalt innehåller jod kommer en del av den fällning som bildas att bestå av silverjodid, som inte löses av ammoniak.

³⁶ Se Bakgrund

av reduktionsmedel, har man ingen nytta av att de komplexbildande ämnena löser fällning i slaskarna, tvärtom försvåras den utfällning av silverjoner som måste göras före reduktionen.

För att kunna dra nytta av och återanvända komplexbildande ämnen testades följande:

Försök 1: Redoxreaktion i två celler

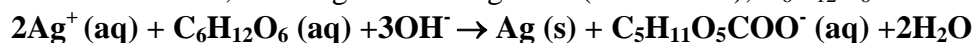
I en bägare hälldes saltlösning och i en annan en lösning som bildats vid tillsats av natriumtiosulfat och ammoniumklorid till en slaskfällning. I den förstnämnda bägaren placerades en spik som kopplades samman med en silverelektrod vilken placerades i den andra bägaren. Mellan cellerna lades en saltbrygga av filterpapper indränkt i natriumtiosulfat och ammoniumklorid.

Resultat: I bägaren med silverlösning fälldes svart pulver ut. Detta antogs bestå av silver men eftersom ingen sulfid fanns i lösningen kan fällningen också ha bestått av silversulfid. En antydning till silverutfällning på silverelektroden kunde urskiljas. På saltbryggan bildades en svart fällning, vilket tolkades som att silverjoner hade vandrat mellan cellerna. Orsaken till detta antogs vara diffusion kombinerat med att negativt laddade silvertiosulfatkomplex drogs av elektrostatiska krafter mot pluspolen, järnspiken

För att förhindra att silverjoner vandrar mellan celler kan man byta ut saltbryggan mot ett s k semipermeabelt membran. Detta måste vara sådant att det släpper igenom vissa, små, joner men inte så stora som silverjoner. Ett semipermeabelt membran av denna typ finns t ex i U-rör med skiljevägg av en typ med små porer. Då vi testade att genomföra en redoxreaktion i ett U-rör från vårt kemilab fann vi att detta hade alltför stora porer. En svart fällning bildades i den skänkel som innehöll saltlösning.

Att reducera silverjoner

Eftersom silver är en ädel metall reduceras silverjoner av även relativt svaga reduktionsmedel, ett billigt sådant är glukos (druvsocker), $C_6H_{12}O_6$.



Försök 2: Silverspegel

I en bägare blandades silvernitratt och natriumhydroxid i ekvivalenta substansmängder med ammoniak³⁷ och ett överskott av glukos. Lösningen sattes på låg värme på en brännare så att den inte skulle koka över.

Resultat: En blank utfällning av silver bildades på väggarna. En aning svart pulver på botten.³⁸

För att se om silverjoner reducerades av glukos även utan att ammoniak tillsattes genomfördes ett försök likadant som det ovan men utan tillsats av detta ämne. Då glukos blandades med silvernitratt färgades lösningen diffust grå, och då natriumhydroxid tillsattes svart av utfällning. För att ta reda på om fällningen bestod

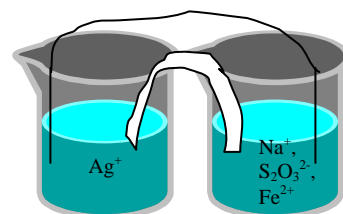


Fig 6.2.1
Försöksuppställning för redoxreaktion i två celler.

³⁷ Enligt Andersson m fl (1997) skall så mycket ammoniak tillsättas att den silveroxidfällning som bildas vid hydroxid tillsats precis löser sig.

³⁸ Anmärkningsvärt är att ingen rödbrun kvävedioxid utvecklades vid försöket, och så inte heller gjorts vid reduktion av andra nitratlösningar. På grund av nitratjonens redoxpars höga normalpotential hade detta befarats. $e^0(Ag^+/Ag) = 0,80V$, $e^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2(g) + H_2O) = 0,96V$ och $e^0(NO_3^- + 4H^+ / NO(g) + 2H_2O) = 0,81V$

Kanske har behandlade lösningar inte tillräckligt sura för att nitratets elektropotential skall nå silvers nivå.

av silveroxid droppades ammoniak på ett prov av fällning uppslammad i lösning. Inget hände, vilket tolkades som att utfällningen bestod av metalliskt silver. Reaktionen startade utan att lösningen upphettades.

För att se om en silverspegelutfällning vid upphettning skulle ske även i den ammoniakfria lösningen upphettades denna. Då lösningen började sjuda blev lösningen grå av uppslammade silverkorn som följde med bubblor av vattenånga på väg upp mot lösningens yta. Kanske är det strömmar av denna typ i kombination med att reduktion sker först vid uppvärmning som ligger bakom att silver i ammoniakalisk lösning, fälls ut som ett jämnt skikt på väggarna, och inte som vid reduktion i en icke-ammoniakalisk lösning klumpar ihop sig till svarta korn.

Försök 3, Elektrolys

Elektrolys är en industriellt viktig metod för återvinning av silver. En av orsakerna till detta är att utfällning av silver då sker i form av blankt silver på katoden.

Vid elektrolys kan ett ämne reducera ett ämne med en lägre elektrodpotential än det själv.³⁹ Något särskilt reduktionsmedel behöver inte tillsättas. Kloridjoner skulle kunna reducera silverjoner, men detta skulle innebära utveckling av klorgas. Då man löser silversalter med tiosulfationer tillsätts även sulfationer. Dessa industriellt som reduktionsmedel vid elektrolys. Vi testade denna metod:

I en bägare löstes silverklorid genom tillsats av natriumtiosulfat. Även natriumsulfit tillsattes. I lösningen placerades en kolelektrod och en silverelektrod, vilka kopplades till en voltmeter.⁴⁰ En spänning om 1,5 V lades m h a en spänningskub över kretsen.

Resultat: Då elektrolysen avbröts efter en timma hade en vägbar silverglänsande fällning⁴¹ bildats på silverelektroden. I lösningen hade även en svart fällning bildats. Vid tidigare försök med elektrolys vid högre spänning har stora flagor av svart fällning bildats på silverelektroden. Kanske har dessa fällningar bestått av silversulfid.

Silversulfid bildas vid elektrolys av en lösning innehållande tiosulfatkomplex om spänning och pH inte hålls på rätt nivå, pH skall vara ca 6 och spänningen ca 2,5 V (Sörhed, 11/3-03).

Reduktion av silverkloridfällning

Försök 4, Reduktion av silverklorid med ljus

Silverklorid, vatten och reduktionsmedlet askorbinsyra i en koncentration om ca 1g/dm³, vilket rekommenderats av Ernstsson (5/3-03), hölls i en glasburk och ställdes i fönstret.

Resultat: Efter en timma hade samtliga vita kristaller försvunnit. En svart fällning, som antogs bestå av reducerat silver, hade bildats.

Framställning av silverniträt

Försök 5: Upplösning med salpetersyra

En fällning från en silverslask som reducerats genom bestrålning sköljdes några gånger. För att lösa en röd fällning som förmodades bestå av järnoxid tillsattes saltsyra, men en tillsats av svavelsyra hade nog varit mer ändamålsenlig eftersom

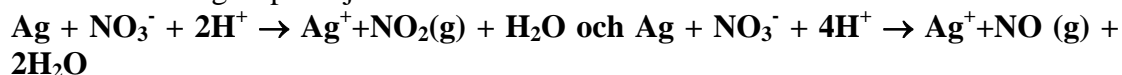
³⁹ Vid en spontan redoxreaktion reduceras ett ämne med högre elektrodpotential av ett ämne med lägre elektrodpotential.

⁴⁰ Denna visade en spänning om 0,40 V.

⁴¹ Vid vägning fann vi att elektrodens massa hade under elektrolysen ökat med 0,04 g.

även eventuell koppar i fällningen då hade löst sig⁴². Sköljvattnet hälldes i silverslasken.

Ett underskott av salpetersyra⁴³ hälldes på silverpulvret och lösningen upphettades. Eftersom vid upplösning av silver med salpetersyra den giftiga rödbruna gasen dikväveoxid och den färglösa, ofarliga gasen kväveoxid bildas utfördes reaktionen i dragskåp. Följande reaktion skedde:



Resultat: Då 5-molarig salpetersyra hälldes på fällningen och upphettades kunde inga rödbruna gaser iakttagas. Detta tolkades, eftersom det redoxpar där kvävedioxid ingår har högre elektropotential än det där kväveoxid ingår, som att ingen reaktion hade skett. Då koncentrerad salpetersyra tillsattes löstes hela fällningen, trots att mängden tillsatt salpetersyra beräknats så att denna skulle vara i underskott. Att så skedde berodde troligen på att fällningen bestod av en mängd andra ämnen än silver, vilka vid gjorda beräkningar försumrats. Man bör alltså tillsätta ett mycket stort underskott av salpetersyra.

Fällningen verkar trots upprepade sköljningar ha innehållit kloridjoner, på botten av bägaren bildades en klump vit fällning, vilken troligen bestod av silverklorid. Den mängd vit fällning som bildades var dock betydligt mindre än den mängd silverfällning som från början tillsatts till bägaren. Klumpen kunde enkelt avlägsnas och hällas i slasken för reduktion av ljus.

Fällningen verkar också ha bestått av silversulfid. I lösningen bildades en gul pulverformig fällning, vilken antogs bestå av svavel⁴⁴.

Då fällningen filtrerats bort hade kvarvarande lösning fortfarande röd färg. Vid tillsats av en droppe kaliumtiocyanatlösning kunde Fe^{3+} påvisas. Men även ett ämne som lättare oxideras än dessa måste ha funnits i lösningen, för den starkt röda färgen orsakad av järn(III)tiocyanatkomplexen försvann snabbt. Vi funderade då på att fälla ut silverjoner ur lösningen och låta denna fällning genomgå återvinningsprocessen ytterligare en gång och på så sätt uppnå en renare silvernitratlösning, men bestämde oss för att använda lösningen som den var. Eftersom silverjoner i denna lösning vid reduktion skulle reduceras före övriga joner, är lösningen användbar till ett flertal försök.

För att verifiera att lösningen innehöll lösta silverjoner tillsattes koksalt. En fällning av silverklorid bildades då.

⁴² Då en slask med okänt innehåll tidigare behandlats med salpetersyra bildades en grön lösning, vilket tydde på att fällningen innehållit koppar, som precis som silver löses av denna syra.

⁴³ För att den framställda silvernitratlösningen skall få så hög kvalitet som möjligt, t ex vara lätt att väga upp, är det viktigt att substansmängden nitratjoner och substansmängden silverjoner är ekvivalenta, och att saltet inte innehåller vätejoner. Därför bör man tillsätta salpetersyra i underskott så att all syra förbrukas.

⁴⁴ Se Bakgrund.

7. Slutdiskussion

När vi inledde arbetet med att besvara vår huvudfråga hade vi som mål att finna den bästa metoden för hur man ska ta hand om metalljonavfall från skollaboratorier. Nu när det är dags att redovisa resultatet av det hittills genomförda arbetet, står det klart att frågan inte kan ges något entydigt svar. Vad som är det bästa sättet kan ses väldigt olika beroende på vilka kriterier som framlyfts mest, något som är viktigt att ha i åtanke när resonemanget läggs fram. Det är många variabler som ska vägas mot varandra och vissa av dem måste ibland förbises för att ett svar på frågan skall vara möjligt att presentera.

Man kan med utgångspunkt från detta alltså inte säga att vi kommit fram till en metod som ur alla avseenden är den bästa. Dock har vi undersökt ett flertal olika vägar att gå då avfallet skall tas om hand och funnit att några är lite bättre än andra, att vissa fungerar medan andra inte gör det. Vi vill återigen framhålla att det inte är någon banbrytande forskning vi presenterar, tvärtom är det kemi på mycket grundläggande nivå. Däremot gör sammanhanget i vilka metoderna är tänkta att användas, resonemanget nytt. Det handlar om enkla, billiga metoder som skall kunna utföras på skollaboratorier, inga avancerade tekniker som skulle kunna vara intressanta för industrin. Men det är inte heller meningen. Meningen är att återvinnings- och kretsloppstänkandet ska kunna bli en integrerad del i undervisningen.

Det första som stod klart när arbetet inleddes var att innehållet i de s.k. slaskarna hade stor betydelse för hur metoderna skulle utformas. "Metalljonavfall" är inte ett och samma ämne som har lika egenskaper i alla sammanhang vilket är mycket viktigt att förstå för att arbetet med återvinning ska kunna underlättas i framtiden. Slaskarna måste sorteras precis som vi sorterar sopor för att återvinningen ska bli så effektiv som möjligt. Detta gäller inte bara de tre undersökta metallerna emellan, utan också för olika typer av avfall som från början kommer från samma sorts metall.

En noggrann dokumentering av vad man slänger i slaskarna är a och o för att möjliggöra en effektiv återvinningsprocess. Detta var särskilt tydligt i arbetet med kopparslaskarna, vilka var väldigt förorenade av okända ämnen. Att genomföra en kemisk reaktion är betydligt lättare om man vet vad man har att utgå ifrån än om man inte vet det. I framtiden rekommenderar vi därför följande indelning av slaskarna:

Koppar:

- Kopparoxider och kopparhydroxider
- Orena kopparsulfat
- Orena kopparklorider
- Koppar blandat med organiska ämnen
- Koppar blandat med andra metaller

Krom:

- Krom(III)sulfat
- Övrigt avfall från redoxreaktioner (krom(III)föreningar) utan andra metalljoner.
- Avfall från utfällningsreaktioner utan andra metalljoner i överlösningen.⁴⁵
- Kromjoner av alla typer blandat med andra metalljoner.

⁴⁵ Vid utfällningsreaktioner med kromatjoner bildas ofta silverkromat, då detta är svårlösligt har det dock ingen inverkan på överlösningen.

Silver:

- Silverjoner blandat med andra joner
- Silverjoner blandat med andra joner, varav inga metalljoner⁴⁶
- Silverklorid
- Silverkromat⁴⁷

Uppdelning av metallslaskarna i ett system liknade det föreslagna är något som sällan sker på skolor idag. Kanske beror det mycket på att lärare med pressade scheman försöker klämma in så mycket laborationer som möjligt på begränsad tid samt att flera olika lärare många gånger delar laborationssal och det inte finns några gemensamma rekommendationer för sortering och förvaring av restprodukterna efter laborationerna.

Vi anser att man borde lägga in slaskhanteringen som en del av undervisningen och redan efter varje lektion betona betydelsen av att skilja på olika typer av restprodukter. Man skulle då både underlätta återanvändningen av avfallet och stärka elevernas miljömedvetenhet och kretsloppstänkande.

I de fall där det är omöjligt att hålla isär de olika metallslasktyperna är det ändå av största vikt att man får en noggrann dokumentering av dess innehåll för att veta hur man sedan skall kunna separera dem på ett så enkelt sätt som möjligt. En sådan dokumentering behöver inte vara speciellt avancerad utan kan med fördel läggas upp så att någon, gärna av eleverna, efter utförd laboration skriver upp vad man denna gång tillfört slasken.

Man bör inte under några omständigheter låta gamla slaskar stå och dra år efter år tills man sedan inte har en blekaste aning om vad de innehåller. Istället bör man avsätta tid regelbundet då man tar sig an slaskarna, kanske i samband med städdagar i slutet av varje termin.

Då undersökningarna skiljt sig avsevärt metallerna emellan har vi, för tydlighets skull, valt att dela upp den del av slutdiskussionen som berör utvärderingen av försöken i tre delar, en för varje metall. Utvecklandet av arbetet i framtiden är dock något som vi anser gälla alla tre metallerna och kommer därför behandlas i en gemensam del i slutet.

7:1 Koppar

Den som precis skall börja återvinna sina kopparslaskar möts kanske av en ganska hopplös syn där slaskarna är mycket blandade och kan innehålla i stort sett vad som helst. Det är då viktigt att man inte ger upp utan i alla fall försöker utvinna så mycket koppar som möjligt. Det första steget blir att försöka gissa sig till innehållet i slaskarna. Man kan oftast dela upp dem efter färg.

- Svarta slaskar innehåller koppar(II)oxid.
- Gröna slaskar innehåller kopparklorider och kopparnitrat
- Blåa slaskar innehåller lösta Cu^{2+} -salter
- Beiga slaskar innehåller kopparjodid

⁴⁶ Om man vill använda en återvinningsmetod som kräver utfällning av silverjoner i form av silverklorid kan lösningar av denna typ hållas i samma slask som silverjonlösningar innehållande metalljoner.

⁴⁷ Slaskar av denna typ vet vi inte hur man skulle kunna behandla, utan dessa får skickas till större återvinningsanläggningar.

Den svarta koppar(II)oxiden löses mycket lätt med svavelsyra så att det bildas kopparsulfat löst i vatten. Om kopparslasken även innehåller den rödbruna koppar(I)oxiden kan man genom upphettning få den att oxideras till koppar(II)oxid. Detta är en enkel, effektiv och billig metod som man utan tvekan kan ha stor nytta av i alla skollaboratorier. Kvar får man en blå, grön eller beige kopparslask.

Blåa kopparslaskar kan man, om de är klara, helt enkelt låta stå och kristallisera sig. Då bildas rena kopparsulfatkristaller som man kan avlägsna från resten och sedan återanvända. Är slasken grumlig kan man först filtrera bort fällningarna. Dessa fällningar bör inte slängas, såvida man inte är helt säker på att man vet vad de innehåller och vet att det är ofarligt, utan lämnas till Renova eller ännu hellre separeras och återvinnas. Innehåller slasken väldigt många olika fällningar kan man låta den stå i ett mätglas eller liknande och skikta sig för att sedan behandla de olika skikten olika.

Utvinning i form av kristallisation är en mycket enkel process som dock kan kräva en del utrymme och tar lite tid. Arbetsinsatsen är minimal men metoden kräver att slasken redan är ganska ren när man börjar. Samma metod kan användas på gröna slaskar för att få kopparkloridkristaller som också går att återanvända.

En blandning av kopparsulfat och kopparklorider kan renas från klor genom tillsats av silvernitrat så att silverklorid bildas. Denna vita fällning kan sedan lätt filtreras bort och återvinnas. (se avsnittet om silver i detta arbete) Detta är dock en betydligt dyrare och krångligare metod då det dessutom bildas silvernitrat, vilket i ännu inte funnit någon bra utvinningsmetod på. Istället kan man låta lösningen kristallisera sig så att det bildas kopparkloridkristaller blandat med kopparsulfatkristaller och sedan sortera dessa. Kristallerna blandar sig nämligen aldrig. Detta är en billigare men nödvändigtvis inte enklare metod.

Teoretiskt sett borde man med lätthet kunna utvinna ren koppar (Cu(s)) ur kopparslaskarna genom elektrolys men våra försök har hittills inte lyckats. Metoden har tvärtom resulterat i bildandet av än fler okända föreningar. Detta kan anser vara på grund av den stora mängden okända ämnen i våra kopparslaskar. Däremot kan man ur en relativt ren koppar-silverlask separera koppar från silver genom elektrolys om man först avpassar spänningen så att endast silver fälls ur och sedan faller ut kopparn med en högre spänning.

Alla dessa steg kan sedan behöva upprepas tills man utvunnit all eller så mycket som möjligt av kopparn i slaskarna. En stor del av det som blir kvar kommer fortfarande att behöva lämnas till Renova men denna del kommer att ha minskat.

7:2 Krom

I arbetet har framförallt fyra huvudsakliga metoder för återvinning av slasktyp I undersökts, två där slutprodukten inneburit ett kretslopp och två där målet varit deponering eller återvinning på annan plats än i skolan. Vid en första anblick kan det tyckas som kretsloppet är den ultimata lösningen, alltså framställning av kromat/dikromatjonlösning. En mycket stor del av avfallet kan återanvändas på ett enkelt sätt. Men det faktum att slutprodukterna är kromat- och dikromatjoner gör slutsatsen mer komplex. P.g.a. dess hälso- och miljöeffekter blir kretsloppet, även om metoden är fullgod, ur dessa aspekter inte så bra ur dessa aspekter som man kunde önska.

Frågan är vilka kriterier som man bör ta störst hänsyn till. Är det hälso- och miljöaspekterna bör kromat- och dikromatföreningar i största möjliga mån tas bort helt från undervisningen och ersättas men andra reagens och oxidationsmedel med lindrigare påverkan. I så fall borde metoderna med deponering som slutmål vara det

bästa alternative eftersom de inte ger några skadliga biprodukter förutom kromföreningarna, vars effekter reduceras kraftigt.

Om man sedan tittar på de båda metoderna sinsemellan är det framställningen av krom(III)oxid som givit bäst resultat. Dock skall det påpekas att elektrolysmetoden är mycket outvecklad och endast i begynnelsestadiet. Slutsatsen dras från förförsök och kan inte anses rättvis i sammanhanget. En fungerande elektrolys där metalliskt krom kan utvinnas med rimlig energiåtgång anser vi vara den bästa metoden med deponering eller annan användning som slutmål. Detta eftersom metalliskt krom är det som har högst kommersiellt värde och minsta påverkan på hälsa och miljö. Då detta inte är möjligt är utfällning med hydroxidjoner och glödning till krom(III)oxid det näst bästa alternativet.

Tycker man däremot att kromat- och dikromatjoner ska fortsätta att användas i undervisningen är metoderna där detta framställs den självklart bästa. Vad som kan diskuteras där är vilket av utgångsämnen som ska användas, krom(III)sulfat eller krom(III)oxid. Att använda krom(III)sulfat har här en uppenbar fördel eftersom det är det som redan finns tillgängligt och man då slipper mellanstegen med utfällning och glödning. Resultatet är dessutom likvärdigt, om inte bättre med krom(III)sulfat eftersom risken är mindre för förorening då inga ämnen tillsätts. Detta förutsätter självklart att man har en förhållandevis ren slask. Är så inte fallet kan renheten ökas avsevärt med hjälp av utfällning och glödning.

Vad gäller metoderna för återvinning av slaskar typ II kan ett liknande resonemang föras med utgångspunkt i kromatanvändningen. Skillnaden här är att metoderna för deponering är något mer omständiga eftersom kromatjonerna först måste reduceras. Annars gäller samma argument. Är kromatjoner önskvärda är filtrering och indunstning att föredra, anser man att de bör undvikas är reduktion med påföljande elektrolys eller utfällning det bästa alternativet.

Personligen anser vi att användningen av kromat- och dikromatföreningar i undervisningen starkt borde övervägas. Deras kraftiga hälsopåverkan kan inte förbises till förmån för deras goda oxidations- och indikatoregenskaper. De bör i störst möjliga mån ersättas med alternativa oxideringsmedel och indikatorer och i de fall då de används bör avfallet samlas upp i väl märkta behållare för omhändertagande så snart som möjligt efter användandet.

Problemet är dock att det i dagsläget finns mycket få fullgoda alternativ till kromat- och dikromatjonerna. De fungerar i många olika sammanhang och i flera reaktioner av samma slag, d.v.s. de är generella. Dessutom är de billiga och lätthanterliga. Vi har tittat på lämpliga ersättningsmetoder för den med dikromatjoner vid oxidationen av en sekundär alkohol till keton och funnit att de flesta kräver att skadliga ämnen används i reaktionen eller bildas som biprodukt.

Den enda lämpliga metoden vi hittat som kan möta skolans krav på enkelhet i hantering, låga kostnader och minskade risker är den där natriumhypoklorit, NaOCl som bl.a. fungerar som aktiv ingrediens i Klorin, används som oxidationsmedel. Visserligen bildas som biprodukt klorgas, men mängden är försvinnande liten och påverkan på hälsa och miljö reduceras avsevärt.

7:3 Silver

Så långt det är möjligt bör silvernitratlösning återanvändas. Lösningen kan sedan användas för experiment där det inte är viktigt att känna till den exakta silverjonkoncentrationen i lösningen, eller där små mängder föroreningar inte spelar någon roll.

Skall silver eller silvernitrat framställas av det silver som inte direkt kan återanvändas? Att framställa silvernitrat är helt klart den mest kretsloppsmässiga metoden, då saltet kan återanvändas på plats i laboratoriet, men då kvävedioxid utvecklas kan metodens miljömässighet ifrågasättas. Visserligen bildas kvävedioxid även då silvernitrat framställs industriellt, men detta sker i anläggningar där man har möjlighet att katalysera en reaktion där kväveoxider sönderdelas till kvävgas och syrgas. Vi har valt att framställa silvernitrat, men detta val var långtifrån självklart.

Om man vill framställa metalliskt silver, är elektrolys en bra metod.

Om man vill framställa silvernitrat rekommenderar vi att en mindre energi- och kemikaliekrävande metod används.

Därmed är det inte viktigt att de ämnen som ger den allra mest fullständiga reduktionen/utfällningen används, utan andra aspekter kan bestämma valet av dessa ämnen.

I arbetet har olika reduktionsmedel testats. Vid val av vilket som slutligen skall användas har, eftersom reduktionsmedlets styrka inte ansetts så viktig⁴⁸, energiaspekten spelat en viktig roll. Vid produktion av metalliska reduktionsmedel krävs elenergi. Organiska reduktionsmedel, som glukos och askorbinsyra, kan däremot betraktas som förnyelsebara energikällor. Solenergi som utnyttjas direkt är även detta en förnyelsebar energikälla. Att utnyttja den solenergi som faller in genom ett fönster är extra miljövänligt, eftersom denna vanligtvis inte kan tillvaratas. Detta talar för att återvinna silver enligt principen för försök 4, reduktion av silverklorid med ljus.

I problemformuleringen definierades en bra metod som en metod som är så enkel som möjligt. Ingen av de metoder för reduktion som testats, med undantag av elektrolys, har varit svår att genomföra. Reduktion av silverklorid är den metod som kräver minst tillsyn och minst kemikalietillsatser. Metoden fungerar dock inte för fällningar av icke-halogenider. En annan nackdel är att det, om vår tolkning av de experiment som gjorts är riktig, verkar vara svårt att separera kloridjonerna från fällningen.

Metoder är dock, om man utgår från en silversaltfällning, mer omständiga eftersom de kräver upplösning. Om man inte har tillgång till ett U-rör med skiljevägg av den rätta sorten går en hel del komplexbildande salter åt. Väljer man att tillämpa reduktion på silverjoner i lösning anser vi dock att detta redskap är en mycket god investering.

Då en stor del av kloridjonerna kan avlägsnas från en fällning genom sköljning av denna rekommenderar vi att silverklorid som fällts ut ur en silverjonlösning reduceras genom bestrålning. Om man önskar framställa silvernitrat bör en metod som kräver upplösning därför bara användas i undantagsfall.

Varken genom reduktion eller genom utfällning kan man fullständigt avskilja silver ur en lösning. Därför bör en lösning efter behandling inte hällas ut utan tas tillvara och blandas med nya restprodukter.

7:4 Vidareutveckling av arbetet

Som nämnts tidigare är metoderna i allra högsta grad i utvecklingsstadiet, vissa har ännu ens inte ens kunnat undersökas med annat än förförsök. Våra försök har också varit alltför få för att vi ska kunna jämföra de olika metoderna på bästa möjliga sätt. Undersökningarna har dock ändå givit en fingervisning åt vilket håll det är önskvärt att ytterligare forskning drivs. Många problem kvarstår fortfarande att lösa. Ett av

⁴⁸ En behandlad lösning har hällts tillbaka i slasken

dessa som varit centralt under hela arbetet och som gäller för alla tre metallerna är identifiering av de olika fällningar och substanser som bildats vid försöken. Eftersom slaskarna som vi arbetat med i många fall varit kraftigt förorenade av helt okända ämnen, var detta något som ställde till stora problem. Mest visade detta sig hos undersökningarna av kopparslaskarna. I framtiden skulle detta problem kunna elimineras eller i alla fall reduceras kraftigt genom att sortering av slaskarna genomfördes enligt det ovan föreslagna.

Ett annat exempel är koncentrationsbestämning av de återvunna lösningarna. Vid återvinning av kromavfall erhålls kromatlösning med okänd koncentration. För många laborationer krävs det att dessa lösningar har kända koncentrationer, därför vore det till stor fördel om denna kunde bestämmas. Kristallisering och vägning har inte kunnat användas som metod eftersom kristallerna varit förorenade av andra salter, t.ex. natriumsulfat. Hur dessa föroreningar i sin tur ska kunna minskas är i sig ett helt eget undersökningsområde, vilket ännu inte kunnat behandlas.

Metoder med elektrolys är ett annat exempel på ett område som lämnar mycket ytterligare att önska ur undersökningssynpunkt. Går vi utanför skolans värld är det endast silver och under vissa omständigheter även koppar som återvinns i någon större uträkning på detta sätt.

Återvinning av kromavfall är väldigt sällsynt mycket p.g.a. att det saknas effektiva elektrolysmetoder där kromet kan separeras från andra metaller, då stora delar av avfallet är förorenat. De redan tillgängliga ger för litet utbyte i förhållande till energitillförseln för att de ska vara intressanta för företag vilket leder till att stora delar deponeras istället för att återvinnas. Detta gäller för samtliga tre metaller, men i högre grad ju billigare metallen i fråga är att framställa. Det borde alltså finnas större intressen än skolans i att utveckla elektrolysmetoder vilket borde uppmärksammas i vårt allt mer miljö- och kretsloppsmedvetna samhälle. Målet borde vara att det skall vara lönsammare att återvinna än att nyframställa.

Skolans användning och utsläpp av metalljonavfall är mycket små om man ser till vad industrin åstadkommer. Dock finns det inom skolan något som industrin inte har: de som i framtiden kommer att bedriva forskningen och det är attityderna hos dem som kommer att vara avgörande för hur utvecklingen kommer att se ut. Vill vi ha ett samhälle där kretslopp och miljö är centrala aspekter är det dessa tankar som bör främjas hos eleverna. Får man själv vara med och ta hand om det avfall man själv skapar ger det en medvetenhet och en kunskap om varför man bör handla på ett visst sätt. I den medvetenheten är återvinning av kromjonavfall från skollaboratorier bara en liten del, men kanske en början på en större förändring.

8. Källor och litteratur

Böcker

Andersson/ Leden, *Gymnasiekemi 3 för gymnasiet*, 1968, Stockholm: Svenska Bokförlaget

Andersson, Sonesson m fl, *Lärohandledning Gymnasiekemi 1*, 1997, 1:a uppl, Stockholm: Liber AB

Andersson, Sonesson m fl, *Lärohandledning Gymnasiekemi 2*, 1997, 1:a uppl, Stockholm: Liber AB

Andersson, Sonesson m fl, *Lärohandledning Gymnasiekemi 3*, 1997, 1:a uppl, Stockholm: Liber AB

F. Etris Samuel, *Silver and silver alloys*, 1997 i Jaqueline I Kroschwitz m fl, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 22, 4:e uppl., New York: John Wiley & Sons. Inc

Hiller W / Zybill C E, *Chapre 2: Silver and its Compounds*, 1999 i Red. W A Hermann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 5, New York: Georg Thieme Verlag Stuttgart

Hägg Gunnar, *Allmän och oorganisk kemi*, 1963, 5:e uppl, Stockholm: Almqvist & Wiksells samt den, av Nils-Gösta Vannerberg nyreviderade upplagan, 1989, Uppsala : Almqvist & Wiksells

Johansson Henry, Erik Zimerson, *Tox-info*, band II

L Mackenzie Miall. D W A Sharp, *Lexikon i kemi*,

Nationalencyklopedien, 1997-1998, Höganäs: Bokförlaget Bra Böcker AB

Thompson NR, *Silver*, 1973 i Trotman-Dickenson m fl, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol 3, 1:a uppl., Oxford: Pergamon Press Ltd

Skrifter

Jönsson Fredrik (Sigrid Rudebecks Gymnasium), 1995, **Sammanställning inför uttagningen till Kemiolympiaden**

Kemikalieinspektionen, 2002, **Giftfri miljö - miljö kvalitetsmålet och delmålen, 2:a rev upplagan**, Trosa: Trosa Tryckeri AB

Nordblad Erik, 1996, *Fotograferingens kemi*

SCB, **Internationella tabeller, Allmän månadsstatistik 2001, Nr1, 2001**, <http://www.scb.se/allmanmanadsstatistik/int%2093.pdf>

***The Technology of Silver Recovery for Photographic Processing Facilities KODAK
Publication No. J-212, 1999, Rochester: Eastman Kodak Company***

Utbildningsdepartementet, 1985, Skollag (1985-1100)

Internet

Internet 1, ”*Silver Compounds*”, 2002-?, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~BAAAtVaGAQ:1>

Internet 2, 2002-?, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAIEa46V:2>

Internet 3, 2002-?, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAIEa46V:8>

Internet 4, *Silver*, 1999, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts146.html>

Internet 5, 2002-12, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAkQaW3P:2>

Internet 6, 2002-12, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts7.html>

Internet 7, 2002-12, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.html>

Intervjuer

Bertil Magnusson, 2003-02-20

Birgitta Stålhandske, 2003-03-16

Författare till *Gymnasiekemi A-B*, nyare uppl
av *Gymnasiekemi 1-3*

Christer Ernstson, Aquapoint,
2003-03-05, 2003-03-06

Heinz Martini, Renova, 2002-12

Kjell Sörhed, Maneco, 2003-03-11

Lennart Jörnland, 2003-03-16

Författare till *Gymnasiekemi 1-3*

Christer Forsgren, 2003-01

Miljö/teknikchef Stena Metall AB

Per-Anders Bergman, 2003-02-18

Miljö/teknikchef SAKAB

Korrespondens

Claus Petersson, Stena Metall, 2003-02-23

Nina Kann, Chalmers, 2003-03-12