

Über die Zementation von Kupfer mit metallischem Nickel im ammoniakalischen Gebiet

VON RICHARD SCHRADER UND DIETER CLAUSS

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Auf Grund thermodynamischer Berechnungen wird gezeigt, daß die im schwach sauren Bereich freiwillig verlaufende Zementationsreaktion von Kupfer mit Nickel auch im ammoniakalischen Gebiet trotz Vorliegens von Komplexen möglich ist. Es werden 2 Arbeitsvorschriften zur Gewinnung von in ammoniakalischem Milieu aktiven Nickelpulvern mitgeteilt. (Stadtgasreduktion von technischem NiCO_3 und Wasserstoffdruckreduktion von ammoniakalischen Nickellösungen im Autoklaven.) Die Kapazität solcher aktiver Nickelpulver liegt bei etwa 94%.

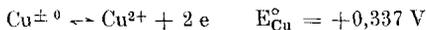
Schließlich wird eine Apparatur beschrieben, die gestattet, das übliche chargenweise Zementationsverfahren in Bottichen durch ein kontinuierliches Durchflußverfahren zu ersetzen. Es gelingt, eine mit Kupfer verunreinigte ammoniakalische Nickellauge bis auf einen Restgehalt von 10^{-5} M Cu bzw. 0,7 mg Cu/l zu entkupfern.

1. Thermodynamische Betrachtungen

Metallisches Nickel vermag bekanntlich Kupferionen aus schwach saurer Lösung zu zementieren.

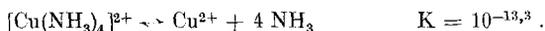
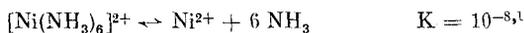


Aus den Normalpotentialen der beiden Halbsysteme¹⁾



ergeben sich über die NERNSTSche Formel die Gleichgewichtskonstante K bzw. die freie Energie \mathcal{A} für diese Reaktion.

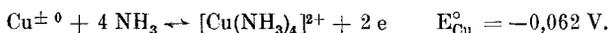
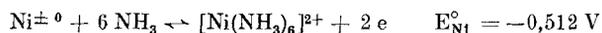
Im ammoniakalischen Gebiet liegen die beiden Ionenarten als Ammin-komplexe mit folgenden Zerfallskonstanten²⁾ vor:



¹⁾ W. M. LATIMER, Oxydation Potentials, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1956.

²⁾ F. SEEL, Grundlagen d. analyt. Chemie u. d. Chemie in wäßrigen Systemen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 329.

Es ist zu überprüfen, ob in ammoniakalischer Lösung die Kupferzementation mit Nickel thermodynamisch möglich ist. Zu diesem Zweck wurden die Nickel- und Kupfernormalpotentiale im ammoniakalischen Gebiet über die NERNSTSCHE Gleichung unter Berücksichtigung der Komplexzerfallskonstanten berechnet:



Das Zementationsgleichgewicht liegt vor, wenn die Potentialdifferenz der beiden Halbsysteme Null geworden ist:

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Ni}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Ni}^{2+}].$$

Daraus errechnet sich die Gleichgewichtskonstante $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}] = K$ zu $10^{+15,3}$. Für die freie Energie der Zementationsreaktion im ammoniakalischen Bereich erhält man nach

$$\mathfrak{A} = -RT \ln K$$

den Wert von $\mathfrak{A} = -20,8$ kcal.

Tab. 1 enthält die berechneten Gleichgewichtskonstanten und freien Energien der Kupferzementation mit Nickel im schwach sauren und ammoniakalischen Gebiet.

Tabelle 1

	Gleichgewichtskonstante K	Freie Energie \mathfrak{A} kcal
schwach sauer	$10^{19,9}$	-27,2
ammoniakalisch	$10^{15,3}$	-20,8

Ergebnis: Metallisches Nickel ist thermodynamisch in der Lage, Kupfer auch im ammoniakalischen Gebiet quantitativ zu

zementieren. Das Gleichgewicht liegt nur wenig ungünstiger als im sauren Milieu.

2. Die Kapazität des Nickels

Für die Beurteilung der Qualität des zementierenden Nickels benutzten wir die sogenannte Kapazität, d. h. die maximale Zementationsfähigkeit, ausgedrückt in % vom eingesetzten metallischen Nickel. Zur Ermittlung dieser Kapazität wurden 2 g Nickel dreimal hintereinander mit je 200 ml einer frischen, an Kupferionen 0,1 M ammoniakalischen, technischen Nickellauge (22 g Ni/l) je eine Stunde bei 348°K in einem geschlossenen Rührgefäß unter sauerstofffreiem Stickstoff behandelt. Etwas vor Versuchsbeginn zugesetztes Natriumsulfit sollte die letzten Sauerstoffreste aus der Lösung entfernen. Während der zweiten und dritten Zementation lagen infolge des Nickelverbrauchs

durch die erste Zementation Kupferionen im Überschuß vor. Damit war für das Nickel die Möglichkeit zur quantitativen Reaktion gegeben. Von aktivem Nickel müssen Kapazitätswerte in der Nähe von 100% erwartet werden.

3. Die Darstellung von aktivem Nickel

Eigene Erfahrungen zeigten, daß auf verschiedenen Wegen hergestelltes Nickel bzw. Nickelpulver im sauren Gebiet auf Kupfer zementierend wirkt, im ammoniakalischen Bereich aber versagt. Wir untersuchten deshalb verschiedene Darstellungsmethoden zur Gewinnung eines auch unter ammoniakalischen Bedingungen aktiven Nickels. Die Arbeit von FORWARD³⁾ läßt diese Frage offen. Zwei technisch brauchbare Verfahren sollen hier beschrieben werden.

a) Stadtgasreduktion von NiCO₃.

Das in einem Porzellanschiffchen befindliche feingepulverte technische NiCO₃ wurde zwecks Reduktion in einem elektrischen Rohrofen 3 bis 4 Stunden lang im sauerstofffreien Stadtgasstrom (1 Blase/s) behandelt.



Die Abkühlung auf Zimmertemperatur erfolgte im sauerstofffreien Stickstoffstrom.

Von entscheidender Bedeutung ist die Nachbehandlung des erhaltenen Ni-Pulvers. Setzt man das Pulver auch nur kurzzeitig dem Sauerstoff der Luft aus, so verhält es sich gegenüber Kupfer in Gegenwart von NH₃ völlig inaktiv. Die sich ausbildende passivierend wirkende NiO-Schicht wird im DEBYE-SCHERRER-Diagramm noch nicht erfaßt. Der NiO-Gehalt des Ni-Pulvers liegt also noch unter 2%. Wir fanden, daß man die Passivierung vermeiden kann, wenn das frisch reduzierte Nickel unter Luftausschluß sofort in Wasser eingetragen und verschlossen aufbewahrt wird. Ein so konserviertes Ni-Pulver blieb trotz monatelanger Lagerzeit aktiv.

Zur Ermittlung der günstigsten Reduktionstemperatur im Hinblick auf eine maximale Kapazität des erhaltenen Nickelpulvers wurde die Versuchsserie gemäß Tab. 2 durchgeführt.

Tabelle 2

Reduktionstemperatur °K	553	613	673	773	873	973
Kapazität des Ni-Pulvers (%)	— ⁴⁾	94	93	90	79	82

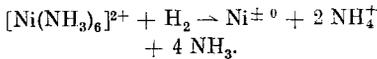
³⁾ E. A. FORWARD, C. SAMIS u. V. KUDRYK, The Canadian Min. and Metallurg., Juni 1948, S. 354.

⁴⁾ Bei 553° K trat noch keine vollständige Zersetzung des NiCO₃ ein.

Ergebnis: Für die Zementation von Kupfer im ammoniakalischen Gebiet gewinnt man ein aktives Nickelpulver durch Stadtgasreduktion aus technischem NiCO_3 bei Reduktionstemperaturen zwischen 613 bis 773° K. Das Pulver muß luftgeschützt, z. B. unter Wasser, aufbewahrt werden.

b) Wasserstoffdruckreduktion von ammoniakalischer Nickellösung.

Aus ammoniakalischen Nickellaugen kann man mit Wasserstoff unter Druck metallisches Nickel niederschlagen.



Wir verwendeten eine technische Lauge mit 22 g Ni/l, 25 mg Cu/l, 2,82 g $\text{SO}_4 - \text{S}$ /l, 21,8 g CO_2 /l und 24 g NH_3 /l sowie Bombenwasserstoff als Reduktionsmittel. Ein elektrisch heizbarer 2-l-Rührautoklav wurde mit 1,5 l der Lauge beschickt, mit Wasserstoff gespült, nach Verschuß mit Wasserstoff auf einen bestimmten Anfangsdruck gebracht und unter Rührung angeheizt. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur nimmt der Gesamtdruck sinngemäß zu, um bei einer bestimmten Temperatur abzusinken. An diesem Punkt beginnt die Reduktion. Bei einem Anfangsdruck von 30 at H_2 und einer maximalen Temperatur von 453° K tritt der Druckabfall, wie Abb. 1 ausweist, bei etwa 423° K ein. Aus den Kurven mit anderen gewählten Anfangsdrucken von 35, 50 und 70 at H_2 und einer Endtemperatur von nur 423° K erkennt man an den Wendepunkten in Abb. 2, daß gerade bei dieser Temperatur die Reaktion einsetzt.

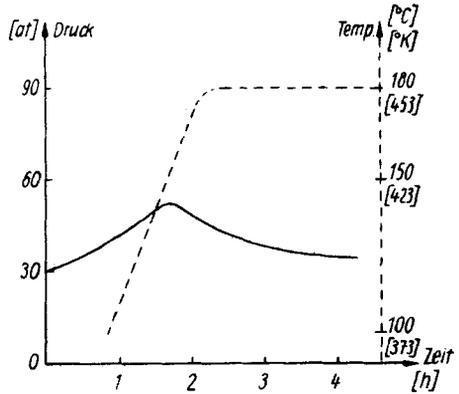


Abb. 1. Wasserstoffdruckreduktion einer ammoniakalischen Nickellösung. Anfangsdruck für $\text{H}_2 = 30$ at. Maximaltemperatur = 453° K

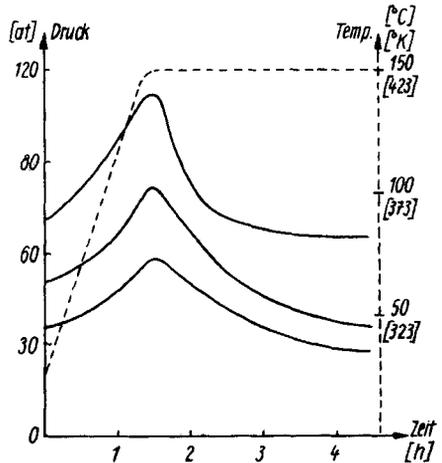


Abb. 2. Wasserstoffdruckreduktion von ammoniakalischen Nickellösungen. Anfangsdrucke für H_2 von 35, 50 und 70 at. Maximaltemperatur = 423° K

Das anfallende Gemisch von Nickelpulver und Restlösung wurde aus dem abgekühlten, offenen Autoklaven abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion dekantiert. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Ammoniak ging wieder etwas Nickel in Lösung. Die Ausbeuten lagen dennoch bei etwa 95% des Einsatzes. Das gewonnene Nickel wurde unter Wasser und verschlossen aufbewahrt. Aus der Verbreiterung der Interferenzlinien der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ist der feinteilige Charakter des Nickels ersichtlich.

Die Kapazität des Nickels aus der Wasserstoffdruckreduktion liegt bei allen Chargen bei 96,5 bis 97,5%.

Ergebnis: Ein aktives für die ammoniakalische Kupferzementation geeignetes Nickelpulver erhält man durch Wasserstoffdruckreduktion technischer ammoniakalischer Nickellaugen. Als Mindesttemperatur werden 423° K und ein Wasserstoffdruck (bei den beschriebenen Autoklavenverhältnissen) von 30 at ermittelt.

4. Zementation im Durchflußverfahren

Technische Zementationen werden chargenweise in Bottichen durchgeführt. Dieses diskontinuierliche Verfahren soll durch ein kontinuierliches ersetzt werden. Für die ammoniakalische Kupferzementation mit den beschriebenen Nickelsorten benutzten wir ein Durchfluß-

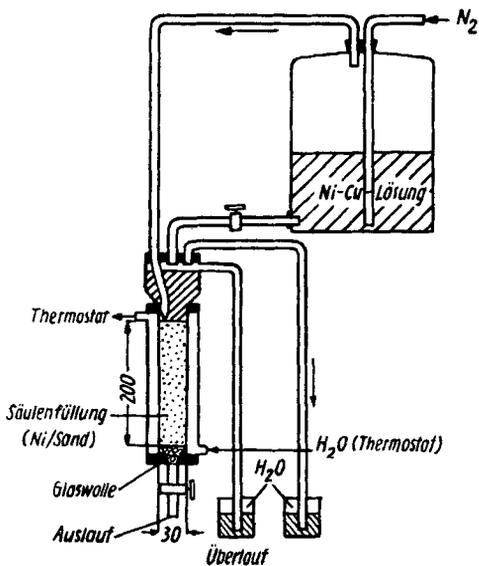


Abb. 3. Apparatur für Zementation im Durchflußverfahren

verfahren gemäß Abb. 3. Als Zementationslösung diente eine ammoniakalische, technische Nickellaug (22 g Ni/l), deren Kupfergehalt unter gleichzeitiger Zugabe der stöchiometrischen Ammoniakmenge zur Bildung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ auf 0,1 M erhöht worden war. Die Laugendurchflußgeschwindigkeit betrug 25 ml/20 bis 22 min, die Säulentemperatur etwa 343° K. Bei Verwendung von reinem Nickelpulver als Säulenfüllung entstand durch die anfallenden, ineinander verfilzten Kupferkriställchen bald eine fast flüssigkeitsdichte Schicht. Deshalb wurde das

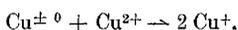
Nickel mit der zeh- bis fünfzehnfachen Gewichtsmenge von gereinigtem Seesand gestreckt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und in die Säule gefüllt. Im trockenem Zustand liefern die Komponenten Nickel und Sand auf Grund des größeren spezifischen Gewichts des Nickels kein gleichmäßiges Gemisch. Der geeignetste Teilchendurchmesser des Seesandes wurde im Hinblick auf gute Durchflußeigenschaften der Säule und gute Durchmischbarkeit mit dem Nickel empirisch zu 0,1 bis 0,16 mm ermittelt.

Wenn aus der Nickellösung ein Reinstnickel von 99,9% gewonnen werden soll, so darf das Restkupfer den Wert von 0,02% nicht überschreiten, d. h., der Restkupfergehalt der Nickellaugung muß nach der Durchflußzementation unterhalb $2 \cdot 10^{-4}$ M liegen. Zur Bestimmung dieser kleinen Kupfermengen setzten wir einen HEYROVSKY-Polarographen ein, der Kupfergehalte bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ M zu erfassen gestattet. — Den Verlauf der Kupferkonzentration im Auslauf in Abhängigkeit vom Durchflußvolumen der Nickellaugung mit 0,1 M Cu stellt Abb. 4 dar. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man:

a) die geforderte Restkonzentration an Kupfer nach der Zementation wird unterschritten. Wir finden Kupfergehalte von 10^{-5} M bzw. 0,7 mg/l.

b) Der Durchbruch erfolgt nach einem Durchgang von etwa 0,9 l Lauge schlagartig. Beim Durchbruch wurden erst 60% des eingesetzten Nickels verbraucht. Die restlichen 35% an aktivem Nickel vermögen weiter zementierend zu wirken. Zur Entkupferung der Lauge auf 10^{-5} M muß aber an diesem Punkt eine zweite Nickelsäule benutzt werden.

c) Bei der völligen Erschöpfung der Säule steigt der Kupfergehalt im Auslauf über die Anfangskonzentration von 0,1 M hinaus. Ein Teil des zementierten Kupfers geht nach Verbrauch des Nickels durch Komproportionierung wieder in Lösung.



Weitere Versuche wurden mit Nickellaugen durchgeführt, deren Kupfergehalt in Anlehnung an die Praxis 10^{-3} M betrug. In allen Fällen lag die Kupferrestkonzentration im Auslauf bis zum Durchbruch bei

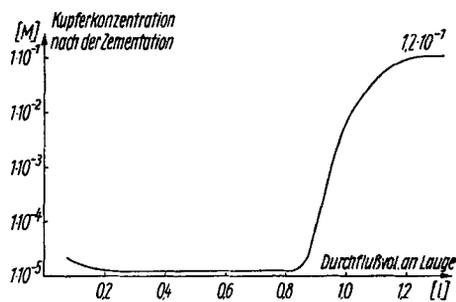


Abb. 4. Verlauf der Kupferkonzentration nach der Zementation mit Nickel im ammoniakalischen Gebiet

oder unter 10^{-5} M. Auf Grund der geringen Kupferausgangskonzentration konnte der Laugenaustrittshahn (Bohrung = 3 mm) bei diesen Versuchen voll geöffnet werden, so daß nur noch die Säulenfüllung selbst als Strömungswiderstand wirkte.

Ergebnis: Eine Kupferzementation mit Nickel im ammoniakalischen Bereich läßt sich in einem kontinuierlichen Durchflußverfahren realisieren. Nach Umsatz von etwa 60% Nickel muß zur Restentkupferung auf 10^{-5} M eine zweite frische Säule nachgeschaltet werden.

5. Bemerkungen

Am Rande sei vermerkt, daß die Nickelpulver, nach den beiden vorgeschlagenen Verfahren gewonnen, auch im schwach sauren Bereich auf Kupferionen zementierend wirken. Die Kapazität des Nickels aus dem Nickelkarbonat steigt sogar auf 97 bis 99% und aus der Wasserstoffdruckreduktion auf 98 bis 98,5%.

Die Zementation nach dem Durchflußverfahren weist im schwach sauren Gebiet den Vorteil auf, daß ein Durchbruch des Kupfers über 10^{-5} M erst eintritt, nachdem bereits 90% des Nickels umgesetzt wurden.

Für die ammoniakalische Kupferzementation muß das Nickel vor Passivierung geschützt werden. Wir fanden aber, daß ein passives Nickel für die ammoniakalische Kupferzementation wieder aktiviert werden kann. Ein Nickelpulver, über die Wasserstoffdruckreduktion gewonnen, an der Luft bei 373° K getrocknet, zeigte erwartungsgemäß gegenüber Kupfer in Gegenwart von Ammoniak überhaupt keine Aktivität. Die Ausbildung der Oxydschicht erkennt man schon äußerlich an der Dunkelfärbung des Präparates. Wird dieses passivierte Nickel einer kurzfristigen Ankupferung im sauren Gebiet unterzogen, so wirkt es anschließend im ammoniakalischen Milieu gegenüber Kupfer voll zementierend.

Freiberg (Sachs.), Institut für anorganische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1959.