

Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Entwicklung der Amalgamchemie*)

Von Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. E. KUSS, Duisburg, Duisburger Kupferhütte

Da weder das Tainton- noch das New Jersey-Verfahren die wirtschaftliche Verarbeitung von chlorid-haltigen Zink-Lösungen erlauben, wurden Amalgam-Verfahren zur Herstellung von Zinkweiß und Zinkmetall entwickelt. Die grundlegenden Ergebnisse der wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen zeigen, daß in der Amalgamchemie ein weites Arbeitsfeld erschlossen wurde, das auch wirtschaftlich für die Herstellung zahlreicher Metalle bedeutsam werden kann.

Herstellung von Zinkweiß
Herstellung von metallischem Zink
Die Grundlagen des Amalgamverfahrens (Zink-Metall)
1) Einfluß von Fremdmetallen
2) Einfluß der Stromdichte
3) Verschlackung

4) Die Potentialverhältnisse
5) Überspannung des Wasserstoffes
Zementation mit Amalgamen, Amalgamaustauschreaktionen
Großanlagen und Anwendungsmöglichkeiten
Die technische Entwicklung
Zusammenfassung

Drei Wege führen im wesentlichen zum technischen Fortschritt. Der erste und einfachste, auch der meist beschrittene geht von Lücken in der Technik aus, die auf Beseitigung drängen. Der zweite geht auf wissenschaftliche Erkenntnisse zurück. Der dritte Weg wird von wirtschaftlichen Notwendigkeiten bestimmt und wird aus der Symbiose von wirtschaftlichem und technischem Denken geboren. Für ihn ist die Anwendung der Amalgamchemie für die Zink-Gewinnung ein Beispiel.

Das Zink zählt zu den wichtigsten Metallen. Zu seiner Gewinnung als Reinstzink sind verschiedene Wege entwickelt worden, die jeweils der Eigenart der Rohstoffe angepaßt sind. Das elektrolytische, vor allem das Tainton-Verfahren, und das thermische, New Jersey-Verfahren, ergeben beide ein Zink von mehr als 99.99% Reinheit, das sog. 4-Neuner-Zink. Beide ermöglichen jedoch nicht die wirtschaftliche Verarbeitung von chlorid-haltigen Zink-Lösungen. Die Zink-Gewinnung in einer Hütte wie der Duisburger Kupferhütte, die Laugen des chlorierenden Röstprozesses verarbeitet, führte nur zu einem als Rohstoff verwertbaren Zinkoxyd. Dieser Prozeß war vor dem Kriege völlig unwirtschaftlich und nur über Subventionen zu betreiben. Bei der Bedeutung der Zink-Produkte im Rahmen der Gesamtwirtschaft der Hütte aber war ein solcher Zustand eine ständige Gefahr für das Unternehmen. Der Beseitigung dieser Gefahr galt eine umfassende Forschungstätigkeit: Nach dem Studium und der Prüfung aller Möglichkeiten, die in der wissenschaftlichen und technischen Literatur beschrieben waren, wurde schließlich das Zink-Amalgam als Helfer herangezogen, zunächst zur Gewinnung von Zinkweiß.

Herstellung von Zinkweiß

Das Verfahren wurde in mehreren Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wurde Zink-Amalgam hergestellt, das Zink-Amalgam in einer anschließenden Apparatur unter Verwendung von Natriumbicarbonat als Elektrolyt zersetzt und in Zinkcarbonat übergeführt, das schließlich durch einen Glühprozeß in Zinkoxyd verwandelt wurde. Bei dem Prozeß entsteht in den Endprodukten Zinkoxyd und Chlor. Das Zinkoxyd konnte in allen Teilchengrößen je nach den Verfahrensbedingungen

hergestellt werden und war ein ausgezeichnetes, den besten Pigmenten gleichwertiges Zinkweiß. Marktschwierigkeiten standen aber dieser Entwicklung entgegen.

Nr.	Ausgangsstoffe	Kennzeichen	Produkte
I	$x\text{ZnCl}_2 + y\text{Hg} + 2\text{xe}$	Amalgam-Zelle	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y + x\text{Cl}_2$
IIa	$2\text{Zn}_x\text{Hg}_y + x\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4x\text{H}_2\text{O} - 4\text{xe}$	Weiß-Zelle	$x\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2x\text{H}_2 + 2x\text{NaOH} + 2y\text{Hg}$
IIb	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Drehrohrofen	$2\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
IIc	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2$	Regenerierung	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Amalgamverfahren (Zinkweiß)

Herstellung von metallischem Zink

Es wurde daher aus wirtschaftlichen Notwendigkeiten der Weg zum Metall über Amalgam gesucht. Zwei Möglichkeiten bestehen hierfür: In beiden Fällen wird in der ersten Stufe Zinkamalgam hergestellt. Bei der ersten Möglichkeit wird das Zinkamalgam thermisch, bei der zweiten elektrolytisch zersetzt. Beide Wege wurden studiert. Der thermische Weg bot zwar in Kombination mit der Verwendung von Quecksilberturbinen interessante Entwicklungsmöglichkeiten, das gewonnene

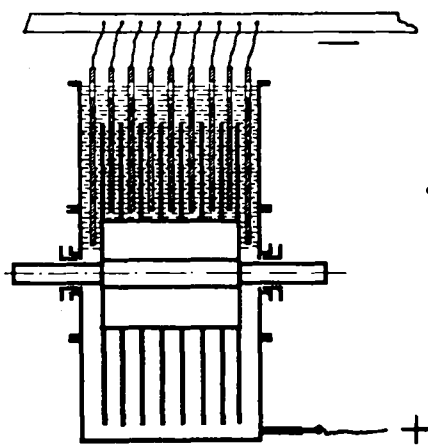
Nr.	Ausgangsstoffe	Kennzeichen	Produkte
I	$x\text{ZnCl}_2 + y\text{Hg} + 2\text{xe}$	Amalgam-Zelle	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y + x\text{Cl}_2$
IIa	Zn_xHg_y	Destillation	$x\text{Zn} + y\text{Hg}$
IIb	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y - 2\text{xe}$	Metall-Zelle	$x\text{Zn} + y\text{Hg}$

Amalgamverfahren (Zinkmetall)

Zink aber enthielt alle Verunreinigungen, die bei der Amalgam-elektrolyse mitabgeschieden werden, und außerdem kleine Mengen Quecksilber. Die elektrolytische Zersetzung des Amalgams bot zunächst scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten, die so groß waren, daß die beiden Sachbearbeiter, darunter ein erfahrener Fachmann der Polarographie, den Auftrag als undurchführbar zurückgaben. Es mußten neue apparative Formen entwickelt werden. Die Versuche hatten gezeigt, daß insbes. bei horizontaler Anordnung der Elektroden durch Bildung von Zink-Bäumchen infolge ungünstiger Stromdichteverteilung die Elektrolyse erheblich gestört wurde. Es wurde an die Verwendung rotierender Kathoden, wie sie z. B. bei der Cadmium-Elektrolyse bekannt sind, gedacht. Für diesen Gedanken bot die vertikale

*) Über das gleiche Thema trug der Verfasser auf der Hauptversammlung der GDCh Frankfurt vor; dabei hat er als Schüler von A. Stock anknüpfend an die vorausgegangene Stock-Ehrung darauf hingewiesen, daß A. Stock in seinen Arbeiten vor den Gefahren des giftigen Quecksilbers gewarnt, aber auch gelehrt hat, sich vor diesen Gefahren zu schützen, und damit die Brücke geschlagen hat, über die wir in das Neuland „Amalgamchemie bzw. -technik“ gehen können.

Amalgamzelle, die bereits bei der Zinkamalgam-Herstellung versuchsweise benutzt wurde, eine Entwicklungsmöglichkeit. Diese Zellenform, erstmalig in einem polnischen Patent¹⁾ beschrieben, wurde nach konstruktiven Verbesserungen durch



A 296.1 Bild 1 Metall-Zelle

Honsberg²⁾ in der Chloralkali-Elektrolyse verwendet. Aus ihr ließ sich eine Metallzelle entwickeln, wie sie Bild 1 zeigt. Es werden rotierende amalgamierte Scheiben mit ihrem unteren Teil durch einen Amalgam-Sumpf und im oberen Teil durch einen normalen schwefelsauren Zinksulfat-Elektrolyten bewegt. Im Gegensatz zur Amalgamzelle werden dabei die amalgamierten Scheiben anodisch geschaltet und ihnen ihrer Kreisform angepaßte Aluminium-Ble-

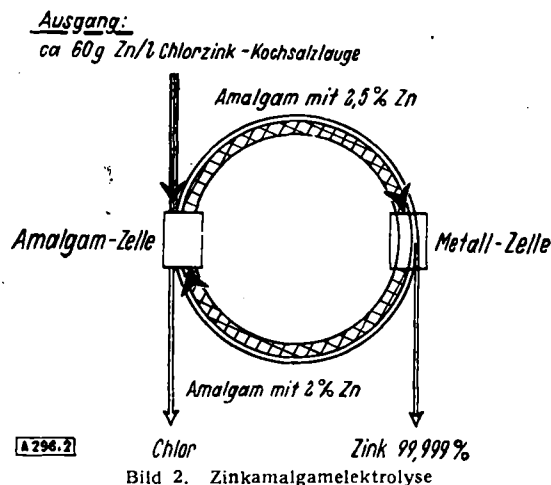
che als Kathoden gegenübergestellt. Durch diese neue Zellenform wurde eine gleichmäßige Stromdichte verteilt, und es gelang nicht nur, auf Anhieb eine störungslose Zersetzung des Amalgams zu erreichen, sondern – und das war das Überraschendste – auch ein Zink zu gewinnen, das spektralrein war.

Die Grundlagen des Amalgamverfahrens (Zink-Metall)

Dieses Ergebnis wurde offenbar durch besonders günstig gewählte Arbeitsbedingungen erreicht, die durch das Studium der Literatur und systematische Untersuchungen sichergestellt werden mußten.

In der Literatur findet man verstreut eine Reihe von Angaben über die Herstellung und die Eigenschaften von Amalgamen, z. T. in Verbindung mit ihrem Einsatz für die Gold-Gewinnung bzw. für die Gewinnung von Natriumhydroxyd oder Natriumsulfid. Die Zustandsdiagramme³⁾, die mit Hilfe der thermischen Analyse und anderer physikalischer Methoden, wie elektrischer und magnetischer Messungen, aufgenommen wurden, geben Auskunft über den Aufbau der binären Systeme. Hinzu kommen die Beobachtungen und Ergebnisse der Polarographie⁴⁾. Von der Gewinnung von Zink über Zink-Amalgam erfährt man aus einigen Patenten⁵⁾, insbes. aus dem Patent von Reed, das vor etwa 35 Jahren genommen worden ist. Augenscheinlich aber ist es in der Zwischenzeit in Vergessenheit geraten, vielleicht, wie wir auf Grund unserer heutigen Erfahrungen annehmen möchten, weil technische Schwierigkeiten unüberwindlicher Art aufgetreten sind.

Für unseren Zweck war aus der Literatur wenig zu entnehmen. Bei den daher notwendigen Untersuchungen zur Systematik gingen wir davon aus, daß der Prozeß in zwei Stufen und im Kreislauf durchgeführt werden müsse. Bild 2 gibt im Schema die Zink-Gewinnung.



¹⁾ Poln. Pat. Nr. 9327 [1927].
²⁾ DRP. 686551 vom 21. 5. 1938.
³⁾ M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen; Berlin 1936.
⁴⁾ M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden; Berlin 1950 (s. insbes. Literaturverzeichnis S. 330ff.).
⁵⁾ DRP. 64409 [1891]; DRP. 70007, 73224, 83007 [1892–1893]; DRP. 77004, 88230, [1892, 1893]; A.P. 678816 [1905]; A.P. 791 401 [1905]; A.P. 1200025 [1915] (Reed).

Die Zinkchlorid-Lösung, die im übrigen in irgendeinem beliebigen technischen Prozeß anfallen kann, wird in erster Stufe der Amalgamzelle zugeführt. Hier wird das Zink-Ion zur Quecksilber-Kathode transportiert, dort entladen, und zwar unter solchen Bedingungen, daß sich Amalgam bildet – das ist nicht zwangsläufig, wie später näher beschrieben wird.

Hier sei eingefügt, daß das an der Anode gleichzeitig entstehende Chlor insbes. zum Erzaufschluß unter Rückgewinnung von Zinkchlorid benutzt werden kann. Ein Kreislauf, bei dem das für den Erzaufschluß wertvolle Aufschlußmittel Chlor im Metallgewinnungsprozeß selbst hergestellt wird, ist technisch von größter Bedeutung. Höpfner und Günther⁶⁾ haben früher schon einmal an diesen Kreislauf gedacht. Sie haben dieses Ziel aber technisch nicht erreicht. Eine in England gebaute Anlage mit Diaphragmenzellen hat sich augenscheinlich nicht durchsetzen können.

Das in der Amalgamzelle gebildete Metallamalgam fließt zur Metallzelle, in der es anodisch geschaltet wird. Hier wird das Zink des Amalgams in einem schwefelsauren Zinksulfat-Elektrolyten gelöst, zur Aluminiumkathode transportiert und abgeschieden. Der Hilfsstoff Quecksilber ist also nur Transporteur.

Aus der Systematik sei im einzelnen folgendes erwähnt:

1) Einfluß von Fremdmetallen

Es ist bekannt, daß Spuren von Verunreinigungen die normale Zinksulfat-Elektrolyse zum Erliegen bringen können. Die Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen auf die Amalgam-Elektrolyse war daher von fundamentaler Bedeutung. Durch verhältnismäßig einfache Versuche konnte festgestellt werden, daß die Amalgam-Elektrolyse praktisch von Verunreinigungen unabhängig ist. Untenstehende Tabelle zeigt beispielsweise eine Ausgangszinklösung, die stark verunreinigt ist, bei der Elektrolyse keinerlei Störungen ergab und im Endprodukt zu spektralreinem Zink führte. Bei der Unreinheit der Zink-Lösung war ein solches Ergebnis zweifellos eine Überraschung.

Auf 1000000 Gewichtsteile Zink entfallen beispielsweise:

an Zinkbegleitern	in der Ausgangslauge	im Endprodukt
Aluminium	100–300 Teile	3 Teile*)
Barium	50 „	—
Blei	1000–2000 „	—
Cadmium	2000–3000 „	—
Calcium	40000–60000 „	—
Eisen	20 „	—
Kobalt	100 „	—
Kupfer	50–150 „	0,5 Teile
Magnesium	50000 „	—
Mangan	10–50 „	—
Natrium	< 10* „	—
Nickel	1000–2000 „	—
Quecksilber	— „	2 Teile
Thallium	400–1000 „	—
Zinn	80 „	—

*) Al aus Kathoden-Blech.

Reinigungseffekt bei der Zinkamalgam-Elektrolyse

In der ersten Stufe bei der kathodischen Zink-Abscheidung in der Amalgamzelle werden andere Metalle noch teilweise mitabgeschieden. Bild 3 zeigt, wie weit einige wichtige Metalle in Abhängigkeit vom Entzinkungsgrad des Ausgangselektrolyten und von der Stromdichte mitabgeschieden werden.

2) Einfluß der Stromdichte

Nicht nur die Abscheidung der Verunreinigungen ist eine Funktion der Stromdichte und der Zink-Konzentration, sondern auch die Zink-Abscheidung selbst. Im Bild 4 sind für verschiedene Temperaturen das Gebiet der störungsfreien und der durch zwei Effekte gestörten Elektrolyse in Abhängigkeit von Zink-Konzentration und Stromdichte angegeben. Es ist daraus zu ersehen, daß mit steigender Temperatur und steigenden Zink-Konzentrationen auch größere Stromdichten erlaubt sind. Außerhalb des störungsfreien Gebietes treten zwei Störeffekte auf, die als Bedeckungs- und Bewegungseffekt bezeichnet werden. Der Bewegungseffekt tritt infolge hoher Stromdichten bei Ionen-Verarmungen auf, die zu örtlichen Veränderungen der

⁶⁾ DRP. 101177 vom 19. 5. 1895; E.P. 24573 vom 3. 11. 1897; DRP. 366486 vom 29. 10. 1919.

der positiven Seite gegenüber. So haben z. B. die Amalgame von Nickel und Kobalt elektrolytische Lösungsdrucke, welche positiver liegen als das Potential des relativ edlen Kupfers.

Sehr anschaulich erscheint diese Potentialverschiebung der Eisenmetalle, wenn man einige wichtige Metallamalgame in der Reihenfolge

- a) ihrer elektrolytischen Halbstufenpotentiale
- b) ihrer anodischen Auflösung durch chemische Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat-Lösung)⁹⁾

zusammenstellt:

- a) Fe—Co—Ni—Zn—Cd—Ti—Pb—Cu
- b) Zn—Cd—Ti—Pb—Cu—Fe—Co—Ni

Die Lage der anodischen Auflösungspotentiale von Nickel- und Kobaltamalgame wurde im Vergleich mit Kupferamalgame durch Messungen der anodischen Stromspannungskurven (Bild 6) bestimmt.

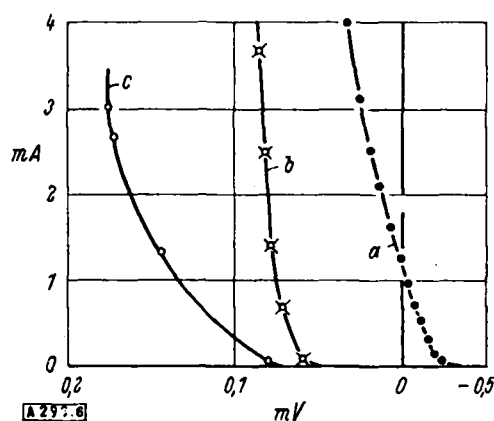


Bild 6. Anodische Oxydations-Potentiale
Anodische Stromspannungskurven von:
a) Kupferamalgame; b) Kobaltamalgame;
c) Nickelamalgame

ergab sich, daß die anodischen Lösungspotentiale von Nickel und Kobalt positiver als das des Kupfers sind.

Die Eigentümlichkeit der Potentialverhältnisse bei den Metallen der Eisen-Gruppe ist für die Amalgamelektrolyse wichtig. Sie verhindert, daß die Elektrolysegifte Kobalt und Nickel in den Elektrolyten der Metallzelle gelangen. Bei Cadmium und Thallium, den hauptsächlichsten Verunreinigungen des Zinks, wird die Raffinationswirkung der Amalgamelektrolyse gegenüber der Elektrolyse fester Metalle ganz wesentlich dadurch erhöht, daß kein Anodenschlamm auftritt und die in der Anode sich anreichernden Metalle durch das Zinkpotential vor der Auflösung im sauren Elektrolyten geschützt sind. Ein Maß für diese Schutzwirkung ist die Differenz der Potentiale zwischen Zink-Amalgame einerseits und den Amalgamen von Cadmium und Thallium andererseits. Die Größe des Trenneffektes läßt sich mit Hilfe der Nernstschen Beziehung, welche die Änderung des Potentials eines Metalls mit seiner Konzentration in der wäßrigen und der quecksilbernen Lösung zu berechnen gestattet, ermitteln.

Z. B. beträgt die Potentialdifferenz zwischen Zink- und Cadmium-Amalgame bei gleicher molarer Konzentration der Metalle in der wäßrigen und der Amalgamephase 0,40 Volt. Da mit der Abnahme der Cadmium-Konzentration im Elektrolyten um eine Zehnerpotenz das Cadmium-Potential (nach Nernst) um 0,029 Volt negativer wird, ergibt sich bei beibehaltener gleicher molarer Konzentration der Metalle in der Amalgamephase Potentialgleichheit von Zink- und Cadmium-Amalgame dann, wenn die molare Konzentration des Cadmiums in der wäßrigen Phase $0,40:0,029 = \sim 14$ Zehnerpotenzen kleiner als die des Zinks ist. Daraus folgt für die anodische Zersetzung eines 2,5proz. Zink-Amalgams mit einem Cadmium-Gehalt von ca. 5%, daß theoretisch auf ein Mol Zink 10^{-14} Mol Cadmium mit in Lösung gehen und dann an der Kathode mitabgeschieden werden können. Diese Konzentration liegt außerhalb jeder analytischen Nachweisbarkeitsgrenze. Bereits eine Potentialdifferenz von 0,2 Volt, entsprechend einem Konzentrationsunterschied von 10^{-7} , würde einen ausreichenden Trenneffekt ergeben mit einem Cadmium-Gehalt im Kathodenzink von etwa 0,00002%.

⁹⁾ A. Smith u. Russel, J. chem. Soc. [London] 1929, 2398—4021.

Praktisch erreicht man diese theoretischen Grenzwerte nicht, da der dünne Amalgamfilm der Anode während der Elektrolyse oberflächlich sehr stark an Zink verarmt, so daß die Potentialdifferenz durch die Verschiebung der Amalgamkonzentration erheblich vermindert wird und man nicht mit Gleichgewichtseinstellung rechnen kann.

Die Sperrwirkung der Amalgamelektrolyse soll Bild 7 noch verdeutlichen. Auf ihm ist die elektrolytische Raffination

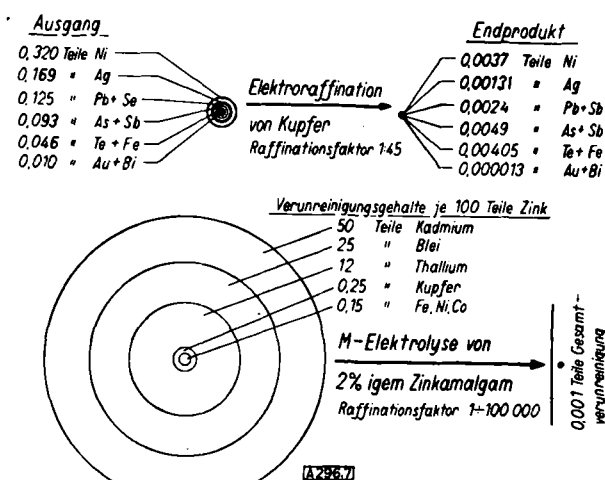


Bild 7
Elektroraffination und M-Elektrolyse

von Kupfer mit der Elektrolyse von Zink-Amalgame verglichen. Die oberen kleineren Kreise zeigen den Vorgang der Raffination an festen Anoden. Ein der Elektrolyse unterworfenen Kupfer mit einem Gesamtgehalt von 0,763% Verunreinigungen enthält nach der Raffination noch 0,0164% Verunreinigungen.

Der Raffinationseffekt ist also 45:1. Ganz anders verhält sich ein Zink-Amalgame, das wesentlich stärker verunreinigt ist und auf 100 Teile Zink rund 87 Teile Verunreinigungen enthält. Das durch Elektrolyse aus dem Amalgame gewonnene Zink enthält nur noch Verunreinigungen in der Größenordnung, die einem Raffinationseffekt von 1:100000 entspricht. Auf der Zeichnung kann diese Größenordnung durch einen Punkt nicht mehr maßstäblich dargestellt werden.

5) Überspannung des Wasserstoffes

In der Darstellung der Potentiale steht Wasserstoff weit unterhalb des Zinks, d. h. um über 0,7 Volt nach der elektropositiven Seite, so daß an sich daher aus wäßrigen Lösungen eine Abscheidung des Zinks nicht möglich sein sollte. Nur der Eigentümlichkeit, daß zur Abscheidung des Wasserstoffs an einer Zink-Kathode eine Überspannung notwendig ist, ist es zu verdanken, daß wir eine Technik der Zink-Elektrolyse haben. Obgleich das Potential des Zinks im Amalgame nur wenig geändert ist, sind die Verhältnisse bei der Amalgamelektrolyse noch günstiger, weil die Überspannung des Wasserstoffs am Zink-Amalgame noch höher als am kompakten Zink ist. Bei der normalen Zink-Elektrolyse kann nun aber die Überspannung z. B. durch Abscheidung von sog. Elektrolysegiften unter Bildung von Lokalelementen leicht aufgehoben und damit die Elektrolyse empfindlich gestört werden. Bei der Amalgamelektrolyse können Lokalelemente infolge der flüssigen Kathoden sich nicht ausbilden. Daher schaltet diese Erscheinung schon aus diesem Grunde aus. Der Wasserstoff verhält sich an der Quecksilber-Kathode im übrigen so, als ob er nicht einwertig, sondern halbwertig sei. Sein Mitabscheidungspotential wird also mit steigendem p_H -Wert der Lösung zu höheren Spannungen verschoben. Dieser Eigentümlichkeit zusammen mit der Potentialverschiebung der Alkalimetalle bei der Amalgambildung verdankt die Alkaliamalgamelektrolyse ihre Existenz.

Die Überspannung des Wasserstoffs läßt sich mit Depolarisationsmitteln aufheben. So wird z. B. Zink-Amalgame durch eine salzsaure $FeCl_3$ -Lösung stürmisch unter Bildung einer Schaumhaube zersetzt. Der zeitliche Zusammenbruch der Schaumhaube

erfolgt so exakt in Abhängigkeit vom Zink-Inhalt des Amalgams, daß diese Erscheinung zum Ausbau einer Zink-Schnellanalyse für den Betrieb verwendet wurde.

Zementation mit Amalgamen, Amalgamaustauschreaktionen

Die Gesetzmäßigkeit der Potentialeinstellung an Amalgamen führt zu einer weiteren wichtigen Anwendung. Bekannt sind die Vorgänge der Zementation, des Austausches eines unedleren Metalls gegen ein edleres. Diese Vorgänge vollziehen sich mit großer Geschwindigkeit. Die gleichen Zementationsvorgänge vollziehen sich bei Benutzung von Amalgamen. Auch hier können große Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden, wenn man für eine möglichst große Phasengrenzfläche sorgt, d. h. das Amalgam durch kräftige Bewegung in die zu zementierende Lösung verteilt. Zur Durchführung der Zementationen mit Amalgamen wurde der sog. Austauscher entwickelt, wie er weiter unten beschrieben wird.

Die Zementation verläuft recht genau nach der Gesetzmäßigkeit der Reaktion erster Ordnung. In Bild 8 zeigt die geradlinige Abnahme der logarithmisch aufgetragenen Cadmium-Konzentrationen mit der Zeit, daß die Gleichung $\log c = \log c_0 - k \cdot t$ (c_0 = Ausgangskonzentration, t = Zeit in min) erfüllt wird. Die Zementation wurde bei 60° und 90° und Rührgeschwindigkeiten von 300 bzw. 275 Umdrehungen je Minute durchgeführt.

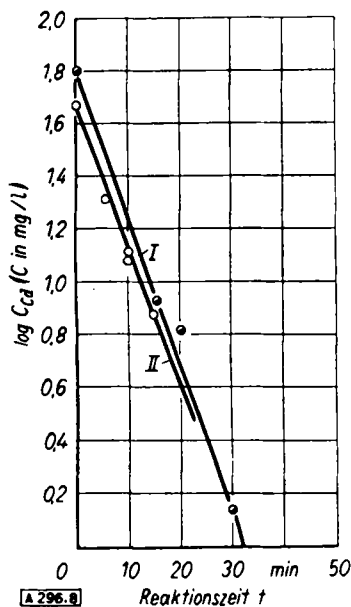


Bild 8
Cd-Zementation mit Zn-Amalgam
Kurve I: Bei 60°, 1% Zn im flüssigen Amalgam, 300 Rotordrehungen je Min.
Kurve II: Bei 90° ohne Zn im flüssigen Amalgam, 275 Rotordrehungen je Min.
Konstante k der Reaktionsgleichung: $\log C_{Cd} = \log C_0 - k \cdot t$ bei
I = 0,056; bei II = 0,053

theoretischer Überlegung einerseits abhängig von der Größe der Berührungsoberfläche zwischen Amalgam und Lösung, andererseits von der Reaktionsfähigkeit einer vorgegebenen Amalgamoberfläche.

Die Zementation mit Amalgamen hat den besonderen Vorteil des stufenweisen quantitativen und stöchiometrischen Ablaufs. Das Ende solcher Vorgänge ist leicht feststellbar, da nach Vollzug des Austausches sich ein Potentialsprung einstellen muß, der durch Messung bequem zu verfolgen ist.

Der Spannungsverlauf von Amalgamaustauschreaktionen wurde an den Beispielen Zink-Amalgam + Cadmiumsalz-Lösung und Zink-Amalgam + Thalliumsalz-Lösung durch exakte Ermittlung der Gleichgewichtspotentiale des Zinks über den praktisch möglichen Konzentrationsbereichen gemessen. Wie das Diagramm Bild 9 zeigt, sind die Potentiale ausschließlich vom Lösungsdruck des Zinks abhängig. Erst wenn dieses aufgebraucht ist, erscheint ein Potentialsprung auf das Niveau des nächst edleren Metalles, also auf das von Cadmium bzw. Thallium.

Mit Hilfe des Kompensationsverfahrens zur Messung der E. M. K. wurde zunächst das Potential von Zink-Amalgam gegen 1*n*-Zinksulfat-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration des Zinks im Amalgam gemessen.

Sodann wurde einer gewogenen Menge Amalgam von bekanntem Zink-Gehalt die äquivalente Menge einer ebenfalls 1*n*-Cadmiumsulfat-Lösung in einzelnen Portionen zugegeben. Bei jeder Teilreaktion wurde

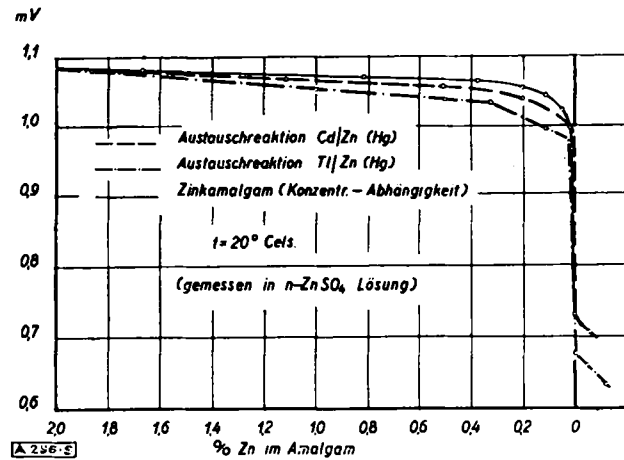


Bild 9. Potentiale von Austauschreaktionen

die Endstellung des Potentials, die den völligen Verbrauch der Cadmium-Ionen anzeigt, gemessen. Während der Reaktion wurde gleichmäßig mechanisch gerührt. Die Endwerte der Einzelreaktionen ergeben eine Potentialgleichgewichtskurve für die Austauschreaktion bis zum Verbrauch des Zinks im Amalgam. Der Endpunkt der Reaktion wird durch den senkrechten Abfall der Spannung um etwa 0.4 Volt angezeigt. In gleicher Weise wurde die Austauschreaktion von Zink-Amalgam mit einer Thallium-Lösung verfolgt. Für den Verlauf der Zink-Potentiallinie in den beiden ternären Systemen ist bezeichnend, daß sie weder durch Cadmium noch durch Thallium wesentlich verschoben wird.

Hier ist zu erwähnen, daß derartige streng stöchiometrisch verlaufende Austauschreaktionen ausgezeichnet für eine schnelle und exakte analytische Bestimmung der Metallgehalte im Amalgam angewendet werden können. Z. B. wird der Zink-Gehalt eines Amalgams durch Ausschütteln mit einer Plumbat-Lösung bekannten Blei-Gehaltes bestimmt, wobei als Endpunktanzeige das dem Amalgam in geringer Menge zugefügte Cadmium-Metall unmittelbar nach dem Zink-Austausch als unlösliches Cadmiumhydroxyd in der Lösung eine Trübung und gleichzeitig eine Verschlackung des Amalgams bewirkt.

Ist die Potentialdifferenz für die gewünschte Trennung der Metalle nicht ausreichend, so kann man das Potential eines oder beider auszutauschenden Metalle, wie es z. B. in der analytischen Chemie bei elektrolytischen oder polarographischen Bestimmungen seit langem bekannt ist, durch die Wahl des Elektrolyten beeinflussen. Bekannt ist aus der analytischen Chemie die Potentialverschiebung durch Kompleksalzbildung, z. B. durch Ammine oder Cyanide. Man kann dadurch die Potentialdifferenz zweier Metalle nicht nur vergrößern, man kann sogar die Potentiale zweier Metalle umkehren. Außer der Kompleksalzbildung kann dazu das Wegfangen eines Metall-Ions durch Bildung eines schwerlöslichen Salzes dienen. Wird z. B. Thallium-Amalgam mit konzentrierter Cadmiumchlorid-Lösung gerührt, so erhält man nach einiger Zeit nahezu thallium-freies Cadmium-Amalgam, während sich aus der Lösung schwerlösliches Salz abgeschieden hat. Bild 10 gibt eine Darstellung der hier zugrunde liegenden Potentialverhältnisse. Im Diagramm sind die Potentiale von reinem Cadmium-Amalgam und von thallium-haltigem Cadmium-Amalgam im Kontakt mit Cadmiumchlorid-Lösungen in Abhängigkeit von deren Konzentration aufgetragen. Durch die Bildung eines sehr schwer löslichen Cadmium-Thalliumchlorids wird das Potential so verschoben, daß ein Austausch des an sich edleren Thalliums aus dem Amalgam gegen das an sich unedlere Cadmium in der Lösung ermöglicht wird.

Diese Austauschreaktionen erschließen eine Fülle von neuen technischen Möglichkeiten. Eine spezifische Bedeutung kommt ihnen bei der Laugereinigung zu. Sind mehrere metallische Verunreinigungen enthalten, so besteht durchaus die Möglichkeit, sie nacheinander zu entfernen. Man kann aber auch alle Verunreinigungen gemeinsam entfernen und zunächst ein Mehrmetall-Amalgam herstellen, das dann stufenweise zerlegt wird. Auf diese Weise kann man aus sehr verdünnten Lösungen die Metalle in Form von Metall-Amalgamen aufkonzentrieren und anschließend zu konzentrierten Metallsalzlösungen

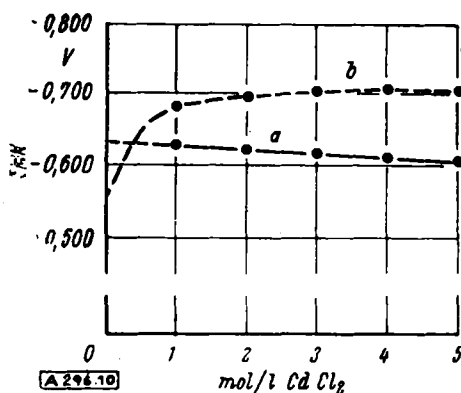


Bild 10
Potential-Umkehr durch Doppelsalzbildung
Potentiale von a) — reines Cadmium-Amalgam (5% Cd), Potentiale von b) — thalliumhaltigem Cadmium-Amalgam (5% Cd, 0,5% Tl) im Kontakt mit an Thalliumchlorid gesättigten Cadmiumchlorid-Lösungen

Weiter wurde gefunden, daß bei Benutzung von Zink-Amalgam zur Zementation von Nickel sich Amalgame bilden, in denen vier und mehr Teile Zink an einen Teil Nickel gebunden sind. Während bei den bereits beschriebenen Austauschreaktionen das Zink des Amalgams vollständig gegen das edlere Cadmium bzw. Thallium austauscht, wird andererseits bei Kupfer- und den Eisenmetallen ein Teil des Zinks im Amalgam durch Legierungsbildung so veredelt, daß die Reaktion bei bestimmten Konzentrationen der im Amalgam gebildeten Legierung zum Stillstand kommt. Diese Legierungsbildung wurde insbes. beim Austausch des Kupfers und der Eisenmetalle mit Zinkamalgame untersucht⁹⁾. Da Kupfer und vor allem die Eisenmetalle in Quecksilber sehr schwer löslich sind, bilden auch die Legierungen mit Zink unlösliche feste Amalgame, die die Fließfähigkeit des Amalgams beeinträchtigen und seine Oberfläche inhomogenisieren, indem die spezifisch leichteren festen Legierungskristalle aufschwimmen und dadurch die für die Elektrolyse und auch die für die Austauschprozesse wichtige Wasserstoff-Überspannung verabsenken.

Analytisch konnte zunächst festgestellt werden, daß diese festen Zink-Kupfer- und Zink-Eisenmetall-Amalgame nach vollständigem Austausch des reaktionsfähigen Zinks gegen edlere Metalle (Cd, Tl, Pb, Cu) bestimmte Metallverhältnisse zeigten, und zwar bildeten sich Messingamalgame mit einem Verhältnis von 2 Cu:1 Zn und Nickel-Zink-Amalgame, die auf 1 Atom Zink Atom Nickel enthalten.

Potentialmessungen an Nickel-Zink- und Kupfer-Zink-Amalgam bei verschiedenen Verhältnissen von Nickel bzw. Kupfer zu Zink zeigen, daß das Zink-Potential durch die Bildung von Legierungen im Amalgam zur elektropositiven Seite verschoben wird. Über das Verhalten zweier in Quecksilber gelöster Metalle zueinander, insbes. auch von hochverdünntem Kupfer-Zink-Amalgam, sind bereits von G. Tamman und W. Jander¹⁰⁾ mit Hilfe von Potentialmessungen Untersuchungen durchgeführt worden. In ähnlicher Weise wurde der Potentialverlauf von Zink-Amalgam mit verschiedenen Nickel-Zusätzen gemessen (Bild 11). Bei einem Verhältnis von Zink zu Nickel wie etwa 1:1 unterschreitet die Kurve die Halbstufenpotentiale von Cadmium und Thallium. Dieser Befund steht im Einklang mit der beobachteten Tatsache, daß ein Nickel-Zink-Amalgam dieser Zusammensetzung nicht mehr in der Lage ist, Cadmium und Thallium, deren Potentiale um 0,4 bzw. 0,5 Volt edler liegen als das des reinen Zink-Amalgams, auszuzementieren. Im Bild 12 ist in gleicher Weise der Einfluß von Kupfer auf das Zinkpotential im Amalgam dargestellt. Der Verlauf der Potentialkurve zeigt, daß bis zu einem Kupfer-Zink-Verhältnis im Amalgam von 57,4 At.% Cu zu 33,6% Zn nur relativ geringe Abweichungen von den Potentialen von reinem Zink-Amalgam entspr. Konzentrationen auftreten, daß jedoch bei weiterem Kupferzusatz das Potential steil auf dasjenige von reinem Kupferamalgame abfällt. Ein Zink-Kupfer-Amalgam mit mehr als etwa 68 At.%

gelangen. So lassen sich Spuren von Thallium aus der Lauge entfernen und über das Amalgam in Form von hochkonzentrierten Thalliumnitrat-Lösungen gewinnen, aus denen man Thallium-Verbindungen oder auch Thallium gewinnen kann. Diese Vorgänge können in einer gewissen Konkurrenz stehen zu den Anreicherungsverfahren mit Kationenaustauschern.

Kupfer in der Kupfer-Zink-Legierung ist also nicht mehr in der Lage, durch Austausch weiteres Kupfer aus einer Lösung im Austausch gegen Zink aufzunehmen. Die gebildete Kupfer-Zink-Legierung, die z. B. durch Abdestillieren des Quecksilbers rein erhalten werden kann, entspricht den α -Mischkristallen im Zustandsdiagramm Kupfer-Zink. Ähnliches liegt auch bei den Eisenamalgame vor. Diese Verbindungen haben schmierigen, butterähnlichen Charakter und werden in der Literatur auch als „Amalgambutter“ bezeichnet, über die lange Zeit Unklarheit bestand. Sie entsteht bei der Natriumamalgamelektrolyse einfach durch Austausch von Natrium des Natriumamalgame gegen Verunreinigungen, insbes. Eisen der elektrolysierten

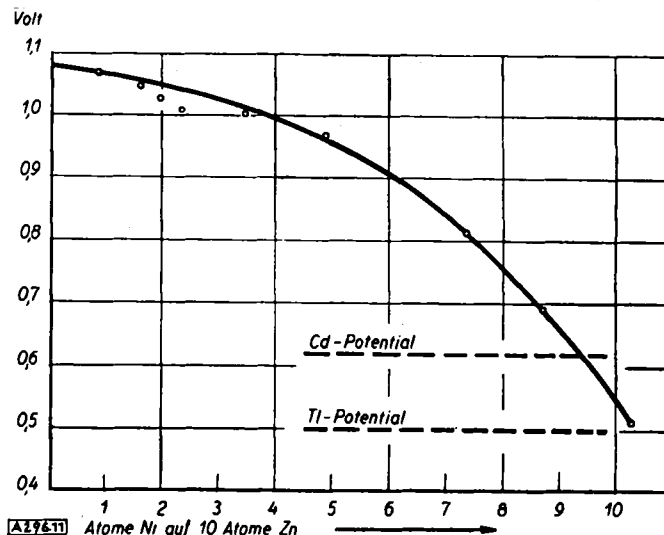


Bild 11
Legierungsbildung im Amalgam

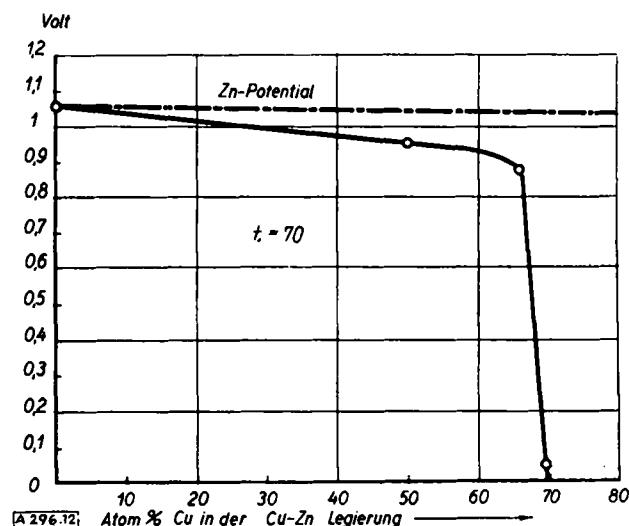


Bild 12
Legierungsbildung im Amalgam

Alkalichlorid-Lösung. Man kann diese Störungen in einfachster Weise dadurch vermeiden, daß man die Lauge vor ihrem Eintritt in die Elektrolysezelle einer Vorreinigung mit Natriumamalgame unterwirft. Eine besonders interessante Anwendung des Austauschprinzips ist in der indirekten Elektrolyse zu finden. Beispielsweise kann man die Natriumamalgamelektrolyse und die Zementation von Mangan aus manganhaltigen Lösungen miteinander koppeln. Ein solches Verfahren kann man im Kreislauf führen und zu einem neuen Mangan-Verfahren ausbauen.

Das eigenartige Neue ist, wie bereits beschrieben wurde, das flüssige Metall in Form des Amalgams mit einer Ordnungsmöglichkeit, die dem festen Aggregatzustand verschlossen ist. Hieraus erklärt sich die stufenweise Einstellung der Potentiale, die selektive Zementation, die streng stöchiometrisch verläuft, daher auch die technisch interessante Umarbeitungsmöglichkeit von Mehrmetallamalgame und der Sperreffekt, der das Geheimnis der Reinstmetallgewinnung lüftet.

⁹⁾ R. Schenck u. Mitarb., Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Staatl. Forsch.-Inst. f. Metallchem., Marburg/Lahn.
¹⁰⁾ G. Tamman u. W. Jander, Z. anorg. u. allgem. Chem. 124, 105–22 [1922].

Die technische Entwicklung

Eine unendliche Fülle von Arbeit brachte die Auswirkung dieser Beobachtungen für die Technik. Unter Einsatz eines großen Mitarbeiterstabes und jahrelanger Arbeit konnte die technische Seite des Problems gelöst werden. Heute ist die Zink-amalgamelektrolyse gesichert, und vielleicht ist es in nicht ferner Zeit möglich, die erste Großanlage zu finanzieren.

Bild 13 zeigt schematisch den Gesamtprozeß, der aus drei Kreisprozessen zusammengesetzt ist. Im ersten Prozeß wird das

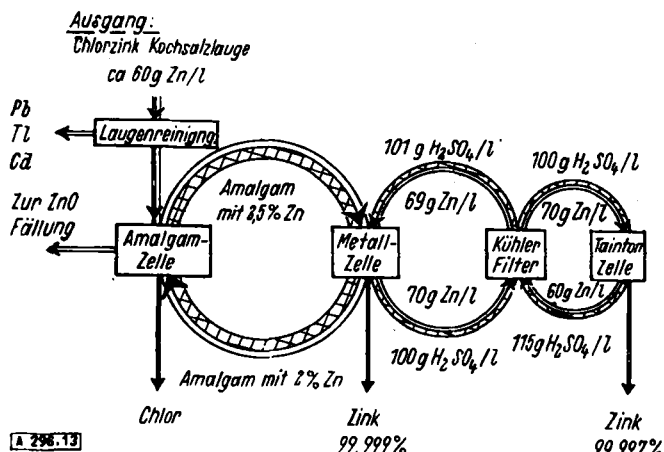


Bild 13
Zinkamalgam-Elektrolyse (Kreisläufe)

Zink-Amalgam hergestellt und zersetzt, im zweiten Prozeß wird der Elektrolyt der Metallzelle gereinigt und gekühlt, im dritten Anreicherungen an Zink im Elektrolyten der Metallzelle auf die Ausgangskonzentration zurückgebracht. Die etwa 50–60 g/l enthaltende Lauge von 60–70° wird nach einer Vorreinigung zur Amalgamzelle geleitet. Bei dieser Vorreinigung werden störende Metalle, die kathodisch mit abgeschieden werden, insbes. Metalle der Eisen-Gruppe, zweckmäßig so weit entfernt, daß eine die Fließfähigkeit des Amalgams beeinträchtigende Anreicherung nicht eintritt. Die Zelle wird mit etwa 3 Volt und 650 Amp./m² betrieben. Die Entzinkung erfolgt bis auf 10–12 g/l Zink. Die Lösung fließt mit diesem Rest Zink zur Anreicherung oder zur Fällung des Zinkoxyds. Das gebildete Chlor enthält unter 0,2% Wasserstoff und wird irgendeiner Verwendung zugeführt. Das gebildete Amalgam wird auf etwa 2,5% angereichert, zur Metallzelle geführt, die mit etwa 0,45 Volt und 600 Amp./m² betrieben wird. Nur etwa 0,5% Zink werden dem Amalgam entzogen. Mit ca. 2% Zink tritt das Amalgam wieder in die Amalgamzelle zurück. Dabei läuft es über Wehre durch Waschrinnen, um Verschlackungen zu vermeiden. Als Elektrolyt der Metallzelle wird reinste Zinksulfat-Lösung verwendet, die aus reiner Schwefelsäure im Prozeß selbst hergestellt wird: Das gesamte zu Beginn abgeschiedene Zink wird von der Schwefelsäure aufgelöst, bis etwa die Zink-Lösung 20 g/l Zink enthält. Dann erst beginnt die Abscheidung. Die wichtigste Bedingung für den Elektrolyten ist, daß er rein und optisch klar ist, im Gegensatz also zur normalen Sulfatelektrolyse keinerlei Kolloide enthält. Die Temperatur soll zwischen 35 und 40° betragen. Der Elektrolyt enthält 70–100 g/l Zink und etwa 100 g Schwefelsäure/l. Diese Bedingungen werden durch den Kreislauf 2 sichergestellt. Der dritte Kreislauf ist ein Hilfskreislauf, der die Aufgabe hat, die Anreicherung von Zink im Elektrolyten zu verhindern: Die anodische Stromausbeute ist etwa 100proz., die kathodische 95–97proz. Es nimmt daher der Zinksulfat-Gehalt zu und die freie Schwefelsäure ab. Durch die Regeneration in einer Zelle, wie sie bei der normalen Sulfatelektrolyse benutzt wird, wird die für die Metallzelle erforderliche Konzentration des Sulfatelektrolyten wiederhergestellt und konstant gehalten. Bild 14 gibt eine Photographie, Bild 15 die schematische Darstellung der Zellengruppe.

Die Kathoden der Metallzelle haben eine spezifische Form, die der Rotation der Anoden Rechnung trägt. Sie stellen eine Halbkreisfläche dar und besitzen einen Durchmesser von

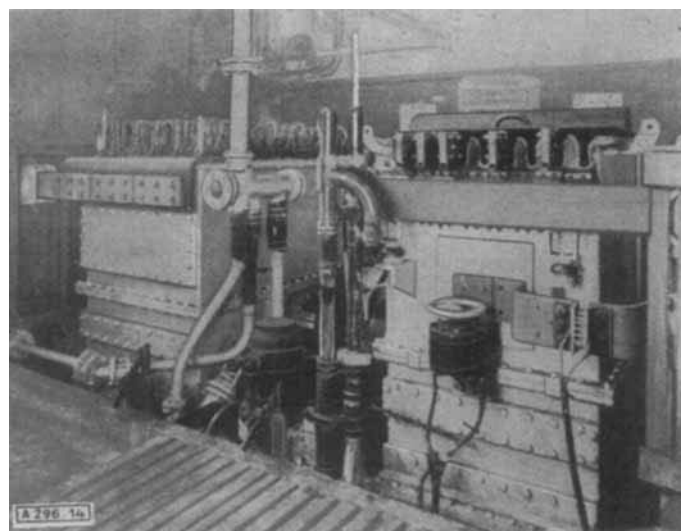
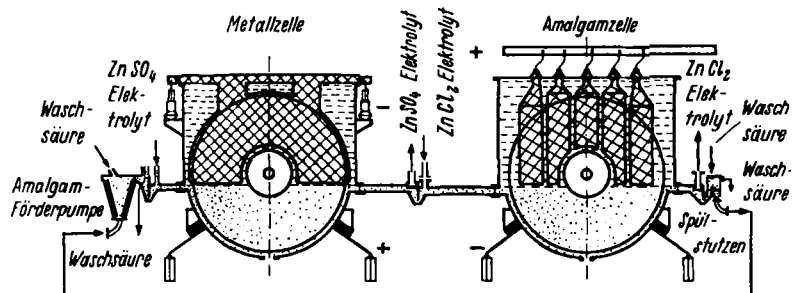


Bild 14



A 296.15

Bild 15
Zellengruppe

rund 2 m. Durch Abschirmanordnungen besonderer Konstruktion sind die Ränder abgeschirmt, um unerwünschte Stromdichten auszuschalten. Die Größe der Kathoden ist in der bisherigen Technik ungewöhnlich, und es mußte daher die Arbeit an den Kathoden, insbes. das Abziehen der Bleche, maschinell vorgenommen werden.

Ein besonderes Interesse kommt den Austauschern zu (Bild 16). Die Lauge wird, während der Becher das Amalgam zerschlägt, durch den Austauscher geführt. Für den Austauscher

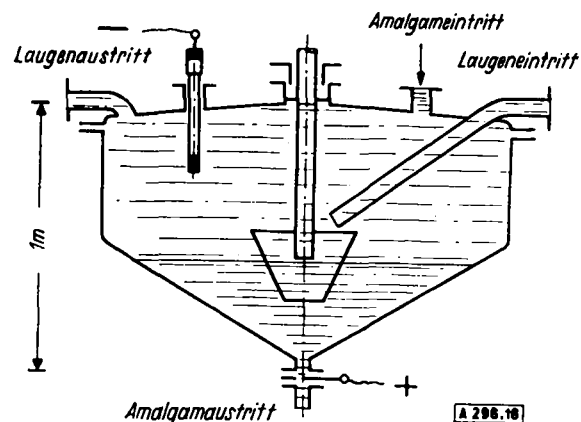


Bild 16
Amalgamaustauscher

ist ein Fassungsvermögen von 1000 l vorgesehen. Er wird mit 200 l Zink-Amalgam beschickt und ist imstande, aus einer Cadmiumsulfat-Lösung mit beispielsweise 100 g Cd/l bei einem

Durchsatz von 1 m³/h 100 kg Cadmium in das Amalgam einzutauschen, wobei die Austauschreaktion nahezu vollständig zinkfreies Cadmium-Amalgam liefert.

Besonders elegant gelingt die Herstellung von Thallium-Metall durch Amalgamaustausch aus thallium-haltigen Laugen. Die hohe Löslichkeit des Thalliums im Quecksilber gestattet es, in einer einzigen Austauschercharge 1 t Thallium in Form seines 30 proz. Amalgams herzustellen. Durch Abdestillieren des Quecksilbers erhält man ein Thallium-Metall hoher Reinheit.

Durch geringe Abänderungen kann man den Austauscher auch zur Reinigung von Lösungen, z. B. zur Entfernung geringer Mengen Cadmium, Thallium und Blei aus technischen Zink-Laugen, verwenden.

Die Durchkonstruktion aller dieser Apparaturen brachte eine Fülle von technischen Schwierigkeiten, von denen einige beschrieben werden sollen:

- Es wurde festgestellt, daß Quecksilber sehr leicht, auch bei geringer Bewegung zersprüht und kolloidal in Lösung geht, so daß bei der Abscheidung des Zinks an der Kathode Quecksilber mit ins Zink eingebaut wurde. Aus diesem Grunde war es zu Anfang sehr überraschend, daß das Reinstzink immer mehr als 1/1000% Quecksilber enthielt. Durch Kühlung und Feinfiltration des Elektrolyten wurde erreicht, daß dieser in der Metallzelle optisch klar blieb. Nunmehr enthielt das kathodisch abgeschiedene Zink weniger als 1/10000% Quecksilber.
- Jede, auch die geringste Spur Eisen mußte ausgeschaltet werden, da sie sich sonst im Kreislauf anreicherte. Gummierte Apparateile, selbst Steinzeugpumpen, bergen gefährliche Möglichkeiten der Eisenabgabe für den Fall einer Rißbildung. Durch Verwendung von besonders konstruierten Graphitkühlern und Vinidurleitungen konnten diese Gefahren beseitigt werden.
- Infolge der großen *Van der Waals*schen Kräfte des Quecksilbers wurden über Wehre und Verbindungsbrücken Schlamm und damit auch Elektrolysegifte, die aus den Elektroden kamen, zur Metallzelle gebracht, wo sie sich sehr schädlich auswirkten. Durch Waschen des mit einem Schleuderbecher im Kreislauf bewegten Amalgams vor dem Eintritt in die Metallzelle konnte dieses Mitführen beseitigt werden.
- Große Überraschungen brachten nach längerem Betrieb das Abheben der Gummierung von Eisenscheiben durch Amalgam-Unterkriechen. Die Gummierungskante wurde dagegen durch Einlegen einer Kupferamalgaplombe geschützt.

Großanlagen und Anwendungsmöglichkeiten

Bild 17 vermittelt einen Einblick in eine solche Anlage, in der 10000 t Zink/Jahr hergestellt werden sollten. Es sind die

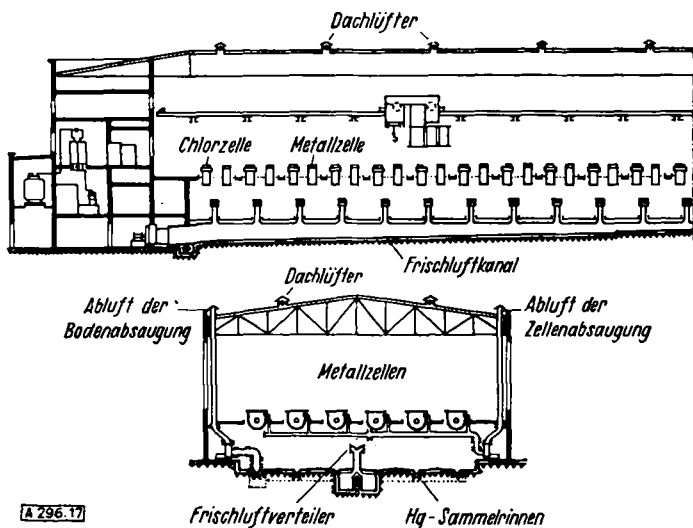


Bild 17
Elektrolysehalle/Quecksilberschutz

Schutzmaßnahmen gegen Quecksilber zu erkennen, die in der besonderen Ventilation, Absaugung der quecksilber-beladenen Luft und Zuführung der Frischluft und in den Fanggruben für

Quecksilber lagen. Der Boden konnte leicht gesäubert und gespült werden, wobei es vorgesehen war, ihn mit einer dünnen Wasserschicht bedeckt zu halten.

Es ist unschwer zu erkennen, daß in der Entwicklung der Amalgamchemie ein reiches Arbeitsfeld für phantasiebegabte Chemiker und Hüttenleute vorliegt, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die flüssige Elektrode in der Form der Amalgame mit ihren besonderen Vorteilen der Sperrwirkung, des Austauschverfahrens und der indirekten Elektrolyse auch auf andere Metalle angewandt werden kann. Die meisten technischen Erfahrungen können uneingeschränkt Verwendung finden.

Es sei auf folgende Anwendungsgebiete hingewiesen¹¹⁾:

- Anwendung der Amalgamsperrelektrolyse für die Trennung von Wismut und Blei.
- Die Reingewinnung von Thallium durch Herstellung eines Cadmium-Thalliumamalgams und Destillation dieses Amalgams.
- Die Pulvermetallgewinnung über Amalgam.
- Die Gewinnung von Spezialeisen mit besonderen magnetischen Eigenschaften und für katalytische Zwecke⁹⁾.
- Die Mangan-Gewinnung.
- Die Umsetzung fester Amalgame und Herstellung von Legierungen, z. B. Kupfer-Mangan-Legierung.
- Verarbeitung von Zink-Schrott.
- Verarbeitung von komplexen Erzen unter Umgehung der Flo-tation.

Das Beispiel der Entwicklung des Amalgamverfahrens zur Gewinnung von reinstem Zink aus technischen Zinkchlorid-Lösungen zeigte den Weg, wie wirtschaftliche Schwierigkeiten den Impuls zum Gang in ein wissenschaftliches und technisches Neuland geben, wie durch einen glücklichen Versuch die Gewißheit erwächst, auf dem richtigen Wege zu sein und zu systematischen Versuchen anregt, und wie schließlich im Großversuch eine Unzahl von Schwierigkeiten auftreten, die trotz der Systematik nicht vorausszusehen waren, die aber durch gute Beobachtung und erfolgreiche Zusammenarbeit von Chemiker und Ingenieur gemeistert werden konnten.

Zusammenfassung

Im einzelnen wird berichtet über: Die Gewinnung von Zinkweiß über Amalgam; die Gewinnung von Zink-Metall durch thermische und elektrolytische Amalgamersetzung, die Entwicklung der sog. Metallzelle; die systematischen Untersuchungen an Amalgamen; die Zementation mit Amalgamen, Amalgamaustauschreaktionen; die technischen Schwierigkeiten der Zink-Amalgamelektrolyse; Planung der technischen Großanlage; neue technische Anwendungsgebiete der Amalgamchemie.

Dank gilt allen Mitarbeitern, insbes. den Herren Dipl.-Ing. Ahrens, Dr. Emert, Dr. von der Forst, Oberger, Haug, Dr. Hohn¹²⁾, Dipl.-Ing. Remagen, Ribbert, Oberger, Rosin, Dipl.-Ing. Röth, Elektro-Ing. Specht, Dr. Stietzel. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Honsberg vom Werk Ludwigshafen der BASF, der bei der Durchkonstruktion für die Zellen uns mit seinem Rat immer bereitwillig zur Seite stand. Ich danke schließlich dem Ludwigshafener Werk, dessen Leitung in großzügigster Weise die technischen Anlagen ihrer Alkalielektrolyse für die Durchführung der Großversuche zur Verfügung stellte.

Eingeg. am 26. August 1950.

[A 296]

¹¹⁾ S. a. Referat O. Emert, Z. Erzmetall 2, 47–55 [1949].

¹²⁾ In der Österr. Chemiker-Z. 49, 15–31, 60–68, 102–114 [1948] ist von H. Hohn ein Bericht erschienen, in dem die vorliegenden Ergebnisse ohne Wissen der Duisburger Kupferhütte und ohne Quellenangabe mit der irreführenden Interpretation veröffentlicht worden sind, daß diese Arbeiten durch Laboratoriumsexperimente und polarographische Erfahrungen ausgelöst wurden.