

Gewinnung von Iod und Silber aus Titrationsrückständen

FRANCOIS XAVIER DORMEAU,
CHRISTIAN PETITFAUX

UFR Sciences exactes et naturelles
F 51687 Reims Cedex

Iod, das gebunden in verschiedenen Formen bei iodometrischen Bestimmungen anfällt, ist relativ leicht zu isolieren. Das Verfahren läßt sich verbinden mit der Rückgewinnung von Silber. Zwei Wege werden vorgeschlagen, je nachdem, ob man zugleich Silbersalze aufzuarbeiten hat oder nicht. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in der Übersicht dargestellt. Die in Prozent angegebenen Ausbeuten sind erreichbar bei Verwendung reiner Chemikalien. Die vorgeschlagenen Experimente können im Unterricht (Kapitel Redoxreaktionen und Löslichkeit) eingesetzt werden.

Benötigte Chemikalien

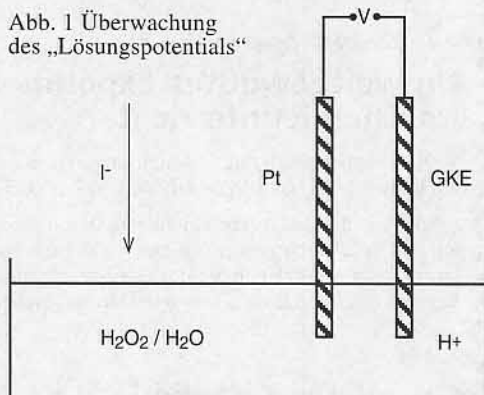
Iodidlösungen (Abfall bei der Iodometrie)
Silbersalzlösungen (Abfall bei argentometrischen Bestimmungen)
Natriumhypochloritlösung (Bleichlauge) (C)
Salzsäure (C)
Salpetersäure (C)
Wasserstoffperoxid (C)
Zink (Pulver) (F)
Eisen (Pulver)
Aceton (F)
Eisen(III)-nitrat (Xi, O)
Iod (Xn)
Kaliumiodid

Erster Weg: Oxidation von Iodidlösungen

Es wurden vier Oxidationsmittel verglichen. Während der Versuche ist es wichtig, das Lösungspotential (z. B. gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode GKE) ständig zu verfolgen, um eine weitere Oxidation von Iod zu verhindern.

Die Überwachung des „Lösungspotentials“ wird so vorgenommen: Eine Platin- und eine gesättigte Kalomel-Elektrode tauchen in die Lösung ein, und mit einem Voltmeter verfolgt man die Spannung zwischen diesen beiden Elektroden. Die gemessene Spannung ergibt also das Potential der Lösung (besser des Redoxpaares, das in der Lösung ist) gegenüber der gesättigten Kalomelektrode.

Abb. 1 Überwachung des „Lösungspotentials“



Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die Iodidlösung wird langsam in eine eisgekühlte, angesäuerte (pH 1 bis 2) Wasserstoffperoxidlösung gegeben.



Da Iod in Wasser nicht sehr löslich ist ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei Zimmertemperatur), fällt bereits bei 450 mV das Iod aus. Bei 550 mV ist die Reaktion beendet mit einer Ausbeute von rund 70 %.

Oxidation mit Chlor

Dieser Versuch kann nur unter dem Abzug durchgeführt werden. Das Chlorgas läßt sich aus Salzsäure mit Natriumhypochloritlösung (Bleichlauge) herstellen nach



Das Chlor wird blasenweise in die Iodidlösung eingeführt. Bei 450 mV fällt Iod nach der Gleichung aus:



Bei 800 mV kommt es zu folgender Reaktion

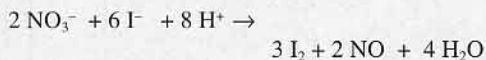


die das schon ausgefällte Iod wieder verbraucht, was natürlich nicht erwünscht ist.

Bei dieser direkten Oxidation kann man bis zu 90 % Ausbeute erhalten.

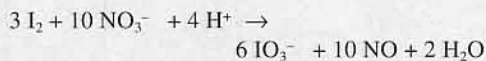
Oxidation mit Salpetersäure

Es muß eine ziemlich konzentrierte Salpetersäure verwendet werden, da Nitrationen erst in zweimolarer Lösung (und stärkerer Konzentration) als Oxidationsmittel wirken. Es kommt zur folgenden Reaktion:



Die Ausbeute liegt bei 95 %.

Das Lösungspotential muß unterhalb von 850 mV liegen, da sonst folgende Reaktion stattfindet:

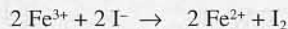


Hier könnte man aber aus dem Iodat leicht wieder Iod gewinnen nach



Oxidation mit Eisen(III)-Ionen

In die angesäuerte ($\text{pH} < 2$) Iodidlösung gibt man eine Eisen(III)-nitratlösung und läßt die Mischung im Dunkeln stehen. Es kommt zu folgender Reaktion:



mit einer Ausbeute von 47 %. Dieses Verfahren ist zwar sehr einfach, aber wegen der zu geringen Ausbeute nicht einsetzbar.

Zweiter Weg: Gleichzeitige Rückgewinnung von Iod und Silber

Das Verfahren besteht darin, zunächst Silberiodid herzustellen und daraus durch Reduk-

tion Silber zu gewinnen. Durch Oxidation des Filtrats nach einem beim ersten Weg beschriebenen Verfahren wird Iod gewonnen.

Ausfällung von Silberiodid

Zu dem Silbersalz (meist Silberchlorid) gibt man unter stetigem und heftigem Rühren eine Abfall-Iodidlösung. Entsprechend den Löslichkeitsprodukten von Silberchlorid und Silberiodid befinden sich alle Silberionen im ausgefälltem Silberiodid:



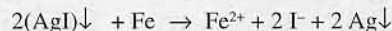
Die Suspension wird filtriert und der Niederschlag zu Silber aufgearbeitet. Silberiodid-Ausbeute 98 %.

Reduktion der Silbersalze zu Silber

Eisen als Reduktionsmittel

Das Silberiodid wird in Wasser suspendiert. Dazu gibt man einen kleinen Überschuß an Eisen (Pulver). Diese Suspension wird 15 min auf 50 °C erwärmt.

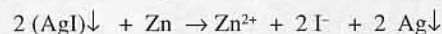
Es kommt zu folgender Reaktion:

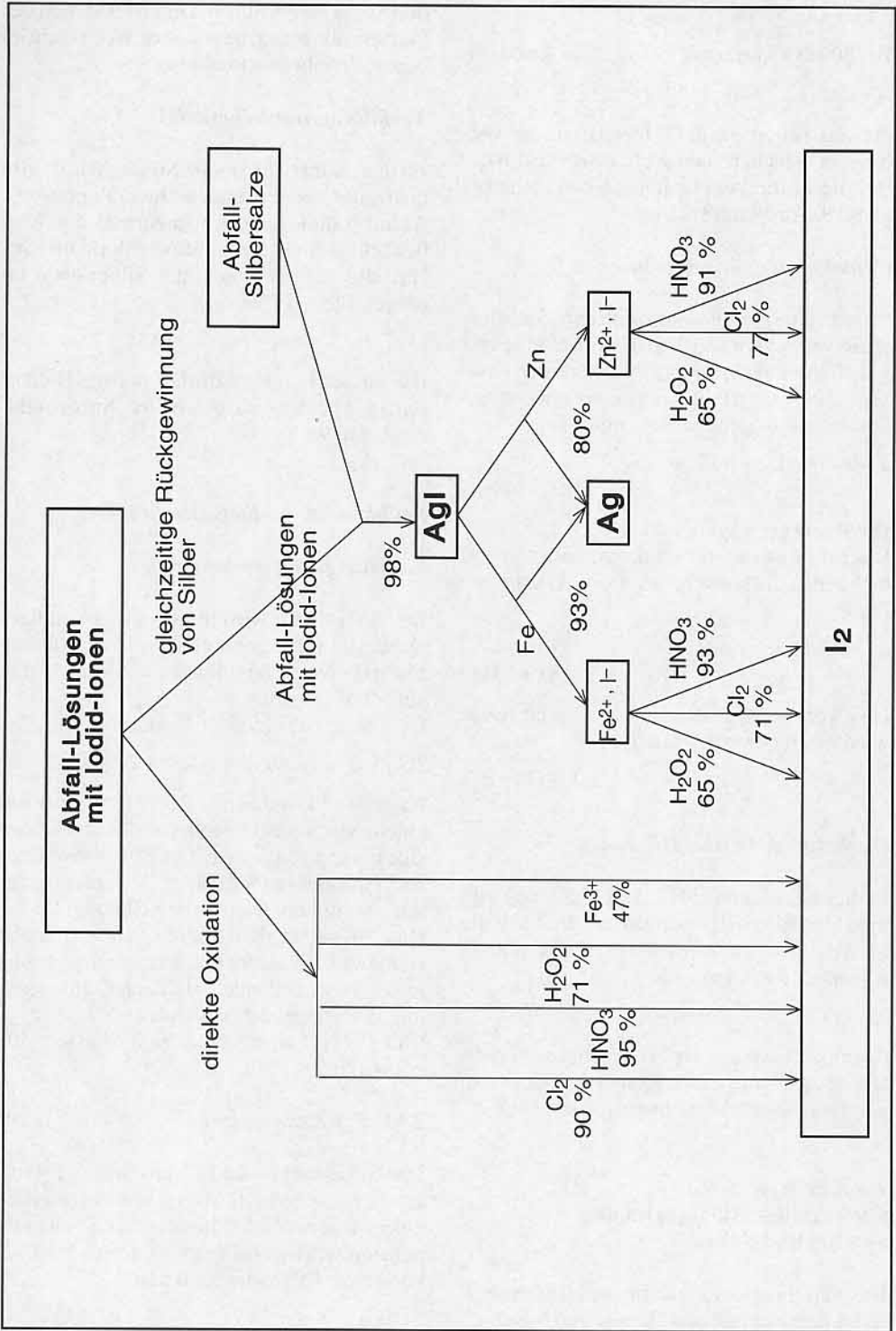


Nach der Filtration wird der feste Stoff mit einem Magnet behandelt, um das überschüssige Eisen zu entfernen. Das Silber wird dann nacheinander mit Salzsäure, Wasser und Aceton gewaschen. Die Ausbeute beträgt 93 %. Das Filtrat, in dem Iodidionen vorhanden sind, wird mit einem Oxidationsmittel (siehe erster Weg) behandelt. Je nach Oxidationsmittel betragen die Ausbeuten: Chlor 71 %, Salpetersäure 93 %, Wasserstoffperoxid 65 %.

Zink als Reduktionsmittel

Das Silberiodid wird in Natronlauge (pH 11 bis 12) suspendiert. Man gibt einen kleinen Überschuß an Zink (Pulver) dazu. Diese Suspension wird 40 min auf 50 °C erwärmt. Es kommt zu folgender Reaktion:





Nach Filtration wird das Silber mit dem Überschuß an Zink mit Salzsäure behandelt. Dabei geht Zink in Lösung. Nach weiterer Filtration erhält man dann das Silber.

Das Filtrat der ersten Filtration, in dem Iodionen vorhanden sind, wird mit einem der schon genannten Oxidationsmittel behandelt. Man erhält folgende Ausbeuten:

Chlor 77 %, Salpetersäure 91 %, Wasserstoffperoxid 65 %.

Diese beiden Reduktions-Verfahren sind sehr einfach durchzuführen. Das Verfahren mit Eisen als Reduktionsmittel und Salpetersäure als Oxidationsmittel erscheint, besonders von der Zeit her, als das Günstigste.

Reinigung der gewonnenen Produkte

Das Iod ist durch doppelte Sublimation gut zu reinigen. Die Ausbeute ist dabei mit 95 % sehr gut. Man bekommt dabei sehr schöne Iod-Kristalle, die sich vom Rohprodukt, einer schlecht kristallisierten Masse, gut unterscheiden.

Das Silber wird durch Elektrolyse gereinigt. Dazu wird das Rohsilber in Salpetersäure gelöst. Während der Elektrolyse setzt sich reines Silber an der Kathode ab. Die Ausbeute liegt nahezu bei 100 %.

Reinheitsprüfung

Zusätzlich zur Prüfung auf Verunreinigungen (Nachweis von Spuren Cl, K, Fe, Zn) ist es notwendig, den Reinheitsgrad der gewonnenen Produkte genau zu bestimmen. Nur so können die Recyclate erneut analytisch eingesetzt werden.

Überprüfung der Reinheit des Iods

Eine genau abgewogene Portion rückgewonnenes Iod wird in Kaliumiodidlösung gelöst (Überschuß an KI). Die gleiche Lösung wird aus Iod p.A. (99,8 % Reinheit) hergestellt. Von beiden Lösungen wird das UV-VIS-Spektrum aufgenommen. Beide Spektren überlagern sich genau. Ein Vergleich der

Peak-Höhen ermöglicht mit ziemlicher Genauigkeit das Berechnen der Konzentration an Iod in der mit dem rückgewonnenen Produkt vorbereiteten Lösung. Daraus ergibt sich leicht der Reinheitsgrad des hergestellten Produkts. Es ist nicht notwendig, das Recyclat vollständig zu trocknen, was wegen der Sublimation mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Überprüfung der Reinheit des Silbers

Eine genau abgewogene Portion des hergestellten Silbers wird in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird potentiometrisch mit einer Chloridlösung titriert. Aus der Titrierkurve kann die Konzentration an Silberionen berechnet und so die Reinheit des Silbers ermittelt werden. Aus dieser Kurve kann man auch die An- oder Abwesenheit von Verunreinigungen feststellen.

Ausblick

Die Reinheit der Recyclate ist mehr als ausreichend für eine Verwendung in den Praktika. Die Verfahren sind sehr einfach und können problemlos von Schülern bzw. Studenten durchgeführt werden.

Die Wahl des Verfahrens hängt von der gleichzeitigen Verfügbarkeit von Silbersalzen ab. Bei der Oxidation zur Herstellung von Iod scheint das Salpetersäure-Verfahren das interessanteste zu sein.

