

## Wege der Wirtschaft zu neuer Technik: Entwicklung der Amalgamchemie<sup>\*)</sup>

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	$2\text{Zn}_x\text{Hg}_y + x\text{Na}_2\text{CO}_3$ + $4\text{H}_2\text{O} - 4\text{xe}$	Weiß-Zelle	$x\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{xH}_2$ + $2\text{xNaOH} + 2\text{yHg}$
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 zerstellt. Beide Wege wurden studiert. Der thermische Weg bot zwar in Kombination mit der Verwendung von Quecksilberturbinen interessante Entwicklungsmöglichkeiten, das gewonnene

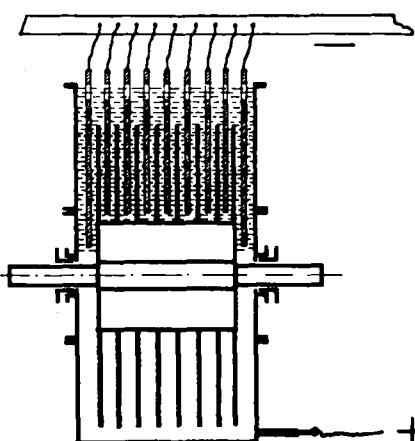
Nr.	Ausgangsstoffe	Kennzeichen	Produkte
I	$x\text{ZnCl}_2 + y\text{Hg} + 2\text{xe}$	Amalgam-Zelle	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y + x\text{Cl}_2$
IIa	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y$	Destillation	$x\text{Zn} + y\text{Hg}$
IIb	$\text{Zn}_x\text{Hg}_y - 2\text{xe}$	Metall-Zelle	$x\text{Zn} + y\text{Hg}$

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 Patent<sup>1)</sup> beschrieben, wurde nach konstruktiven Verbesserungen durch

Honsberg<sup>2)</sup> 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-



A 296.1 Bild 1 Metall-Zelle

che als Kathoden gegenübergestellt. Durch diese neue Zellenform wurde eine gleichmäßige Stromdichteverteilung erreicht, und es gelang nicht nur, auf Anhieb eine störunglose 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)

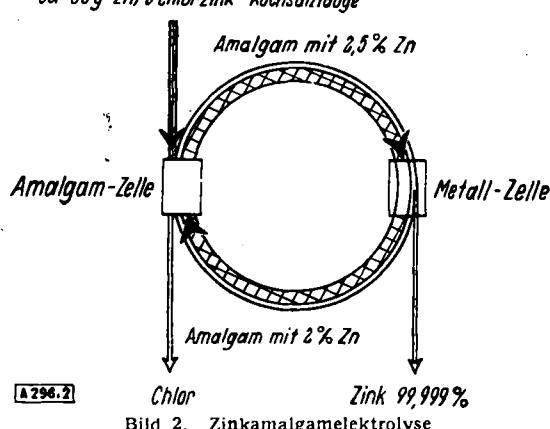
Dieses Ergebnis wurde offenbar durch besonders günstig gewählte Arbeitsbedingungen erreicht, die durch das Studium der Literatur und systematische Untersuchungen sichergestellt werden mußten.

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 Zustandadiagramme<sup>3)</sup>, 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 Polarographie<sup>4)</sup>. Von der Gewinnung von Zink über Zink-Amalgam erfährt man aus einigen Patenten<sup>5)</sup>, 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.

#### Ausgang:

ca 60g Zn/l Chlorzink-Kochsalzlauge



A 296.2 Bild 2. Zinkamalgamelektrolyse

<sup>1)</sup> Poln. Pat. Nr. 9327 [1927].

<sup>2)</sup> DRP. 686551 vom 21. 5. 1938.

<sup>3)</sup> M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen; Berlin 1936.

<sup>4)</sup> M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden; Berlin 1950 (s. insbes. Literaturverzeichnis S. 330ff.).

<sup>5)</sup> DRP. 64409 [1891]; DRP. 70007, 73224, 83007 [1892–1893]; DRP. 77004, 88230, [1892, 1893]; A.P. 678816 [1905]; A.P. 791401 [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. Höpfler und Günther<sup>6)</sup> 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 Amalgamelektrolyse war daher von fundamentaler Bedeutung. Durch verhältnismäßig einfache Versuche konnte festgestellt werden, daß die Amalgamelektrolyse 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.

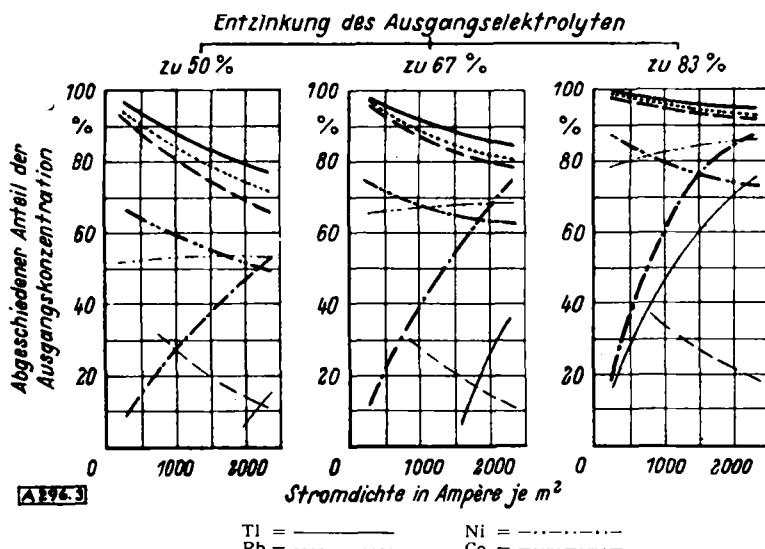
#### Reinigungseffekt bei der Zinkamalgamelektrolyse

In der ersten Stufe bei der kathodischen Zink-Abscheidung in der Amalgamzelle werden andere Metalle noch teilweise mitabgeschieden. Bild 3 zeigt, wieweit 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. Außerdem 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

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



Mitscheidungen von Verunreinigungen bei der Zinkamalgamelektrolyse

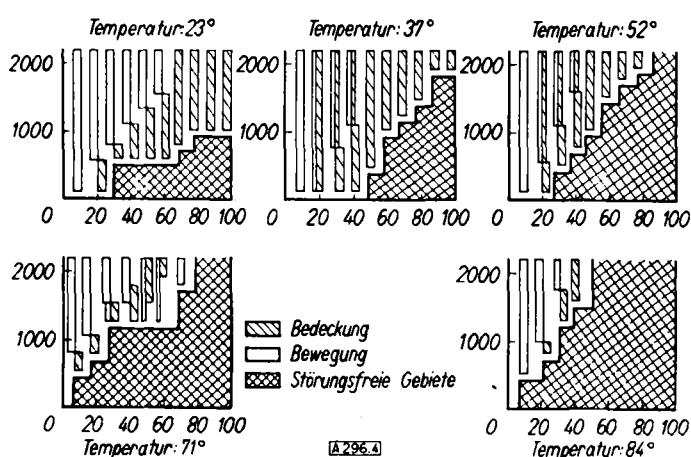


Bild 4  
 Störungsfreie Gebiete bei der Zinkabscheidung an Quecksilberkathoden

Oberflächenspannung und zu Bewegungen des Quecksilbers bzw. des Amalgams führen. Die Bewegungen der Quecksilber-Oberfläche können außerordentlich stark werden und naturgemäß leicht zu Kurzschlüssen führen. Zwischen dem störungsfreien Gebiet und dem des Bewegungseffektes liegt dasjenige des Bedeckungseffektes. Die entladenen Zink-Ionen werden von der quecksilbernen Phase nicht aufgenommen. Es bildet sich eine schwarze Haut, die aus feinverteilt Zink besteht. Es gelang, einen solchen Bedeckungseffekt mit Zeitlupe zu verfilmen, und es zeigte sich, daß die Bedeckung von einem Punkt am Rande der Oberfläche ausgeht und sich dann mit großer Geschwindigkeit nach allen Seiten fortpflanzt. Augenscheinlich herrschte an dieser Stelle aus apparativen Gründen die höchste Stromdichte. Durch Arsen und Antimon wird dieser Effekt begünstigt. Bewegt man das Quecksilber in solchem Fall, dann mischt sich das feinverteilte Zink mit dem Quecksilber, ohne von ihm aufgenommen zu werden, und es tritt eine Erscheinung ein, die als Verschlacken bezeichnet wurde.

### 3) Verschlackung

Die Verschlackungsvorgänge gehören zu den technisch unangenehmsten der Amalgamchemie. Sie haben vielleicht am meisten dazu beigetragen, den technischen Einsatz des Amalgams aufzuhalten. Bei den ersten Elektrolyseversuchen unter der beschriebenen Kreislaufführung des Amalgams kam der Prozeß schon nach wenigen Tagen durch die Verschlackung zum Stillstand. Versuche, durch Wehre, Abschöpfen, Filtern usw. die Schlacke zu beseitigen, schlugen fehl. Die Ursache für die Verschlackung war der Luftsauerstoff. Zinkamalgam ist gegen Sauerstoff unbeständig. Das Zink wird leicht zu Zink-

oxyd oxydiert; dieses mischt sich mit dem Quecksilber und Bildung einer Schlacke. Versuche, das Amalgam durch Stickstoff vor Oxydation zu schützen, brachten nur kurzzeitigen Erfolg. Schließlich wurde er durch Überschichtung des Amalgam mit so verdünnter Säure erreicht, daß das Amalgam praktisch nicht angegriffen wurde. Andere oxydlösende Mittel, z. B. Ammoniak, sind bei gleichem Effekt ohne technische Bedeutung.

Die Verschlackungerscheinungen sind durch die starken van der Waalsschen Kräfte des Quecksilbers zu erklären. Sie sind so groß, daß Feststoffe aller Art mittransportiert werden und nach längerer Zeit jedes Zellsystem zum Erliegen bringen können. Sie sind auch die Ursache für den Mittransport von Elektrolysegiften, z. B. von Graphit von der Amalgam- zur Metallzelle, sowie die Ursache für das Unterkriechen von Gummierungen, Erscheinungen, die uns bei der technischen Durchführung allergrößte Schwierigkeiten bereiteten.

### 4) Die Potentialverhältnisse

Für die Anwendung der Amalgame ist ihr flüssiger Zustand von entscheidender Bedeutung. Flüssige Elektroden verhalten sich grundsätzlich anders als feste Elektroden. Die flüssigen Elektroden sind an ihrer Grenzfläche zum Elektrolyten durch eine Ordnungsmöglichkeit ausgezeichnet, derart, daß das unedelste Metall das Potential bestimmt und nur das Potential dieses Metalls nach außen wirksam werden kann. Sowohl bei der kathodischen Abscheidung als auch bei der anodischen Auflösung der Amalgambildner werden diese stufenweise entsprechend der Höhe ihrer Potentiale abgeschieden bzw. in Lösung gebracht.

Die Metalle lassen sich nach ihrer Potentialeinstellung bei der Amalgabildung in drei Gruppen einteilen. Bild 5 zeigt

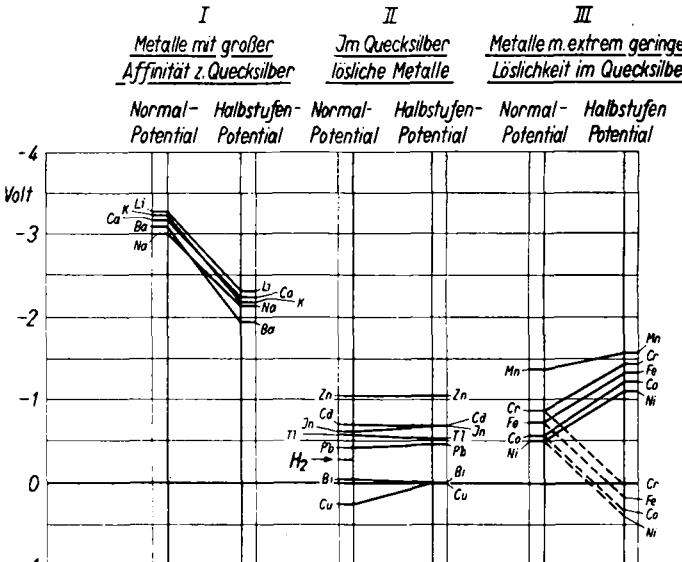


Bild 5  
 Normalpotentiale und Halbstufenpotentiale einiger Metalle

die Normalpotentiale der Metalle im Vergleich zu ihren Halbstufenpotentialen<sup>7)</sup>. Die Halbstufenpotentiale vieler Metalle sind von der Polarographie her bekannt, sie stimmen mit den Gleichgewichtspotentialen, wie sie bei reversiblen Systemen gemessen werden können, ausreichend genau überein. Man erkennt daß die Potentiale der Alkali- und Erdalkali-Metalle durch Amalgabildung positiver, die der Eisen-Gruppe negativer werden, während die der Zink-, Cadmium-, Thallium-Gruppe etwa gleich bleiben. Bei den Eisenmetallen sind zwei Halbstufenpotentiale eingezeichnet. Die Abscheidungspotentiale der Eisenmetalle an Quecksilberkathoden liegen im Vergleich zu ihren Normalpotentiale stark nach der elektronegativen Seite verschoben, so daß sie noch über das Zink rücken. Dieser Potentialverschiebung, die man wie im Falle der Wasserstoff-Abscheidung als eine Überspannung ansehen muß, steht in umgekehrter Richtung bei der anodischen Wiederauflösung dieser Metalle aus ihren Amalgamen eine starke Polarisationswirkung nach

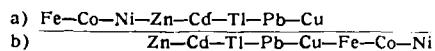
<sup>7)</sup> J. Heyrovský u. D. Ilkovič, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7 (35) 198-214.

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

- ihrer elektrolytischen Halbstufenpotentiale
- ihrer anodischen Auflösung durch chemische Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat-Lösung)<sup>8)</sup>

zusammenstellt:



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

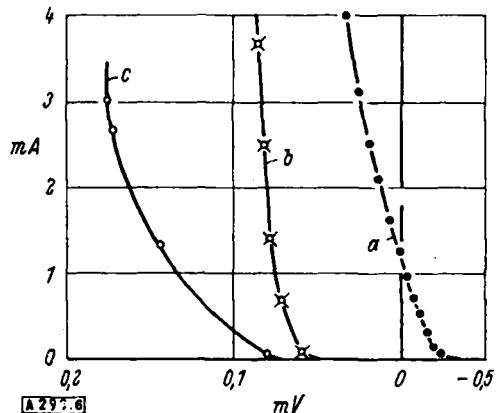


Bild 6. Anodische Oxydations-Potentiale  
Anodische Stromspannungskurven von:  
a) Kupferamalgam; b) Kobaltamalgam;  
c) Nickelamalgam

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 hauptsächlichen 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-Amalgam einerseits und den Amalgamen von Cadmium und Thallium andererseits. Die Größe des Trenneffektes läßt sich mit Hilfe der Nernstischen 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-Amalgam bei gleicher molarer Konzentration der Metalle in der wäßrigen und der Amalgamphase 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 Amalgamphase Potentialgleichheit von Zink- und Cadmium-Amalgam 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%.

<sup>8)</sup> 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

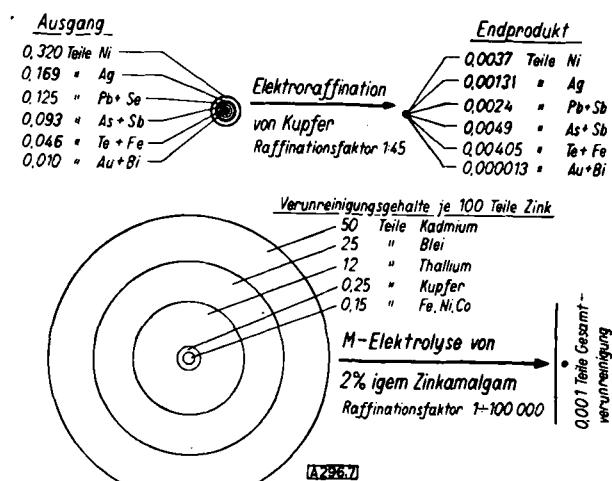


Bild 7  
Elektrolytische Raffination und M-Elektrolyse

von Kupfer mit der Elektrolyse von Zink-Amalgam verglichen. Die oberen kleineren Kreise zeigen den Vorgang der Raffination an festen Anoden. Ein der Elektrolyse unterworfenes 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-Amalgam, das wesentlich stärker verunreinigt ist und auf 100 Teile Zink rund 87 Teile Verunreinigungen enthält. Das durch Elektrolyse aus dem Amalgam gewonnene Zink enthält nur noch Verunreinigungen in der Größenordnung, die einem Raffinationseffekt von 1:100 000 entspricht. Auf der Zeichnung kann diese Größenordnung durch einen Punkt nicht mehr maßstäblich dargestellt werden.

### 5) Überspannung des Wasserstoffs

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 Amalgam nur wenig geändert ist, sind die Verhältnisse bei der Amalgamelektrolyse noch günstiger, weil die Überspannung des Wasserstoffs am Zink-Amalgam 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  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung zu höheren Spannungen verschoben. Dieser Eigentümlichkeit zusammen mit der Potentialverschiebung der Alkalimetalle bei der Amalgambildung verdankt die Alkaliamalgam-Elektrolyse ihre Existenz.

Die Überspannung des Wasserstoffs läßt sich mit Depolarisationsmitteln aufheben. So wird z. B. Zink-Amalgam durch eine salzaure  $\text{FeCl}_3$ -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  $60^\circ$  und  $90^\circ$  und Rührgeschwindigkeiten von 300 bzw. 275 Umdrehungen je Minute durchgeführt.

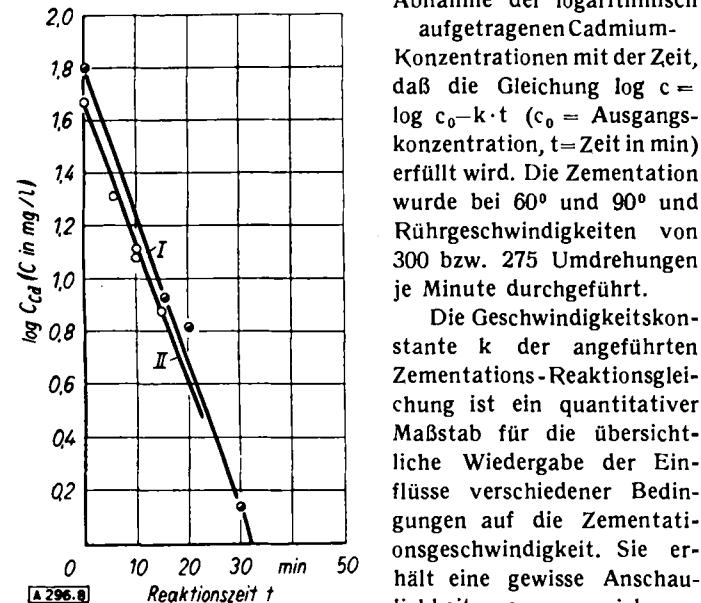


Bild 8  
Cd-Zementation mit Zn-Amalgam  
Kurve I: Bei  $60^\circ$ , 1% Zn im flüssigen Amalgam, 300 Rotorumdrehungen je Min.  
Kurve II: Bei  $90^\circ$ , ohne Zn im flüssigen Amalgam, 275 Rotorumdrehungen je Min.  
Konstante  $k$  der Reaktionsgleichung:  $\log C_{Cd} = \log C_0 - k \cdot t$   
 $k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

theoretischer Überlegung einerseits abhängig von der Größe der Berührungsfläche 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 1n-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 1n-Cadmiumsulfat-Lösung in einzelnen Portionen zugegeben. Bei jeder Teilreaktion wurde

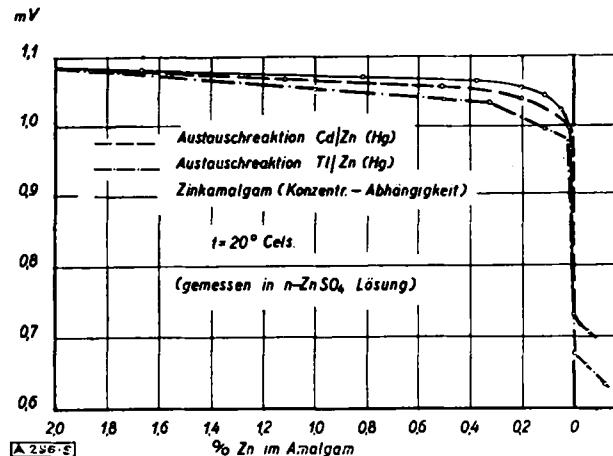


Bild 9. Potentiale von Austauschreaktionen

die Endeinstellung des Potentials, die den völligen Verbrauch des 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 Endpunkt-anzeige 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 Komplexsalzbildung, 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 Komplexsalzbildung 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 Mehr-metall-Amalgam herstellen, das dann stufenweise zerstellt wird. Auf diese Weise kann man aus sehr verdünnten Lösungen die Metalle in Form von Metall-Amalgamen aufkonzentrieren und anschließend zu konzentrierten Metallsalzlösungen

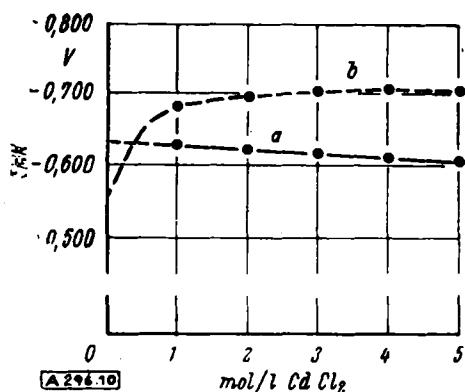


Bild 10  
Potential-Umkehr durch Doppelsalzbildung  
Potentiale von a) — reinem Cadmium-Amalgam (5 % Cd), Potentiale von b) — Thallium-haltigem Cadmium-Amalgam (5 % Cd, 0,5 % Tl) im Kontakt mit an Thalliumchlorid gesättigten Cadmiumchlorid-Lösungen

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 Zinkamalgam untersucht<sup>9</sup>). 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 herabsetzen.

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. Jander<sup>10</sup>) 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 67.4 At.% Cu zu 33.6% Zn nur relativ geringe Abweichungen von den Potentiale von reinem Zink-Amalgam entspr. Konzentrationen auftreten, daß jedoch bei weiterem Kupferzusatz das Potential steil auf dasjenige von reinem Kupferamalgam abinkt. 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 Anreicherungsvorgängen 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  $\alpha$ -Mischkristallen im Zustandsdiagramm Kupfer-Zink. Ähnliches liegt auch bei den Eisenamalgen 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 Natriumamalgams gegen Verunreinigungen, insbes. Eisen der elektrolysierten

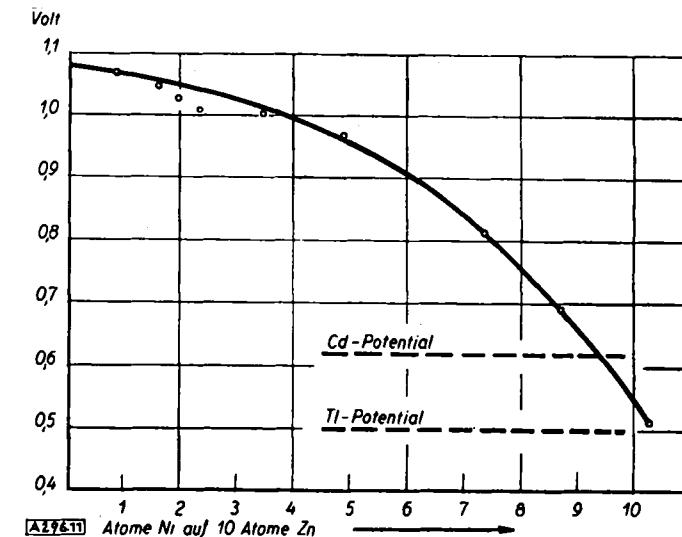


Bild 11  
Legierungsbildung im Amalgam

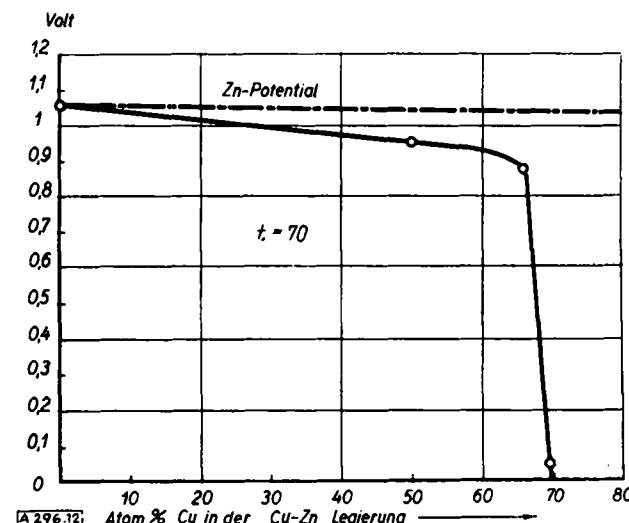


Bild 12  
Legierungsbildung im Amalgam

Alkalichlorid-Lösung. Man kann diese Störungen in einfachster Weise dadurch vermeiden, daß man die Lauge vor ihrem Eintritt in die Elektrolysezelle einer Vorreinigung mit Natriumamalgam in Austauschern 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 mangan-haltigen Lösungen miteinander koppeln. Ein solches Verfahren kann man im Kreislauf führen und zu einem neuen Mangan-Verfahren ausbauen.

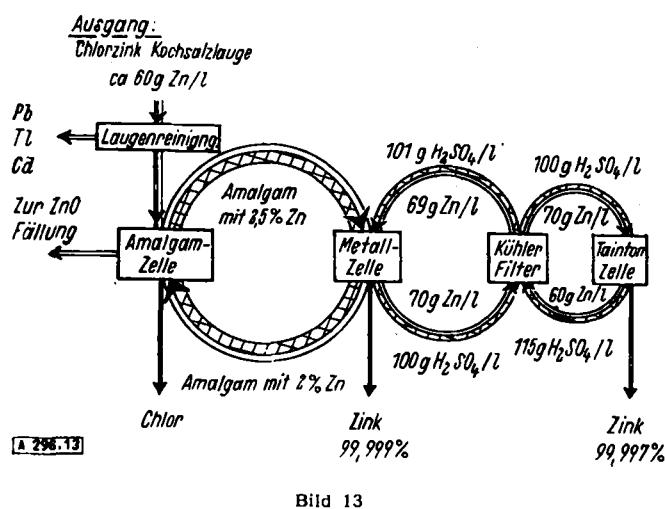
Das eigenartig Neue ist, wie bereits beschrieben wurde, daß flüssige Metall in Form des Amalgams mit einer Ordnungsmöglichkeit, die dem festen Aggregatzustand verschlossen ist. Hieraus erklärt sich die stufenweise Einstellung der Potentiale, die selektive Zementation, die streng stöchiometrisch verläuft,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

<sup>9</sup>) R. Schenck u. Mitarb., Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Staatl. Forsch.-Inst. f. Metallchem., Marburg/Lahn.  
<sup>10</sup>) 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 Zinkamalgamelektrolyse 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



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./m<sup>2</sup> 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./m<sup>2</sup> 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 reinster 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 100 proz., die kathodische 95–97 proz. 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

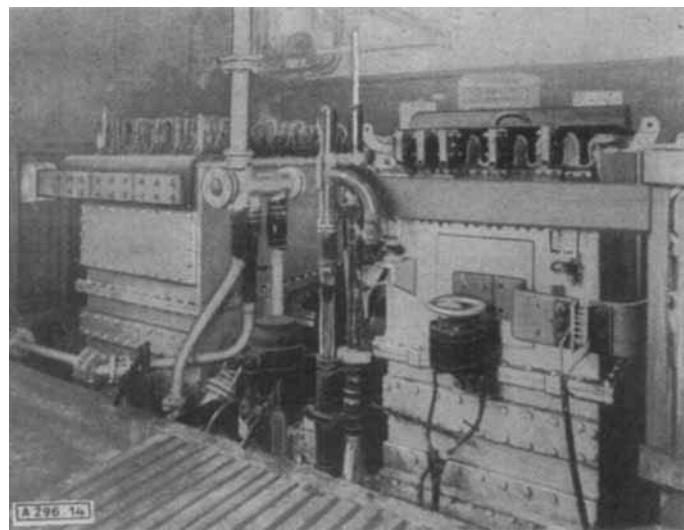


Bild 14

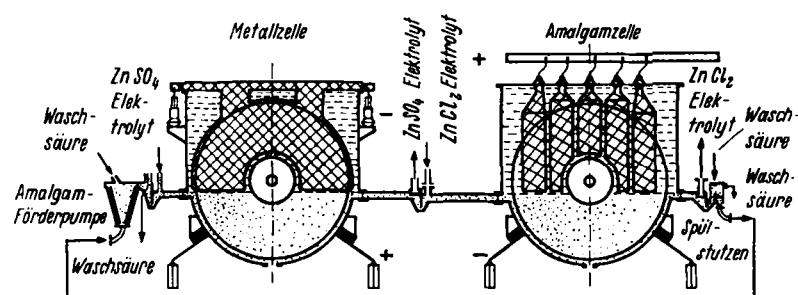


Bild 15  
Zellengruppe

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

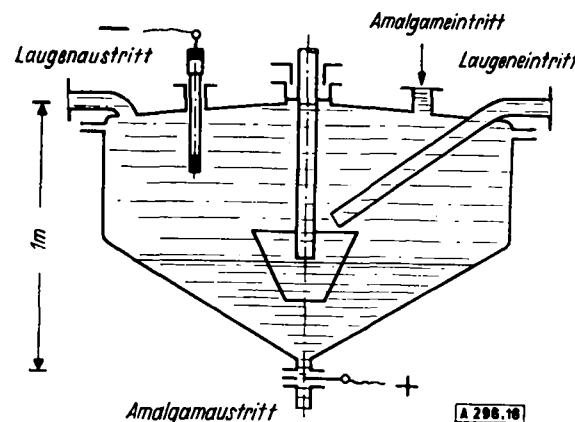


Bild 16  
Amalgamaustauscher

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 m<sup>3</sup>/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 zersprührt 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 anreichte. Gummierete Apparatesteile, 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 Waalsschen* 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 auswirken. 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 Kupferamalgamplombe 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

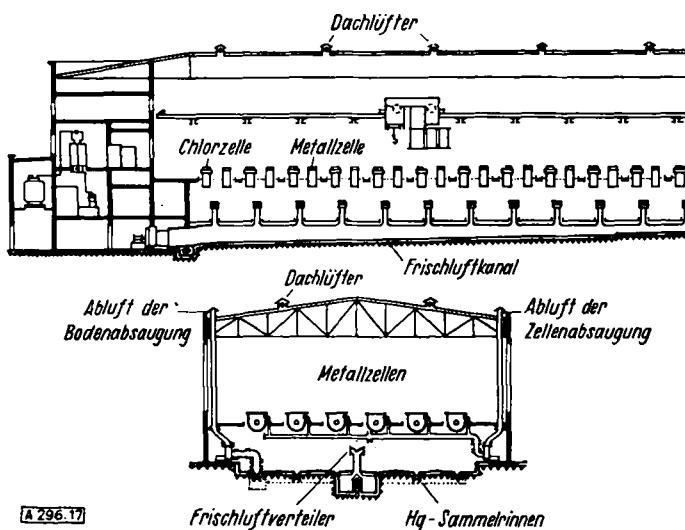


Bild 17  
Elektrolysehalle/Quecksilberschutz

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 liegen. 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 hingewiesen<sup>11)</sup>:

1. Anwendung der Amalgamsperrelektrolyse für die Trennung von Wismut und Blei.
2. Die Reingewinnung von Thallium durch Herstellung eines Cadmium-Thalliumamalgams und Destillation dieses Amalgams.
3. Die Pulvermetallgewinnung über Amalgam.
4. Die Gewinnung von Spezialeisen mit besonderen magnetischen Eigenschaften und für katalytische Zwecke<sup>9)</sup>.
5. Die Mangan-Gewinnung.
6. Die Umsetzung fester Amalgame und Herstellung von Legierungen, z. B. Kupfer-Mangan-Legierung.
7. Verarbeitung von Zink-Schrott.
8. Verarbeitung von komplexen Erzen unter Umgehung der Flotation.

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 vorauszusehen 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 Amalgamzersetzung, 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, Obering. Haug, Dr. Hohn<sup>12)</sup>, Dipl.-Ing. Remagen, Ribbert, Obering. 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 großzügiger Weise die technischen Anlagen ihrer Alkalielektrolyse für die Durchführung der Großversuche zur Verfügung stellte.

Eingeg. am 26. August 1950.

[A 296]

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

<sup>12)</sup> 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.