

## Amalgamchemie, die Zukunft des Amalgamverfahrens

Von Dr. JACQUES FLECK

Krebs International Engineering Corp., Zürich

Die rapide Entwicklung der chlorverbrauchenden Industrien in Amerika läßt voraussehen, daß die in der Chloralkali-Industrie verfahrensbedingte Gebundenheit der Chlorproduktionen an eine äquivalente Ätzalkali-Erzeugung zu einer Übersättigung des Ätzalkalimarktes und damit zu einer ernstlichen Bedrängnis dieses Industriezweiges führen muß, wenn es nicht gelingt, den Ätzalkalibedarf in gleichem Maße zu erhöhen.

Die Aussichten in dieser Richtung müssen als gering angesehen werden, wenn man in Betracht zieht, daß die ebenso stürmische Entwicklung der Netzmittelindustrie nicht nur einen gewichtigen Ätzalkalikonsumenten, die Seifenindustrie, auszuschalten, sondern eine direkte Konkurrenz durch Abfallätzalkalien zu bilden droht.

Unter diesem Gesichtswinkel scheint es nicht überraschend, daß die Polemik über den Wert der beiden die Chloralkali-Elektrolyse beherrschenden Verfahrensarten:

das Diaphragmenverfahren und  
das Amalgamverfahren

nicht wie bisher unter ausschließlicher Berücksichtigung der Chloralkali-Industrie so geführt wird, als ob es sich um grundsätzlich gleichartige Produktionsmethoden handeln würde, sondern daß Stimmen laut zu werden beginnen<sup>1</sup>, die den besonderen Möglichkeiten des Amalgamverfahrens Rechnung zu tragen suchen, indem sie die Betrachtungen über den engen Rahmen der Chloralkali-Industrie hinaus ausdehnen.

Dieser Kurswechsel in der Betrachtungsweise kann als die Auswirkung des Beginns einer neuen Phase in der Entwicklung des Amalgamverfahrens gedeutet werden. Sie wurde durch seine bisherigen Erfolge eingeleitet, die nicht zuletzt mit der Veröffentlichung der in Deutschland gesammelten reichen Erfahrungen in ihrem wirklichen Umfange bekannt geworden sind, und hat seither durch die Fortschritte auf dem Gebiete der Amalgamchemie Impulse erhalten, die die Zukunft der Chloralkali-Industrie entscheidend zu beeinflussen versprechen.

Im nachstehenden soll von der Bedeutung der Alkalimetallamalgame als Grundlage neuer Produktionsverfahren, also jenem Teilgebiet der Amalgamchemie die Rede sein, das die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren direkt berührt.

<sup>1</sup> MACMULLIN, *Diaphragm vs Amalgam Cells for Chlorine Caustique Production*, Chem. Ind. 1947, 41-50; *By-Products of Amalgam Type Chlorine Cell 1*, Chem. Eng. Progr. 46, 440-55 (1950). - R. J. HÄFELI, *Chimia* 5, 85-7 (1951).

Wir erinnern zunächst daran, daß das charakteristische Merkmal des Amalgamverfahrens in der zirkulierenden Quecksilberkathode liegt, und seine grundsätzliche Eigenart darin besteht, daß es die Entladung des Alkalimetallions als Metall und dessen Isolierung in der leicht handlichen Form des Amalgams gestattet. Somit führt die eigentliche Elektrolyse des Alkalichlorids nach dem Amalgamverfahren primär zur Bildung von Chlor an der Anode und Alkalimetallamalgame an der Kathode. Die Zersetzung des Alkalimetallamalgame mit Wasser zu Alkalihydroxyd und Wasserstoff unter Regenerierung des Quecksilbers geschieht in einer besonderen von der Elektrolyse unabhängigen und räumlich getrennten Phase und kann somit als erste großtechnische Anwendung einer in das Gebiet der Amalgamchemie einschlagenden Reaktion angesehen werden.

Die Möglichkeit der elektrolytischen Absecheidung der Alkalimetalle in wäßriger Lösung ist im vorstehenden als selbstverständlich angenommen worden, obgleich sie zur Stellung des Wasserstoffs und der Alkalimetalle in der Spannungsreihe in krassem Widerspruch steht. Sie kann offenbar nur bestehen, wenn die Alkalimetallionen bei elektropositiveren Potentialen zur Entladung gebracht werden können als die Wasserstoffionen. Diese Bedingung ist an der Quecksilberkathode insofern erfüllt, als an ihr einerseits die Wasserstoffionen wesentlich oberhalb (mit Überspannung) und die Alkalimetallionen so weit unterhalb ihres Normalpotentials (mit Unterspannung) entladen werden, daß ihre gegenseitige Stellung in der neuen, nur für Quecksilberkathoden gültigen Spannungsreihe vertauscht ist. Diese Veredlung - im elektrochemischen Sinne - der Alkalimetalle durch ihre Auflösung im Quecksilber ist nichts anderes als eine der Folgen des Verlustes an freier Energie, die sie durch die Auflösung im Quecksilber erleiden. Der Verlust an freier Energie durch die Amalgamierung, für den die Amalgamierungswärme als Maß angesehen werden kann und der außer den Alkalimetallen nur noch den Erdalkalimetallen eigen ist, bestimmt im wesentlichen die Bedeutung, die den Alkalimetallamalgame in industrieller Hinsicht zuerkannt werden muß.

In der Tat ist es nur so möglich, Alkalimetalle mit unvergleichlich geringem Energie-Aufwand verhältnismäßig leicht und in einer Form herzustellen, die nicht nur das reine Metall in der Mehrzahl seiner Anwendungen zu ersetzen gestattet, sondern darüber hinaus die Durchführung von neuen Prozessen ermöglicht, an die bisher

wegen der ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit des reinen Metalls nicht gedacht werden konnte.

Die Reaktionsfähigkeit der Amalgame wird ähnlich wie die der reinen Metalle von ihren elektrochemischen Potentialen bestimmt, nur daß jene stärker beeinflussbar sind als diese, weil sie bei gegebener Temperatur nicht nur von der Konzentration (oder richtiger der Aktivität) des betrachteten Metalls in der Lösung, sondern auch von seiner Konzentration (Aktivität) im Quecksilber abhängig sind.

Da der Einfluß beider Konzentrationen auf das Amalgampotential, der NERNSTschen Beziehung entsprechend, zahlenmäßig gleich ist, sind unter den möglichen Amalgampotentialen jene wertgleich, die einem gegebenen Verhältnis dieser Konzentrationen entsprechen.

Das elektrochemische Potential eines Amalgams, das Amalgampotential, ist vereinbarungsgemäß der Potentialwert, der sich zwischen dem Amalgam und der Lösung eines Metalls einstellt, wenn dessen Konzentration in beiden gleich, d. h. wenn das Konzentrationsverhältnis 1, ist. So definiert, sind die Amalgampotentiale der direkten Messung als die Halbstufenpotentiale polarographisch aufgenommener Stromspannungskurven zugänglich.

Es kann in diesem Zusammenhang nicht eindringlich genug auf die große Bedeutung der von HEYROVSKY begründeten Polarographie hingewiesen werden, liegen doch in den Arbeiten dieses Forschers und seiner Schüler die Grundlagen der Amalgamchemie und der Amalgammetallurgie verankert. Der enge Zusammenhang der zwischen diesem, der analytischen Auswertung elektrochemischer Vorgänge an tropfenden Quecksilberelektroden dienenden Wissenszweig und den industriellen Anwendungen der Amalgame hat lange gebraucht, um in seinem wirklichen Umfange erkannt zu werden. Es ist HORN, einem der erfolgreichsten Förderer der Amalgammetallurgie, zu verdanken, als Erster<sup>2</sup> die Aufmerksamkeit der an der industriellen Anwendung der Amalgame interessierten Kreise auf die Erkenntnisse über die Eigenschaften der Amalgame, die durch die Polarographie erschlossen wurden, und die Anregungen gelenkt zu haben, die aus diesen Erkenntnissen für die weitere Entwicklung amalgamchemischer und amalgammetallurgischer Industrieverfahren geschöpft werden können.

Die chemischen Reaktionen, zu denen Amalgame befähigt sind, lassen sich in zwei Gruppen einreihen:

- solche, bei denen das Quecksilber nur als Verdünnungsmittel des Metalls wirkt und die auf die Zersetzung des Amalgams unter Regenerierung des Quecksilbers hinauslaufen, und
- solche, bei denen Quecksilber unmittelbar an den Vorgängen teilnimmt und die zur Bildung eines anderen als des ursprünglichen Amalgams führen.

Aus dem Vergleich der Amalgampotentiale untereinander und mit den Normalpotentialen der Metalle (Tab. 1) ergibt sich, daß den Reaktionen der ersten Art im Falle der Alkalimetalle eine besondere Bedeutung zukommt. In der Tat sind diese Metalle in wäßriger Lösung überhaupt nur als Amalgame und in dieser Form mit erheblich geringerem Energie-Aufwand herstellbar als die reinen Metalle. Außerdem bedingt der Verlust an freier Energie durch die Auflösung im Quecksilber eine willkommene Milderung der sonst zu heftigen Reaktionsfähigkeit, was die wesentlich größere Handlichkeit der Amalgame und die Möglichkeit der leichten Steuerung ihrer Reaktionen im Gefolge hat.

Tab. 1. Amalgampotentiale (Halbstufenpotentiale) und Normalpotentiale bezogen auf Normal-Kalomelektrode

Kation	Amalgampotential	Normalpotential	Über (+)- bzw. Unter- spannung (-) der Ent- ladung am Quecksilber <sup>3</sup>
Li <sup>+</sup>	-2,31	-3,24	-0,93
Ca <sup>++</sup>	-2,23	-3,1	-0,87
K <sup>+</sup>	-2,17	-3,21	-1,04
Na <sup>+</sup>	-2,15	-3,0	-0,85
Sr <sup>++</sup>	-2,13	-3,0	-0,87
Cs <sup>+</sup>	-2,09	-3,21	-1,12
Rb <sup>+</sup>	-2,07	-3,21	-1,14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-2,07		
Ba <sup>++</sup>	-1,94	-3,10	-1,16
Mg <sup>++</sup>	-1,90	-3,15	-1,25
Al <sup>+++</sup>	-1,70	-1,97	-0,27
H <sup>+</sup>	-1,60	-0,28	+1,32
Mn <sup>++</sup>	-1,55	-1,31	+0,24
Cr <sup>++</sup>	-1,42	-0,84	+0,58
Fe <sup>++</sup>	-1,33	-0,72	+0,61
Co <sup>++</sup>	-1,23	-0,54	+0,69
Ni <sup>++</sup>	-1,09	-0,51	+0,58
Zn <sup>++</sup>	-1,06	-1,05	+0,01
In <sup>+++</sup>	-0,63	-0,62	+0,01
Cd <sup>++</sup>	-0,63	-0,69	-0,06
Tl <sup>+</sup>	-0,50	-0,62	+0,12
Sn <sup>++</sup>	-0,47	-0,42	-0,05
Pb <sup>++</sup>	-0,46	-0,41	-0,05
Sb <sup>+++</sup>	-0,21	-0,15	-0,06
Bi <sup>+++</sup>	-0,03	-0,05	+0,02
Cu <sup>++</sup>	-0,03	+0,06	-0,09

Dementsprechend gehören die weitaus meisten technischen Anwendungen der Alkalimetallamalgame zu dieser Reaktionsgruppe. Wir nennen als Beispiele:

- die Zersetzung des Alkali-Amalgams mit Wasser zu Alkalihydroxyd und Wasserstoff;
- die Anlagerung von Metalloiden oder Metalloxyden, die Anionen zu bilden vermögen, wie Schwefel, Brom, Jod, Schwefeldioxyd, Chlordioxyd und Stickstoffdioxyd, und die zur Herstellung der entsprechenden Salze führt, d. h. Sulfide, Bromide, Jodide, Hydro-sulfite, Chlorite und Nitrate, wobei die Anlagerung über Zwischenstufen erfolgen kann;

<sup>3</sup> Ohne Berücksichtigung der effektiv möglichen Amalgamkonzentration.

<sup>2</sup> HORN, Österr. Chem.-Ztg. 49, 16, 60, 102 (1948).

- die Bildung von Alkoholaten;
- die Oxydation zu Peroxyden, namentlich Wasserstoff-superoxyd;
- die Erzeugung von naszierendem Wasserstoff für Hydrierungen (Fetthärtung) und Reduzierungen organischer Körper (Azo- zu Hydrazokörpern u. a. m.) sowohl in wäßriger als auch - und besonders - in wasserfreier Phase.

Die Reaktionen der zweiten Gruppe werden im wesentlichen von der relativen Stellung der Amalgame in ihrer Spannungsreihe beherrscht, sind aber durch die Abhängigkeit der Potentiale sowohl von der Amalgam- wie der Lösungskonzentration in weiten Grenzen beeinflussbar. Für den Verlauf solcher Reaktionen gelten die von HOHN aufgestellten Grundsätze:

1. Das Potential eines Amalgams, unabhängig von seiner Konsistenz (homogen-flüssig oder homogen-breiförmig), wird an jeder Stelle seiner Oberfläche durch seinen unedelsten (elektronegativsten) Bestandteil, und nur durch diesen, bestimmt.
2. Entsprechend dem Streben der Amalgame, positivere Potentiale zu erhalten, verlaufen alle jene Amalgamumsetzungen selbständig, die eine Änderung des Potentials im positiven Sinne im Gefolge haben.
3. Ein Amalgam ist nicht nur zu Umsetzungen unfähig, die sein Potential unedler, also elektronegativer, machen, sondern auch zu solchen, welche sein Potential nicht verändern.

Die Reaktionen, die mit Umsetzungen in der Quecksilberphase, also mit einem regelrechten Metallaustausch zwischen Amalgam und Lösung, verlaufen, spielen in der Amalgammetallurgie eine ausschlaggebende Rolle

und stellen eine wertvolle Bereicherung metallurgischer Arbeitsmethoden dar.

Für rein chemische Verfahren hat diese Gruppe von Umsetzungen bisher nur in einzelnen Fällen praktische Bedeutung erlangen können. Aber auch für Reaktionen dieser Art müßten die Alkalimetalle, dank ihrer Stellung an der Spitze der Spannungsreihe der Amalgame, berufen sein, eine besonders wichtige Rolle zu spielen, wenigstens solange es sich um Umsetzungen in neutraler oder alkalischer Lösung handelt.

Als Beispiel solcher Reaktionen sei die Ausscheidung von Eisen aus Ätzalkalilaugen genannt, die durch Behandlung der Lauge mit dem entsprechenden Alkalimetallamalgam fast mühelos und ohne nennenswerten Aufwand durchgeführt werden kann, während alle bisher versuchten anderen Methoden als ungenügend wirksam oder zu kostspielig verworfen wurden.

Mit den vorstehenden Betrachtungen ist versucht worden, die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeiten der Amalgamchemie zu lenken, soweit sie die Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren direkt betreffen.

Man kann erwarten, daß die durch die bisherigen beachtlichen Erfolge in der industriellen Verwertung der Amalgame angeregten weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete nicht nur neue Produktionsverfahren erschließen, sondern besonders auch die Erkenntnisse über das Wesen der Amalgame weiter bereichern werden.

Daraus ergeben sich für das Amalgamverfahren im Rahmen der Chloralkali-Industrie Perspektiven, die seine Bedeutung weit über die des Diaphragmenverfahrens hinausheben.