

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

3.10

Thema : RECYCLING VON SILBER AUS PHOTOGRAPHISCHEN BÄDERN

GLIEDERUNG :

1. WARUM RECYCLING VON SILBER ?
2. DIE QUELLEN DES SILBER-RECYCLINGS !
3. METHODEN DES RECYCLINGS VON SILBER :
 - 3.1. METALLAUSTAUSCH
 - 3.2. CHEMISCHE REDUKTION
 - 3.3. ELEKTROLYTISCHE REDUKTION
 - 3.4. CHEMISCHE FÄLLUNG
 - 3.5. IONENAUSTAUSCH MIT HARZEN
4. VERSUCHSBESCHREIBUNGEN
5. LITERATURVERZEICHNIS

1. WARUM RECYCLING VON SILBER ?

Seit seiner Entdeckung, 2900 Jahre vor Christus in Babylon, hat das Metall Silber bis heute die Wirtschaft so stark beeinflusst, wie kein anderes Metall.

Denn schon von je her hatte das Silber, trotz seiner Zugehörigkeit zur Gruppe der Edelmetalle, in ziemlichem starkem Maße den Charakter eines Gebrauchsmetalles.

Entsprechend groß ist die Palette der Verwendungszwecke des Silbers, die im Laufe der Jahre immer vielfältiger geworden ist.

Heute verwendet man Silber bzw. Verbindungen des Silbers zur Herstellung von Schmuck, Besteck, Münzen, chirurgischen und wissenschaftlichen Instrumenten, chemischen Apparaturen, Spiegeln und Initialsprengstoffen. Ferner in der Arzneimittelindustrie und in der Elektroindustrie.

Außerdem als Katalysator, Reagenz auf Halogenidionen, Desinfektionsmittel und vor allem in der Photoindustrie, die heute nahezu 1/3 des gesamten Weltsilberverbrauchs ausmacht.

Im krassen Gegensatz zur Vielfalt der Verwendungszwecke des Silbers steht allerdings die Tatsache, daß Silber in der Häufigkeitsliste der Elemente nur die 69. Stelle einnimmt, also ein relativ seltenes Element ist.

Daher können jährlich auch nur rund 8500 t Silber aus den natürlichen Silbervorkommen gewonnen werden.

Der mittlere Jahresweltverbrauch an Silber liegt allerdings bei 13 500 t.

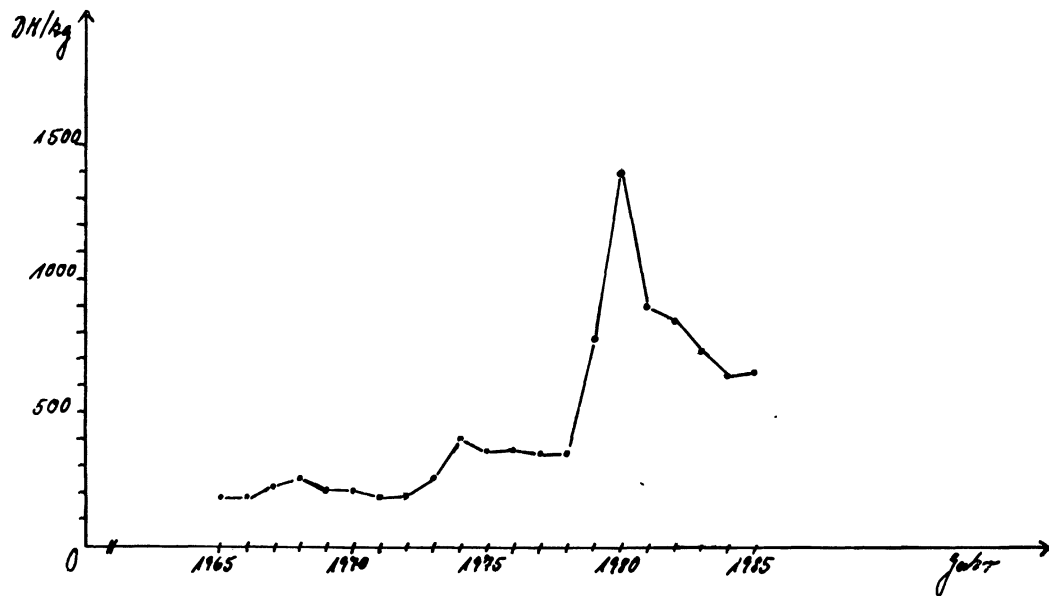
D.h. durch bergmännische, also primäre Silberproduktion können nur 60% des Weltsilberbedarfs gedeckt werden.

Die fehlenden 40% der Silberbilanz müssen durch sekundäre Silbergewinnung, also durch Silber-Recycling, gedeckt werden. Dies erfolgt in der Hauptsache durch Aufarbeitung von Silberabfällen aus dem photographischen Bereich.

Silber-Recycling ist also der Garant vor allem für die Industriezweige, in denen Silber vorläufig nicht durch andere Stoffe ersetzt werden kann. Wie in der Schwarz/Weiss-Photographie und in der Elektro-Halbleitertechnik.

Aber nicht nur bei der Deckung des Weltsilberbedarfs, sondern auch wirtschaftlich gesehen, kommt dem Recycling von Silber eine große Bedeutung zu.

Betrachtet man sich nämlich die Entwicklung des Silberpreises im Laufe der letzten Jahre, so stellt man fest, daß er sich ungefähr verdreifacht hat.



Konnte man also z.Bsp. 1970 noch ein Kilogramm Silber für 200 DM erstehen, so muß man heute rd. 650 Dm dafür bezahlen. Also auch von diesem Gesichtspunkt her gesehen, ist Silber-Recycling eine lohnende Sache.

Nicht minder interessant ist der ökologische Gesichtspunkt der Silberrückgewinnung. Silber-Ionen wirken nämlich gegenüber niederen Wasserorganismen und Fischen stark toxisch und bakterizid, so daß der Gesetzgeber eine maximale Silberionenkonzentration von 0,1-1,0 mg/l Abwasser vorschreibt.

Das Silber-Recycling ist also auch aufgrund der Einhaltung der Abwasserbestimmungen im Sinne des Umweltschutzes unumgänglich.

Nachdem nun die wichtigsten Gründe für die Notwendigkeit des Recyclings von Silber angeführt worden sind, sollen im folgenden die Quellen des Silber-Recyclings vorgestellt werden.

2. DIE QUELLEN DES SILBER-RECYCLINGS

Wie schon erwähnt, erfolgt Silber-Recycling in der Hauptsache durch Aufarbeitung von Silberabfällen aus dem photographischen Bereich.

Der überwiegende Teil des erhaltenen Silbers stammt dabei nicht, wie man vielleicht annehmen könnte, aus der Aufarbeitung alten Photomaterials, wie z.Bsp. aus Presse- und Röntgenarchiven, sondern aus photographischen Verarbeitungsbädern.

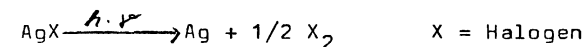
Diese fallen beim photographischen Prozeß, d.h. bei der Entwicklung belichteten Filmmaterials an.

Und zwar in Form von Fixier-, Bleichfixier- und Wässerungsbädern, jenachdem ob Schwarz/Weiß- oder Farbfilmmaterial dem photographischen Prozeß unterworfen wurde.

Es stellt sich die Frage, wie das Silber in die genannten photographischen Bäder gelangt?

Um diese Frage beantworten zu können, muß man sich mit dem photographischen Prozeß befassen.

Bekanntlicherweise macht man sich bei der Herstellung lichtempfindlicher Schichten für Filme die Tatsache zunutze, daß sich Silberhalogenide bei Einwirkung von sichtbarem Licht langsam in elementares Silber und entsprechendes Halogen zersetzen.



Infolgedessen besteht die lichtempfindliche Schicht der Filme aus einer "Bromsilbergelatine".

Wird diese Schicht im ersten Schritt des photographischen Prozesses belichtet, so entstehen aufgrund der photochemischen Zersetzung des Silberbromids proportional zur Intensität der Belichtung kolloide, im Silberbromid verteilte Silberkeime.

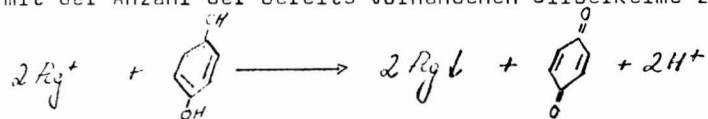
(Versuch 1a)

Da die ausgeschiedene Silbermenge sehr gering ist, ist das photographierte Bild noch nicht zu erkennen, weshalb man es als "latentes Bild" bezeichnet.

Zur Sichtbarmachung dieses Bildes läßt man im zweiten Schritt des photographischen Prozesses im Dunkeln reduzierende Lösungen, in den meisten Fällen Hydrochinon, sogenannte "Entwickler" auf die photographische Schicht einwirken

(Versuch 1b)

Sie reduzieren das Silberbromid zu Silber, wobei die Geschwindigkeit der Reduktion an den verschiedenen belichteten Stellen mit der Anzahl der bereits vorhandenen Silberkeime zunimmt.

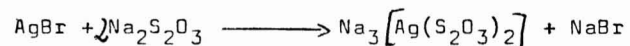


Dieser Prozeß wird nach einer gewissen Zeit gestoppt, da ansonsten das gesamte Silberbromid der lichtempfindlichen Schicht reduziert würde, was natürlich nicht im Sinn der Sache wäre. Auf diese Weise entsteht aus dem latenten Bild ein sichtbares Bild, welches allerdings noch nicht stabil gegenüber Tageslicht ist.

Im folgenden muß daher, das auf dem Film verbliebene Silberbromid aus der photographischen Schicht entfernt werden. Dies erfolgt im dritten Schritt des photographischen Prozesses, im sogenannten Fixierbad.

Während das Fixierbad für Schwarz/Weiß-Filme aus einer Natriumthiosulfatlösung besteht, befindet sich im Fixierbad für Farbfilme neben dem Fixiermittel Ammoniumthiosulfat noch ein Bleichmittel, weshalb man auch von Bleichfixierbädern spricht, und zwar das Eisensalz der Ethylendiamintetraessigsäure, auf dessen Wirkungsweise im photographischen Prozeß allerdings nicht näher eingegangen werden soll, dessen Vorhandensein aber bei den Verfahren zur Rückgewinnung von Silber aus photographischen Bädern eine Rolle spielt.

Die Wirkungsweise der Fixiermittel beruht auf der Tatsache, daß die Thiosulfationen mit dem zu entfernenden Silberbromid ein Komplexsalz bilden, welches in Wasser sehr gut löslich ist. (Versuch 1c)



Während ca. 25% des in der Filmschicht enthaltenen Silbers als Bildsilber im Film verbleiben, gelangen die restlichen 75% auf die dargestellte Weise des Fixierens in die Fixierbäder. Von diesen 75% werden rd. 20-25% in die Wässerung, den vierten Schritt des photographischen Prozesses, verschleppt, der zur Entfernung der auf dem Film verbliebenen Chemikalienreste dient. Man erhält ein lichtbeständiges Negativ. Der Silbergehalt der genannten photographischen Bäder kann allerdings sehr unterschiedlich sein. Er hängt von der Art der Entwicklung, dem Grad der Ausnutzung

und dem verwendeten photographischen Material ab.

Fixierbad (Schwarz/Weiß-Filme) : 0,5 - 12 g Ag⁺/l
 - photograph. Negativfilme : 3 - 4 g Ag⁺/l
 - medizinische Röntgenfilme : 3 - 5 g Ag⁺/l
 - industrielle Röntgenfilme : 7 - 11 g Ag⁺/l

Bleichfixierbäder : 3 - 4 g Ag⁺/l

Wässerungsbäder : 0,5 g Ag⁺/l

Das von mir bei der Darstellung der Methoden des Silber-Recyclings verwendete Fixierbad hatte einen Silbergehalt von rund 10 g Ag⁺/l.

Die Bestimmung des Silbergehalts wurde mit Silber-Fixierbad-Teststäbchen der Firma Merck durchgeführt. (Merckoquant)

3. METHODEN DES SILBER-RECYCLINGS

Die Rückgewinnung des Silbers aus photographischen Bädern kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen.

Man unterscheidet in der Hauptsache zwischen fünf Verfahrensweisen :

Silberrückgewinnung aus photographischen Bädern kann durch

- Metallaustausch,
- chemische und
- elektrolytische Reduktion,
- chemische Fällung und
- Ionenaustausch erfolgen.

Ein sechstes Verfahren steckt z.Zt., hauptsächlich in Japan, noch im Experimentierstadium, und zwar die Dialyse mit geladenen Membranen, und soll daher der Vollständigkeit halber nur erwähnt werden.

3.1. Metallaustausch

Bei diesem Verfahren macht man sich die Tatsache zunutze, daß entsprechend seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe ein unedleres Metall die gelösten Ionen eines edleren Metalles reduziert, wobei sich dieses metallisch abscheidet und das unedlere Metall in Lösung geht.

D.h. die im Fixierbad enthaltenen Silberionen können in Form von metallischem Silber durch all jene Metalle ausgeschieden

~~werden, die ein geringeres Redoxpotential~~

werden, die ein geringeres Normalpotential aufweisen, als das Silber.

(Versuch 2)

Es ist also möglich Silber aus photographischen Bädern durch gezielten Einsatz von Redoxsystemen in Form von Redox-Reaktionen auszufällen und damit zurückzugewinnen.

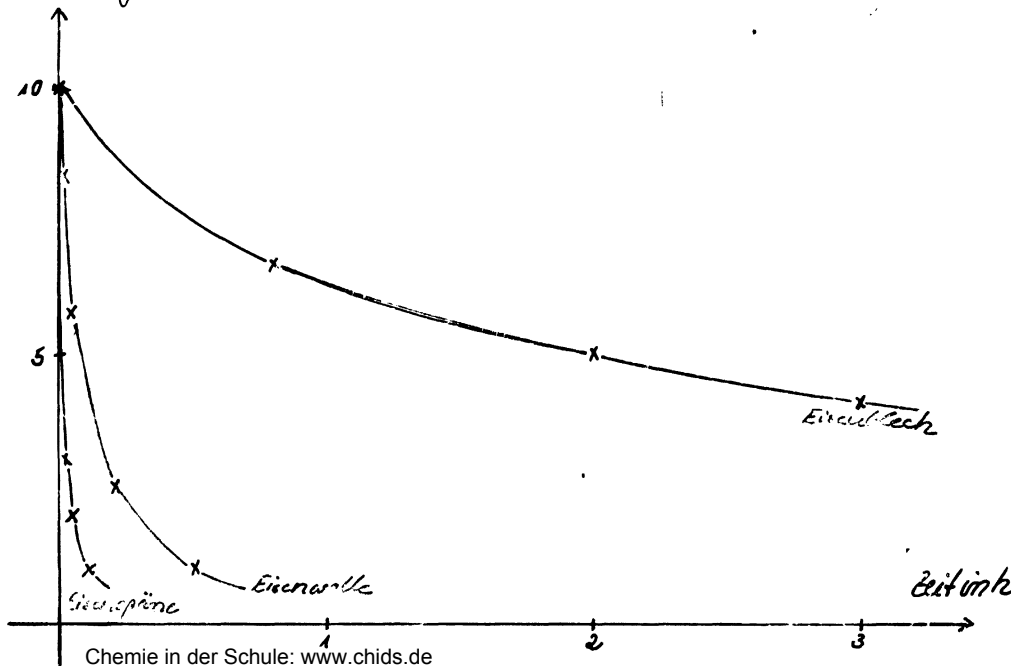
Die Geschwindigkeit der Silberrückgewinnung ist dabei, wie man sich leicht vorstellen kann, von der reduzierenden Wirkung des jeweils eingesetzten Reduktionsmetalles abhängig. D.h. je größer die Differenz zwischen dem Normalpotential des Silbers und dem Normalpotential des eingesetzten Metalles, umso schneller verläuft die Silberabscheidung.

Neben dem eingesetzten Reduktionsmetall selbst, hat auch dessen Form Einfluß auf die Geschwindigkeit der Silberfällung. Denn dieses kann sowohl als Pulver, in Form von Perlen, oder auch als Wolle, Stange oder Blech eingesetzt werden.

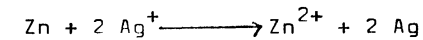
(Versuch 3)

Aus Versuch 3 geht eindeutig hervor, daß die Fällungsgeschwindigkeit des Silbers von der relativen Oberflächengröße des eingesetzten Reduktionsmetalles abhängig ist.

Silberionenkonzentration in g/l



Das älteste Silberrückgewinnungsverfahren, das auf dem Prinzip des Metallaustausches basiert, ist die Silberfällung mit Zinkpulver.



Obwohl diese Form des Silber-Recyclings ausgesprochen schnell abläuft, ist nach jüngsten Erkenntnissen von dieser Methode allerdings abzuraten, da sich die Zinkionen im Wasser ebenso toxisch verhalten wie die Silberionen.

Das wichtigste und in der Praxis am weitesten verbreitete Silberrückgewinnungsverfahren dieser Art, ist die Rückgewinnung mit Eisenwolle.

Die Rückgewinnung erfolgt dabei in den sogenannten Eisenwolle-Eimern.

(Abbildung, s. nächste Seite)

Die Entsilberung des Fixierbades mit einem solchen Eisenwolle-Eimer erfolgt folgendermaßen :

Das zu entsilbernde Fixierbad wird durch das zentrale Einlaßrohr in den Eisenwolle-Eimer eingeleitet. Die Lösung steigt durch die Eisenwolle hindurch auf, entsilbert sich dabei und fließt durch den oberen Ablauf wieder ab.

(Versuch 4)

Die Methode der Silberrückgewinnung durch Abscheidung an unedleren Metallen infolge des elektrochemischen Spannungsgeläses hat gegenüber den noch vorzustellenden Methoden zahlreiche Vorteile.

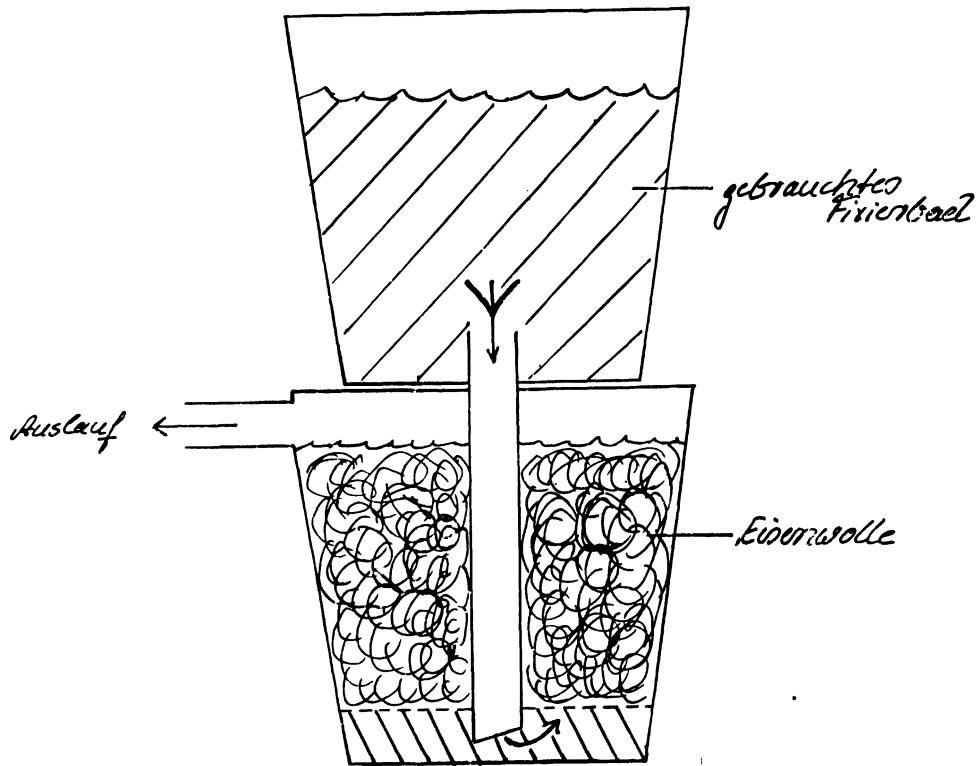
Vorteile :

- hoher Wirkungsgrad
- hohe Ausbeute
- einfache Installation
- geringe Anschaffungskosten
- geringer Wartungsaufwand
- Bleichfixierbäder sind wiederverwendbar

Nachteile :

- schneller Abfall des Wirkungsgrades an der Erschöpfungsgrenze
- Fixierbäder sind nicht wiederverwendbar

Eisenvolle-Eimer:



3.2. CHEMISCHE REDUKTION

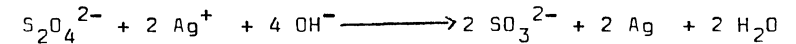
Außer mit Metallen können die Silberionen in den Fixierbädern auch durch andere Mittel reduziert und damit in Form von metallischem Silber ausgefällt werden.

Man spricht in solchen Fällen von chemischer Reduktion. Wie beim Metallaustausch so erfolgt auch bei der chemischen Reduktion die Silberückgewinnung in Form einer Redoxreaktion. Allerdings gelangen bei diesem Verfahren im Gegensatz zum ersten Verfahren nichtmetallische Redoxsysteme zum Einsatz. Für die Ausfällung von Silber durch chemische Reduktion sind hauptsächlich zwei Reduktionsmittel im Gebrauch. Natriumdithionit und Natriumborhydrid.

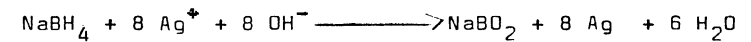
(Versuch 5 und 6)

Das Silber fällt bei dieser Art der Silberückgewinnung in Form eines schwarzen Schlammes an.

Reduktion mit Natriumdithionit :



Reduktion mit Natriumborhydrid :

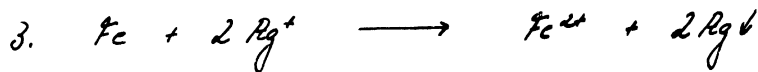


Allgemein werden diese beiden Methoden der Silberückgewinnung selten angewandt, da sie zum einen nicht besonders kostengünstig und zum anderen das Ausfällen und das anschließende Filtrieren des Niederschlages schwer zu automatisieren sind, eine Notwendigkeit, die bei photographischen Großlabors unbedingt gegeben sein muß.

Hinzu kommt, daß die Anwendung dieser Methoden auf Bleichfixierbäder dadurch erschwert wird, daß die in diesen Fixierbädern enthaltenen Eisen(III)-Ionen, vor der Silberfällung reduziert werden müssen.

Da sich ansonsten das ausgefällte Silber durch Reoxidation des Bleichfixierbades mit Luftsauerstoff, der die Lösung zwangsläufig umgibt, wieder auflösen kann.

Lediglich in kleineren Labors finden daher diese Verfahren Anwendung.



Vorteile :

- hohes Wirkungsgrad
- hohe Ausbeute
- geringe Anschaffungskosten
- einfache Installation
- geringer Wartungsaufwand
- Bleichfixierbäder wie gewöhnlich

Nachteile :

- schneller Abfall des Wirkungsgrades an der Erschöpfungsgrenze
- Alkalienverwertung herkömmlicher Fixierbäder nicht möglich

3.3. ELEKTROLYTISCHE REDUKTION

Silberrückgewinnung durch elektrolytische Reduktion kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen.

Zum einen ohne Stromzufuhr und zum anderen durch Stromzufuhr.

Die elektrolytischen Methoden der Silberabscheidung ohne Stromzufuhr, wie z.Bsp. die Volta- oder Daniel-Kette, sind allerdings ohne große technische Bedeutung und sollen daher nicht weiter behandelt werden.

Demgegenüber ist die elektrolytische Silberrückgewinnung unter Stromzufuhr eine der wichtigsten Methoden und sie soll daher etwas ausführlicher behandelt werden.

Zur Silberrückgewinnung durch elektrolytische Reduktion benötigt man zwei Elektroden. Als Kathode verwendet man in der Regel eine Elektrode aus Stahl und als Anode eine Kohlelektrode.

An diese legt man eine Gleichspannung an und taucht sie in das zu entsilbernde Fixierbad.

Schon nach kurzer Zeit scheidet sich an der Kathode elementares Silber ab.

(Versuch 7)

Die Vorteile der Silberrückgewinnung durch elektrolytische Reduktion gegenüber dem Verfahren des Metallaustausches, beruhen auf den Tatsachen, das zum einen die Elektroden bei diesem Verfahren nicht verbraucht werden, da die zur Reduktion erforderlichen Elektronen durch die angelegte Gleichspannung zur Verfügung gestellt werden und zum anderen pro Zeiteinheit eine größere Silbermenge durch Anlegung einer Gleichspannung abgeschieden werden können.

Allerdings sind bei der elektrolytischen Reduktion einige Punkte zu beachten.

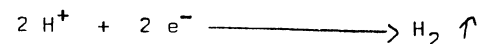
Der Kathodenprozeß :

Zunächst stellt sich die Frage, wieso es überhaupt möglich ist, daß sich Silber an der Kathode abscheidet, da dieses im Fixierbad als Silberthiosulfatkomplexion, also als Anion, vorliegt und bekanntlich eine elektrochemische Kathodenreduktion nur mit freien Kationen stattfinden kann.

Diese Tatsache stellt allerdings kein Problem dar, da das Silberthiosulfat-Komplexion in wäßrigen Lösungen in sehr geringem Maße dissoziiert vorliegt.

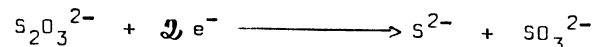
Daher stehen der Kathode zur elektrochemischen Reduktion immer genug freie Silberionen zur Verfügung, da diese mit dem Komplexion im Gleichgewicht stehen und daher immer die Menge Silberionen, die an der Kathode reduziert wird, immer wieder aus dem Komplex freigesetzt wird.

Allerdings sind neben den Silberionen auch andere positive Ionen in der photographischen Lösung enthalten, die an der Kathode reduziert werden können. Z.Bsp. Wasserstoffionen,



was zu einer Veränderung des pH-Wertes der photographischen Lösung führen würde.

Auch können Thiosulfationen an der Kathode durch Reduktion in Sulfid- und Sulfit-Ionen umgesetzt werden,



was dazu führen würde, daß die Sulfid-Ionen sofort mit Silber-Ionen zu schwerlöslichem Silbersulfid reagieren würden, wodurch zum einen das Fixierbad zur Wiederverwendung unbrauchbar würde, da sich das Silbersulfid auf dem photographischen Material niederschlagen würde und zum anderen auch die Elektrolyse durch Ausbildung einer Silbersulfidschicht auf der Kathode zum Stillstand gebracht werden könnte.

Wie man sich leicht vorstellen kann, sind diese beiden Kathodenreaktionen unerwünscht.

Man muß daher die Elektrolyse so steuern, daß nur die Silberabscheidung erfolgen kann.

Welche Elektrodenprozesse ablaufen, ist bekanntlich von der Potentialdifferenz zwischen Abscheidungselektrode und der zu reduzierenden Lösung abhängig.

Diese wiederum ist in unserem Falle abhängig von der Silberionenkonzentration des Fixierbades. Denn je geringer diese Konzentration ist, umso negativer wird die Abscheidungselektrode gegenüber dem Fixierbad, was zur Folge hat, daß sich die Elektrodenspannung dem Wert der Abscheidungsspannung von Wasserstoff nähert bzw. der Zersetzungsspannung von Thiosulfat. Man muß daher stets für eine genügend hohe Silberionenkonzentration sorgen, damit die Kathodenspannung nur geringfügige, negative Werte einnimmt.

Aus diesem Grund werden nur silberhaltige Lösungen mit einem Silbergehalt der größer als 0,5 g/l ist, bei diesem Verfahren

eingesetzt.

Daher muß auch dafür gesorgt werden, daß die silberhaltige Lösung während der Elektrolyse ständig in Bewegung ist, da der Silberthiosulfatkomplex wegen seiner negativen Ladung die unangenehme Eigenschaft besitzt, sich von der Kathode zu entfernen und damit in deren Umgebung die Ag^+ -Konzentration abnimmt.

Ebenso ist eine beliebige Steigerung der Stromstärke zur Erhöhung der Kapazität wegen der unerwünschten Nebenreaktionen nicht möglich.

Im Gegensatz zum Kathodenprozeß treten beim Anodenprozeß keine unerwünschten Reaktionen auf.

An der Anode werden lediglich aufgrund deren oxidierenden Wirkung Thiosulfationen zu Tetrathionat- und Sulfat-Ionen abgebaut.

3.4. CHEMISCHE FÄLLUNG

Bei den bisher angeführten Verfahren wurde das Silber aus den verbrauchten photographischen Bädern jeweils metallisch ausgeschieden.

Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, dieses begehrte Edelmetall mit Hilfe von Fällungsmitteln in Form schwerlöslicher Salze auszuscheiden.

Dabei kommen verständlicherweise nur solche Reagenzien in Frage, die mit Silber Salze oder auch Komplexe bilden, deren Löslichkeitsprodukt- bzw. Komplexbildungskonstantenwert niedriger ist, als der Wert der Komplexbildungskonstante des Silberthiosulfatkomplexes.

Betrachtet man die auf den Löslichkeitsprodukten bzw. Komplexbildungskonstanten beruhenden Änderungen der Silberionenkonzentration der verschiedenen Silberverbindungen in wäßriger Lösung, so bietet sich sofort die Ausfällung als Silbersulfid an, welche auch die älteste Methode der Silberrückgewinnung darstellt.

(Versuch 8)

Obwohl es sich hierbei um die älteste Methode der Silberrückgewinnung handelt und die Silberfällung nahezu quantitativ verläuft, sehr kostengünstig ist, nur einen geringen apparativen Aufwand erfordert und die Fällung nicht durch Fremdstoffe, z.Bsp. Bleichmittel, gestört wird, ist diese Methode

trotzdem nicht sehr empfehlenswert, denn die Nachteile für die Laborpraxis sind sehr beträchtlich.

Da ist zum einen die Tatsache, daß Silbersulfid in der Regel sehr fein (z.T. kolloidal) anfällt, so daß Flockungsmittel zugesetzt werden müssen und zum anderen die Gefahr der Entwicklung von giftigem Schwefelwasserstoff, so daß die sauren Fixierbäder vor ihrer Aufarbeitung neutralisiert werden müssen. Zudem stören schon geringste Verunreinigungen mit Sulfid die photographische Entwicklung, weshalb das Arbeiten mit Natriumsulfid in Photolabors bedenklich ist. Und außerdem wirken schon Spuren von Gelatine im Fixierbad als Schutz-Kolloidal, und halten Silbersulfid kolloidal in Lösung. Da sich dies als Schleier auf die Bilder legt, wäre eine Wiederverwendung des Fixierbades nicht möglich.

Aus diesen Gründen ist die Silbersulfidfällung beschränkt auf die Aufarbeitung silberhaltiger flüssiger Abfälle oder Abwässer jeglicher Art, hierfür allerdings das empfehlenswerte Verfahren.

Neuerdings wird Trimercaptotriazin als Fällungsmittel angeboten, das sowohl bei der Silberfällung aus photographischen Bädern wie bei der allgemeinen Beseitigung von in Abwässern enthaltenen Schwermetallen hervorragende Dienste leisten soll. Vom Wirkungsgrad soll es ohne weiteres mit dem Natriumsulfid vergleichbar sein.

Über die praktische Anwendung dieser Substanz liegt allerdings noch wenig Erfahrung vor.

3.5. IONENAUSTAUSCH

Bei der nächsten und letzten Verfahrensweise wird das Silber mit Hilfe von Ionenaustauschern zurückgewonnen.

Ionenaustauscher sind feste, Ionen enthaltende Stoffe, bei denen die eine Ionensorte in einem makromolekularem Gerüst starr eingebaut ist, während die andere Ionensorte gegen Fremdionen ausgetauscht werden kann.

Jenachdem welche Ionensorte in das makromolekulare Gerüst des Ionenaustauschers eingebaut ist, unterscheidet man zwischen Kationen- und Anionenaustauschern.

Für die Rückgewinnung von Silber aus photographischen Bädern benutzt man einen Anionenaustauscher, da das Silber in den photographischen Bädern nicht als freies Kation, sondern als

negativ geladener Silberthiosulfatkomplex vorliegt.

Merkmale dieser Art der Silberrückgewinnung sind,

- daß auch aus sehr verdünnten Lösungen Silber quantitativ zurückgewonnen werden kann
- daß hohe Durchflußgeschwindigkeiten möglich sind und
- daß die Kapazität des Ionenaustauschers relativ gering ist.

Diese Eigenschaften prädestinieren daher die Ionenaustauschersäule geradezu für die Aufbereitung von Wässerungsbädern, die in großer Menge, aber mit geringer Silberionenkonzentration anfallen.

(Versuch 9)

Die Ionenaustauschersäule dient also gewissermaßen als Zwischensammler, in dem das Silber aus hoch verdünnten Lösungen aufkonzentriert wird, damit auch dieses Silber schließlich in der Elektrolysezelle oder in der Eisenwollepatrone in fester Form zurückgewonnen werden kann.

Zu sagen bleibt, daß in der Form, in der das Silber bei den vorgestellten Verfahren aus photographischen Bädern anfällt, nämlich als Elektrolytsilber, Eisen-Silber-Gemisch, getrocknetes Silbersulfid oder silberreiche Schlämme, es natürlich noch nicht von der silberverarbeitenden Industrie verwertbar ist. Dort wird es entweder als Feinsilberbarren oder als hochreines Silbernitrat benötigt.

Diese Lücke im Silber-Recycling wird von den Silberscheideanstalten geschlossen, die in einem ziemlich komplizierten Prozeß das Silber reinigen.

Die einzelnen Stadien dieses Prozesses sind :

- Präparation und Homogenisierung
- Analyse des homogenisierten Materials
- Abtrennung der Nichtmetalle durch Bleischmelze, d.h. Lösung der Metalle in flüssigem Blei.
- Abtrennung der Nicht-Edelmetalle im sogenannten "Treibprozeß" (Oxidation der Nichtedelmetalle)
- Trennung der Edelmetalle durch Elektrolyse
- Umschmelzen des Silbers in Barren oder Granalien

4. VERSUCHSBESCHREIBUNGEN

Versuch 1 a-c :

Versuche zum photographischen Prozeß :

1a) Zersetzung der Silberhalogenide bei Einwirkung von sichtbarem Licht

Zu 20 ml 0,1 m Silbernitratlösung gibt man 10 ml 2,5%ige Natriumchloridlösung.

Es fällt sofort der weiße Niederschlag des Silberchlorids aus.

Diesen setzt man dem Sonnenlicht aus, und schon nach kurzer Zeit kann man beobachten, wie sich das Silberchlorid unter Bildung von elementarem Silber zersetzt.

1b) Reduktion von Silberbromid durch Hydrochinon

Zu 20 ml 0,1 m Silbernitratlösung gibt man 10 ml 2,5%ige Kaliumbromidlösung.

Es bildet sich sofort der charakteristische, hellgelbe Silberbromid-Niederschlag, der sich bei Zugabe von konzentrierter, wäßriger Hydrochinonlösung sofort unter Ausscheidung von elementarem Silber zersetzt.

1c) Auflösung von Silberbromid in Natriumthiosulfatlösung

Zu 20 ml 0,1 m Silbernitratlösung gibt man 10 ml 2,5%ige Kaliumbromidlösung.

Es entsteht der hellgelbe Niederschlag von Silberbromid. Dieser löst sich bei Zugabe von konz., wäßr. Natriumthiosulfatlösung sofort in Form des Silberthiosulfatkomplexes auf.

2) Ein Kupferblech reduziert die im Fixierbad enthaltenen Silberionen

Ein Kupferblech wird in Fixierbadlösung getaucht.

Schon kurze Zeit später kann man auf der Oberfläche des Kupferbleches eine Silberabscheidung beobachten.

3) Überprüfung des Einflusses der Form des eingesetzten Reduktionsmetalles

Dazu gibt man in drei Bechergläser je 2 g Eisen in unterschiedlicher Form. Und zwar in das erste 2 g Eisenblech, in das zweite 2 g Eisenwolle und in das dritte 2 g Eisensohne. Anschließend gibt man in alle drei Bechergläser je 100 ml Fixierbad gleicher Konzentration und überprüft mit Hilfe der Silberionenteststäbchen in bestimmten Zeiträumen die Silberionenkonzentrationen in den verschiedenen Bechergläsern.

4) Nachbau eines Eisenwolle-Eimers

Geräte : Ein mittelgroßer Trichter, einen Standzylinder, einen dazu passenden, zweifach durchbohrten Gummistopfen, ein Glasrohr, zwei Winkelrohre, Gummischlauch, ein Becherglas u. handelsübliche Eisenwolle.

Aus diesen Geräten baut man sich entsprechend der Abb. des Eisenwolleemiers einen solchen zusammen.

Der Standzylinder wird locker mit Eisenwolle gefüllt. Über einen Quetschhahn am Auslaufrohr wird die Fließgeschwindigkeit des Fixierbades durch den Eisenwolleemier gesteuert. Mit Hilfe dieser Apparatur kann nun das Prinzip, d.h. die Entsilberung des Eisenwolleemiers nachvollzogen werden.

5. Silberreduktion mit Hilfe von Natriumdithionit

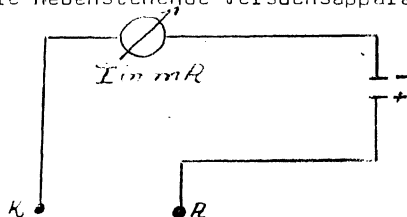
Für diesen Versuch gibt man in eine Kristallisierschale Fixierbad, welches man mit Hilfe von halbkonzentrierter Natronlauge auf einen pH-Wert von ungefähr 10 einstellt. Dies ist notwendig, da in saurem oder neutralem Medium eine starke Schwefeldioxidentwicklung einsetzen würde. Anschließend gibt man eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Natriumdithionit zu, und sofort fällt der schwarze Schlamm des reduzierten Silbers aus.

6. Silberreduktion mit Hilfe von Natriumborhydrid

Auch für diesen Versuch gibt man in einen Kristallisierschale Fixierbad vor, zudem man eine konzentrierter, wäßrige Natriumborhydridlösung gibt, die man vorher, zur Verhinderung einer Schwefelwasserstoffentwicklung, mit halbkonzentrierter Natronlauge auf einen pH von 10 einstellt. Auch hier fällt das reduzierte Silber sofort in Form von schwarzem Schlamm aus.

7. Elektrolytische Reduktion eines Fixierbades

Für diesen Versuch baut man sich aus einer Kupferelektrode, einer Kohleanode, einem Amperemeter, einer Gleichspannungsquelle, einem Magnetrührer mit Fisch, einer Kristallisierschale die nebenstehende Versuchsanordnung auf :



Anschließend füllt man die Kristallisierschale mit Fixierbad, taucht die Elektroden hinein und legt mit Hilfe der Spannungsquelle eine Gleichspannung an, so daß an den Elektroden ungefähr eine Stromdichte von $1-2 \text{ mA/cm}^2$ vorliegt. Sofort setzt an der Kupferelektrode die Silberabscheidung ein.

8. Fällung von Silberionen in Form von Silbersulfid

8. Fällung von Silberionen in Form von Silbersulfid

In ein Reagenzglas füllt man ca. 25 ml Fixierbadlösung, die man vorher mit Hilfe von halbkonzentrierter Natronlauge auf einen pH-Wert von 10 einstellt.

Zu dem Fixierbad gibt man dann eine konzentrierte, wäßrige Natriumsulfidlösung.

Sofort entsteht Silbersulfid, was an der Bildung eines braunschwarzen Niederschlages zu erkennen ist.

9. Ionenaustausch

Für diesen Versuch füllt man eine Ionenaustauschersäule mit Lewatit MP 62, einem für die Silberrückgewinnung besonders gut geeignetem Austauscherharz. Dieses überführt man mit Hilfe von 4%iger HCl in seine Chloridform und damit in seine für den Ionenaustausch benötigte Form. Anschließend wäscht man zur Entfernung überschüssiger Chloridionen mit destilliertem Wasser nach. Anschließend belädt man die Säule mit verdünnter Fixierbadlösung ($[\text{Ag}^+] = 0,5-3 \text{ g/l}$)

Die anschließend mit dem Silberthiosulfatkomplex beladene Säule wird mit einer geringen Menge konzentrierter Kochsalzlösung bzw. Thiosulfatlösung regeneriert. Die aufkonzentrierte Silberlösung wird der Elektrolyse unterworfen bzw. im Eisenwolleeimer entsilbert.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- 1: H.-J. Kogelnik, Recycling von Silber aus photographischen Bädern. - Praxis (Chemie) 31, 353, 1982
- 2: H.-J. Kogelnik, Schulversuche zum Recycling von Silber aus photographischen Fixierbädern. - Praxis (Chemie) 33, Heft 10, 1984
- 3: G. Kolf, Silber-Recycling aus photographischen Lösungen : Eine Übersicht über die Verfahren, - Chem. Lab. Betrieb 32, 43 (1981)
- 4: Braun-Krieger, Anorg. Chemie mit Grundlagen der PC; 3. Aufl., 1974, BLV Verlagsgesellschaft München
- 5: Engels-Nowak, Auf der Spur der Elemente, 3. Aufl., 1983, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- 6: Stapf-Rossa, Chemische Schulversuche, Teil 2, Metalle, 4. Aufl., 1962, Volk und Wissen, Volkseigener Verlag, Berlin
- 7: Ludwig-Goetze-Glückner, Anorg. Chemie, 2. Aufl., 1977, C.C. Buchners Verlag, Bamberg