

Die Phasentauschreaktion Kupfersulfatlösung mit Zinkamalgam

Von

G. Jangg

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 28. März 1963)

Die Geschwindigkeit von Phasentauschreaktionen wird durch Diffusionsvorgänge, je nach den Reaktionsbedingungen durch die Diffusion der zu reduzierenden Metallionen aus der wäßrigen Lösung, bzw. der in Lösung gehenden Metalle aus dem Amalgam, an die Phasengrenzfläche, bestimmt. Bei der Reaktion von Zinkamalgam mit Kupfersulfatlösung können aber Hemmungen dadurch eintreten, daß im Amalgam vorliegendes Zink mit dem abgeschiedenen Kupfer Verbindungen eingeht, die in Quecksilber wenig löslich sind, wodurch dieser Teil des Zinks an der Reaktion praktisch nicht teilnimmt. Ferner können Hemmschichten an der Amalgamoberfläche durch abgeschiedenes Kupfer bzw. die gebildeten Zink—Kupfer-Verbindungen entstehen. Wegen der Schwerlöslichkeit von Kupfer bzw. der Verbindungen in Quecksilber können diese nicht rasch genug von der Phasengrenzfläche wegdiffundieren. Da die Bildung der Kupfer—Zink-Verbindungen, zumindest bei Zimmertemperatur, sehr langsam verläuft, wird bei großen Phasengrenzflächen und guter Durchmischung von Amalgam und Lösung dennoch sehr rascher und ungehemmter Phasentausch unter fast völligem Verbrauch des Zinks erreicht.

In einer früheren Arbeit¹ wurden Untersuchungen über die Phasentauschreaktion von Cadmiumsulfatlösung mit Zinkamalgam beschrieben, die ergeben haben, daß die Kinetik dieser Reaktion ausschließlich von Diffusionsvorgängen bestimmt wird. Die abgeleiteten, allgemein gültigen Gesetzmäßigkeiten erlauben es, die Geschwindigkeit von Phasentauschreaktionen vorauszuberechnen. Die Umsetzung zwischen Cadmiumsulfat und Zinkamalgam wurde für diese Untersuchung deshalb gewählt, weil ideale Bedingungen herrschen. Beide Metalle sind in Quecksilber gut löslich und bilden weder mit diesem noch untereinander Verbindungen

¹ G. Jangg und H. Kirchmayr, Z. physik. Chem. **32**, 168 (1962).

und können daher, ebenso wie ihre Ionen in der wäßrigen Lösung, im Quecksilber ungehindert diffundieren.

Weitere Untersuchungen sollten nun klären, inwieweit sich die unter idealen Verhältnissen erarbeiteten Beziehungen auch auf andere Phasentauschreaktionen übertragen lassen. Dies wurde an der Umsetzung von Kupfersulfat mit Zinkamalgame geprüft, bei der Störungen möglich sind. Kupfer ist nämlich in Quecksilber nur wenig ($2 \cdot 10^{-3}$ Gew.% bei 20°)² löslich. Ein Konzentrationsausgleich im Amalgam durch Diffusion geht daher nur langsam vor sich. Kupfer bildet ferner mit Quecksilber eine, wenn auch nur wenig stabile Verbindung³. Weiters ist beobachtet worden, daß beim Mischen von Zinkamalgame mit Kupferamalgame in der quecksilbernen Phase schon bei Normaltemperatur Cu—Zn-Verbindungen gebildet werden, die in Quecksilber unlöslich sind⁴.

Untersuchungen über die Phasentauschgeschwindigkeit

a) Mit der Tropfkapillare

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Phasentauschreaktionen wurde in unserer zitierten Arbeit¹ eine Methode angegeben, die darauf beruht, daß das Amalgam des unedleren Metalls aus einer Kapillare in die Lösung des auszutauschenden Metalls tropft. Nach Abfall einer bestimmten Anzahl von Tropfen wird die aus dem Amalgam in die Lösung übergegangene Menge an Metall bestimmt. Der Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit den über die aus der Polarographie bekannte *Ilkovič*-Gleichung für ideale Bedingungen zu errechnenden läßt Schlüsse auf evtl. Hemmungen des Phasentausches zu. Die Versuche, bei denen Zinkamalgame verschiedenen Zinkgehaltes mit Kupfersulfatlösung verschiedener Konzentration auf die erwähnte Weise umgesetzt wurde, brachten die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 1. Ausgetauschte Menge Zink beim Phasentausch Zinkamalgame mit Kupfersulfatlösung. Versuchstemperatur 20°C

| Austauschlösung | Ausgetauschte Menge Zink je Tropfen nach Abzug des Blindwertes, Zn, Mol · 10 ² , Mittelwert aus 5 Messungen | | |
|---|---|-------------------------------|--------------------------------|
| | Amalgamkonz. 1,02 Gew.% Zn | Amalgamkonz. 0,10 Gew.% Zn | Amalgamkonz. 0,010 Gew.% Zn |
| 1,0 m CuSO ₄ + 0,001 m H ₂ SO ₄ | 58,2 | 24,1 | 9,66 |
| 0,5 m CuSO ₄ + 0,001 m H ₂ SO ₄ | 32,7 | 23,2 | 9,32 |
| 0,1 m CuSO ₄ + 0,001 m H ₂ SO ₄ | 7,38 | 8,38 | 7,80 |
| 0,05 m CuSO ₄ + 0,001 m H ₂ SO ₄ | 3,70 | 3,96 | 4,07 |
| 0,01 m CuSO ₄ + 0,001 m H ₂ SO ₄ | 0,91 | 0,79 | 0,82 |
| Blindwert 0,001 m H ₂ SO ₄ | 0,53 | 0,52 | 0,54 |

² G. Jangg und H. Palman, Z. Metallkde., in Druck.

³ F. Lihl, Z. Metallkde. **43**, 310 (1952).

⁴ F. Lihl und H. Kirnbauer, Z. Metallkde. **48**, 9 (1957).

Die Werte sind in der folgenden Abb. 1 den theoretischen, über die *Ilkovič*-Gleichung errechneten gegenübergestellt, wobei die kürzlich publizierten Diffusionskoeffizienten für das Kupferion in Abhängigkeit von der Lösungskonzentration⁵ eingesetzt wurden. Man erkennt aus der befriedigenden Übereinstimmung, daß auch beim Phasentausch von

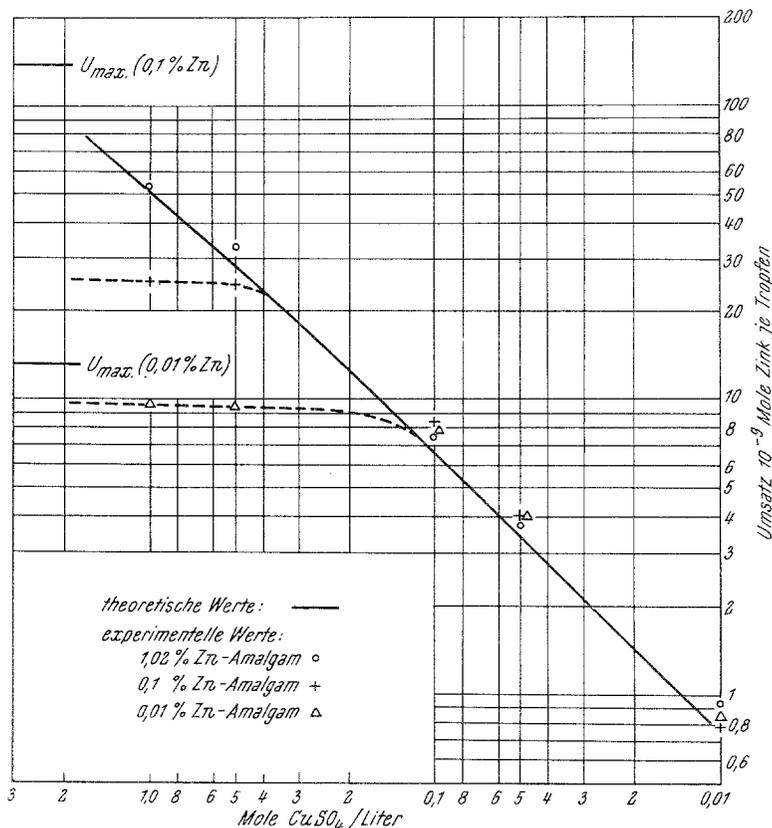


Abb. 1. Umgesetzte Menge Zink je Tropfen in Abhängigkeit von der Amalgamkonzentration und der Kupfersulfatkonzentration in der Lösung; 20°C

Zinkamalгам mit Kupfersulfatlösung die Geschwindigkeit unter den Bedingungen der Tropfkapillare allein von Diffusionsvorgängen bestimmt wird und trotz der einleitend erwähnten Möglichkeiten einer Störung keine Hemmung auftritt. Bei niedriger Kupferionenkonzentration in der Lösung und hohem Zinkgehalt im Amalgam ist die Diffusion der Kupferionen aus der wässrigen Lösung an die Phasengrenzfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß die ausgetauschten Mengen Zink von der Zinkkonzentration im Amalgam

⁵ G. Jangg und H. Arlt, Z. anorg. Chem. **318**, 63 (1962).

unabhängig sind. Wie beim Phasentausch Zinkamalgam—Cadmium-sulfatlösung wird auch hier bei geringem Zinkgehalt des Amalgams und hoher Kupferionenkonzentration in der Lösung fast alles Zink während der kurzen Lebensdauer eines Tropfens ausgetauscht. 100proz. Verbrauch des Zinks würde dem zum Vergleich in Abb. 1 eingetragenen Wert U_{\max} entsprechen. Zink wird also beim Tropfen nicht dadurch dem Phasentausch entzogen, daß es Verbindungen mit Kupfer eingeht. Schon in der früheren Arbeit¹ wurde darauf hingewiesen, daß der hohe Umsatz des im Quecksilber vorhandenen Zinks nicht allein durch Diffusion erklärt werden kann, sondern eine Durchmischung innerhalb des Tropfens angenommen werden muß.

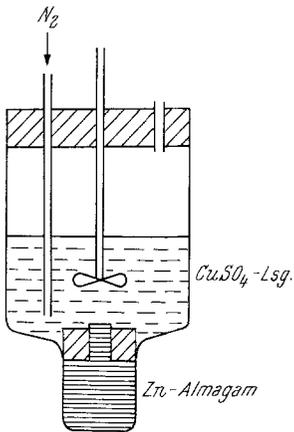


Abb. 2. Apparatur zum Phasentausch von ruhendem Amalgam mit bewegtem Elektrolyten

b) Umsetzung von ruhendem Amalgam mit bewegtem Elektrolyten

Läßt man aber ruhendes Amalgam mit gut durchmischem Elektrolyten reagieren, wird im Gegensatz zu den Tropfversuchen die Diffusion im Quecksilber geschwindigkeitsbestimmend¹, und es können sich schon bei geringem Umsatz Hemmungen auswirken.

Bei Versuchen in der in Abb. 2 gezeigten Apparatur, bei denen nach entsprechenden Zeiten die aus dem Amalgam in die Lösung übergegangene Metallmenge bestimmt wurde, wird tatsächlich eine Hemmung der Reaktion beobachtet.

Nach Erreichen des stationären Zustandes, wofür etwa 3 Stdn. benötigt wurden, wird vorerst die theoretische, aus dem bekannten Diffusionskoeffizienten des Zinks im Quecksilber⁶ und den Gefäßabmessungen (Diffusionslänge 0,98 cm, Grenzfläche 0,229 cm²) errechnete Menge ausgetauscht (Abb. 3). Man beobachtet dabei, daß sich an der Amalgamoberfläche periodisch dunkle Schichten bilden, die von Zeit zu Zeit vom Amalgam aufgenommen werden, wobei die blanke Quecksilberoberfläche durchkommt. Dementsprechend schwankt auch, wie aus der Abbildung hervorgeht, die Austauschgeschwindigkeit etwas. Nach etwa 20 Stdn., während welcher Zeit erst etwa 0,12% des im Amalgam vorhandenen Zinks ausgetauscht sind, ist die Bedeckung der Amalgamoberfläche erheblich geworden, und die Phasentauschgeschwindigkeit bleibt hinter der theoretischen zurück. Die Hemmschicht wird offenbar durch abge-

⁶ J. d'Ans und E. Lax, Taschenb. f. Chemiker u. Physiker, Berlin 1943, S. 1112.

schiedenes Kupfer gebildet, das wegen seiner geringen Löslichkeit in Quecksilber nicht rasch genug von der Quecksilberoberfläche wegdiffundiert.

In einem weiteren Versuch wurde, um diese Hemmung auszuschalten, auch das Amalgam gerührt und durch Entfernung des Stopfens aus dem

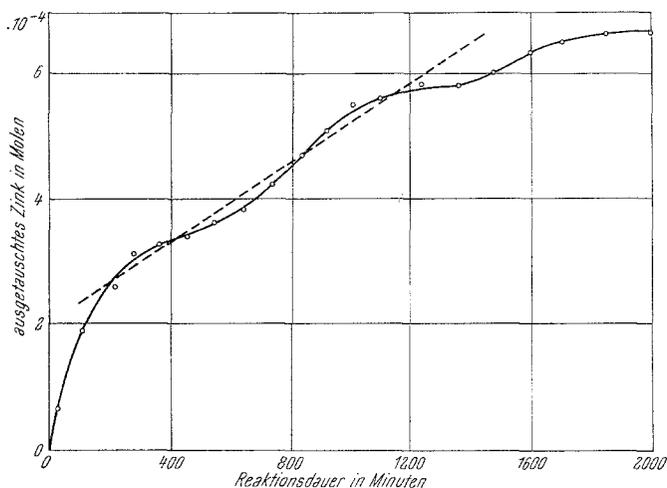


Abb. 3. Ausgetauschte Menge Zink beim Phasentausch mit ruhendem Amalgam. Zink-Konzentration im Amalgam 2 Mol/l; 0,1 m CuSO_4 -Lösung

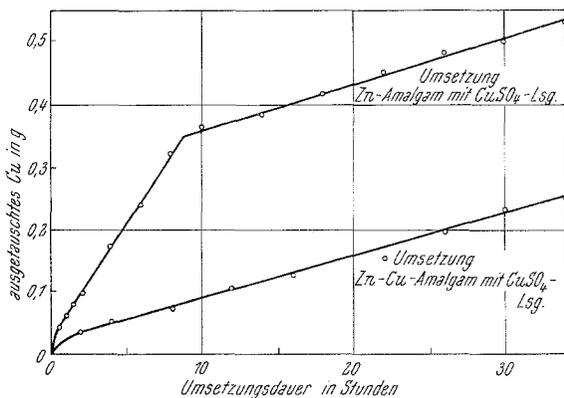


Abb. 4. Ausgetauschte Menge Zink beim Phasentausch mit gerührtem Amalgam. 0,42 m Zinkamalгам bzw. 0,28 m Cu + 0,14 m Zn, 0,5 m schwach angesäuerte Kupfersulfatlösung

Gefäß der Abb. 2 die Phasengrenzfläche erhöht. Unter diesen Bedingungen tritt wesentlich rascherer Austausch ein, und Hemmung durch Oberflächenbedeckung tritt nicht mehr auf.

Die Phasentauschgeschwindigkeit ist anfänglich relativ hoch und bleibt über längere Zeit konstant. Nach 10 Stdn. fällt aber die Geschwin-

digkeit wesentlich ab und behält bei weiterem Austausch konstant diesen niederen Wert. Zum Zeitpunkt der spontanen Änderung der Phasentauschgeschwindigkeit sind 13% des ursprünglich vorhandenen Zinks gegen Kupfer ausgetauscht. Wenn man die Beobachtung berücksichtigt, daß Kupfer und Zink im Quecksilber die quecksilberfreien, dem binären System Cu—Zn entsprechenden Verbindungen bilden⁴, bedeutet dies, daß eben alles freie Zink verbraucht ist und das übrige Zink in Form der ϵ -Phase vorliegt. Die gleiche Phasentauschgeschwindigkeit wurde übrigens bei einer auf dieselbe Weise durchgeführten Umsetzung von Cu—Zn-Amalgam (0,52 molar an Cu + Zn) beobachtet, das Cu und Zn im Verhältnis 1:1 enthielt und vor dem Phasentausch 2 Wochen zur Vervollständigung der Reaktion zwischen Kupfer und Zink gelagert wurde (vgl. die in Abb. 4 aufgenommene Kurve). Zink ist also auch in gebundener Form noch zu weiterem Austausch gegen Kupfer befähigt, wenn auch mit nur geringer Geschwindigkeit. Dies steht mit den weiter unten beschriebenen Versuchen im Einklang.

Untersuchungen über die Bildung von Kupfer—Zink-Verbindungen im Amalgam

a) Das Potential von Kupfer—Zink-Amalgamen

Im Gegensatz zu festen Legierungen ist bei Potentialmessungen an Amalgamen, bei denen durch Rühren die Oberfläche ständig erneuert werden kann, die Gefahr der Verfälschung der Meßergebnisse gering. Sofern der potentialbestimmende Legierungspartner in Quecksilber eine Löslichkeit von wenigstens $1 \cdot 10^{-3}\%$ und ein Potential von positiver als etwa $-1,4$ V besitzt, gelingt die Messung des Amalgampotentials reproduzierbar und mit großer Genauigkeit⁷. Durch Potentialmessungen an Amalgamen lassen sich daher mit Sicherheit Aktivitätsänderungen des potentialbestimmenden Stoffes und Verbindungsbildung mit anderen Metallen oder mit Quecksilber nachweisen.

Die Bestimmung des Potentials von Kupfer—Zink-Amalgamen wurde auf die Weise durchgeführt, daß vorerst 115 g Zinkamalgam, enthaltend 0,02 Mole Zn, mit einer 1 m-Lösung von Zinksulfat überschichtet und jeweils nach Einstellung des Gleichgewichtspotentials eine bestimmte Menge Kupfersulfatlösung zugegeben wurde, wobei durch Phasentausch das Kupfer unter Inlösunggehen einer äquivalenten Menge Zink in das Amalgam übergang.

Nach diesen Versuchen fällt das Potential beim Zulegieren von Kupfer durch Phasentausch zuerst vom Wert des reinen Zinkamalgams geringfügig ab, bleibt bis zu einem Verhältnis von 65 Zn:35 Cu angenähert konstant. Dann tritt ein Sprung von etwa 50 mV auf. Bei Unterschreiten

⁷ G. Jangg und H. Kirchmayr, Z. Chem. **3**, 47 (1963).

eines Verhältnisses von 50:50 tritt ein weiterer sehr starker Potentialabfall ein (vgl. Abb. 6), der außer auf das Vorliegen von Verbindungen noch darauf hindeutet, daß Kupfer—Zink-Legierungen mit mehr als 50% Cu in Quecksilber wenig löslich sind.

Werden die Messungen aber an Kupfer—Zink-Amalgamen vorgenommen, die durch Mischen von Cu-Amalgam und Zn-Amalgam in den entsprechenden Verhältnissen und 2tägiges Tempern bei 120° hergestellt wurden, werden völlig andere Potentiale erhalten. Bis zu einem Verhältnis von etwa 55 Zn:45 Cu entspricht das Potential nahezu dem von solchen Amalgamen, die durch Phasentausch gewonnen wurden. Bei niedrigerem Zn/Cu-Verhältnis tritt ein Potentialabfall ein, die Meßwerte sind jedoch schlecht reproduzierbar.

Tabelle 2. Potentiale von Kupfer—Zink-Amalgamen

| Amalgamsammensetzung Cu + Zn = 100% | | Durch Phasentausch gewonnene Amalgame | | Durch Mischen von Cu- und Zn-Amalgam und Tempern gewonnene Amalgame: gemessenes Potential, mV gegen n-H ₂ -Elektrode |
|--|--------|--|--|--|
| At% Zn | At% Cu | Gemessenes Potential, mV gegen n-H ₂ -Elektrode | Notwendige Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes | |
| 100 | 0 | — 983 ± 2 mV | sehr rasch | — |
| 95 | 5 | — 968 ± 2 mV | 45 Min. | — |
| 90 | 10 | — 961 ± 2 mV | 90 Min. | — |
| 85 | 15 | — 958 ± 2 mV | 90 Min. | — 968 ± 2 mV |
| 75 | 25 | — 958 ± 2 mV | 90 Min. | — |
| 70 | 30 | — 953 ± 2 mV | 90 Min. | — 968 ± 2 mV |
| 65 | 35 | — 947 ± 2 mV | 90 Min. | — |
| 60 | 40 | — 898 ± 2 mV | 120 Min. | — 962 ± 15 mV |
| 55 | 45 | — 898 ± 2 mV | 180 Min. | — 958 ± 20 mV |
| 50 | 50 | — 893 ± 2 mV | 180 Min. | — |
| 45 | 55 | + 32 ± 2 mV | 180 Min. | — 935 ± 20 mV |
| 40 | 60 | + 53 ± 2 mV | 180 Min. | — 870 ± 20 mV |
| 35 | 65 | auch nach langer Zeit keine Gleichgewichtseinstellung | | — 855 ± 20 mV |
| 30 | 70 | | | — 840 ± 20 mV |
| 20 | 80 | | | — 830 ± 20 mV |
| 10 | 90 | | | — 20 ± 25 mV |
| 5 | 95 | | | — 5 ± 25 mV |

b) Geschwindigkeit der Bildung der Verbindungen

Da die Geschwindigkeit der Phasentauschreaktion, über die die Mischamalgame hergestellt werden, groß ist, deutet die langsame Einstellung des Endpotentials auf eine geringe Geschwindigkeit der Bildung der Cu—Zn-Verbindungen im Amalgam hin. *Lihl* und *Kirnbauer*⁴ machten bei der Bestimmung des Zinkgehaltes im Filtrat von Kupfer- und Zinkamalgame-Mischungen dieselbe Beobachtung. Auch die Messung des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit an einem frisch gemischten Cu—Zn-Amalgam bestätigt diese Vermutung.

Nach diesem Versuch wird ein Teil des Zinks sehr rasch gebunden, bis ein Potential von etwa -800 mV erreicht ist. Die weitere Reaktion zu kupferreicheren Zinkverbindungen mit positiverem Potential geht sehr langsam vor sich.

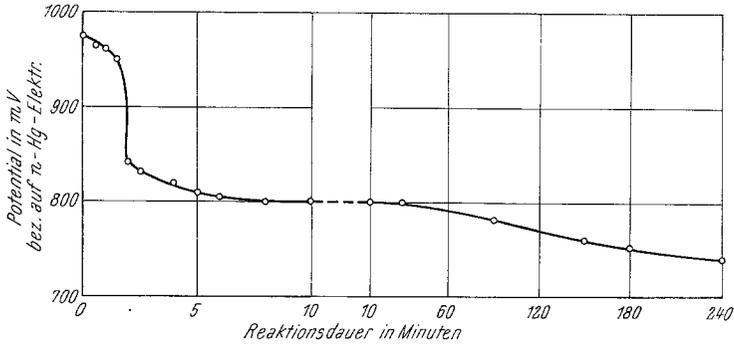


Abb. 5. Potentialabnahme während der Bildung von Kupfer—Zink-Verbindungen in Kupferamalgam—Zinkamalgam-Mischungen (Zn:Cu = 10:90)

c) Löslichkeit der Kupfer—Zink-Verbindungen in Quecksilber

Die aus den Potentialmessungen abgeleitete Vermutung, daß die Cu—Zn-Verbindungen in Quecksilber nur wenig löslich sind, konnte

Tabelle 3. Zinkgehalt in den Filtraten von Cu—Zn-Amalgamen (Cu + Zn = 2,0%)

| Verhältnis Zn: Cu im Amalgam | | Gehalt des Filtrates | |
|------------------------------|--------|----------------------|----------|
| At% Zn | At% Cu | Gew.% Cu | Gew.% Zn |
| 19 | 81 | bei allen | 0,0041 |
| 30 | 70 | Verhältnissen | 0,0045 |
| 35 | 65 | unter 0,01% | 0,0098 |
| 38 | 62 | | 0,0030 |
| 43 | 57 | | 0,0088 |
| 48 | 52 | | 0,0092 |
| 50 | 50 | | 0,057 |
| 55 | 45 | | 0,052 |
| 58,5 | 41,5 | | 0,059 |
| 65 | 35 | | 0,115 |
| 70 | 30 | | 0,36 |
| 79 | 21 | | 0,54 |
| 85 | 15 | | 0,68 |

durch direkte Bestimmung des Zink- und Kupfergehaltes im Filtrat von durch Mischen und nachfolgendes 2tägiges Tempern bei 120° hergestellten Cu—Zn-Amalgamen mit verschiedenem Cu/Zn-Verhältnis erhärtet werden.

d) Röntgenographische Untersuchungen

Lühl und Kirnbauer⁴ konnten röntgenographisch nachweisen, daß die im Quecksilber suspendierte Verbindung bei einem so großen Zinküber-

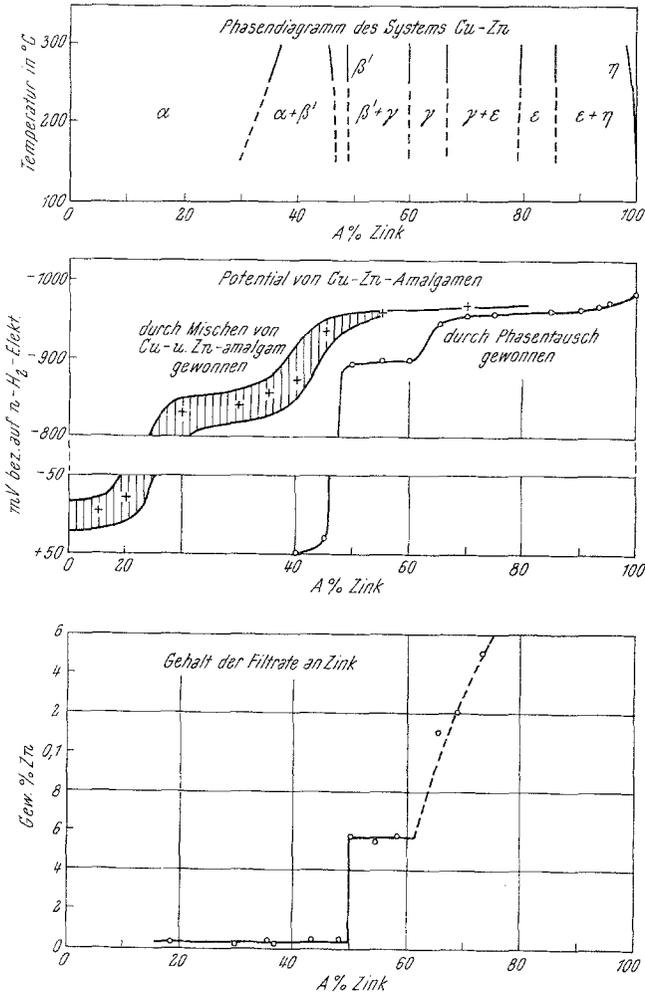


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Potential von Cu-Zn-Amalgamen und Zinkgehalt im Filtrat mit den Phasengrenzen im System Cu-Zn

schuß, daß noch freies Zink im Amalgam vorliegt, die ϵ -Phase des quecksilberfreien Cu-Zn-Systems darstellt. Bei eigenen Untersuchungen, bei denen Cu-Zn-Amalgame mit verschiedenem Cu/Zn-Verhältnis durch Mischen der binären Amalgame und Tempern hergestellt wurden, konnten auch alle übrigen im System Cu-Zn bekannten Phasen röntgenographisch nachgewiesen werden. Interferenzlinien, die nicht einer der quecksilber-

freien Cu—Zn-Phasen zugeschrieben werden konnten, wurden in keinem Falle erhalten. Ternäre Verbindungen existieren also nicht. Doch werden die Phasengrenzen im Randsystem Cu—Zn durch die Gegenwart von Quecksilber, vor allem bei höheren Temperaturen, etwas verschoben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in einer späteren Arbeit mitgeteilt werden.

Die gemessenen Potentiale von Cu—Zn-Amalgamen und die Zn-Konzentrationen in deren Filtraten lassen sich, wie Abb. 6 zeigt, mit den Phasengrenzen im System Cu—Zn⁸ in Beziehung setzen. Die beiden Sprünge in der Potential—Zusammensetzungs-Kurve stimmen mit den Phasengrenzen der γ -Phase (Sprung von etwa -950 mV auf etwa -900 mV) und der β' -Phase (Sprung auf ca. 0 mV) gut überein. Das Potential von Zn—Cu-Amalgam mit einem Zn/Cu-Verhältnis, das im Gebiet der ε -Phase liegt, ist nur geringfügig niedriger als das von reinem Zink. Bei den Potentialmessungen an getemperten Amalgamen, bei denen wenig reproduzierbare Werte und wenig ausgeprägte Sprünge gefunden wurden, liegen keine Gleichgewichte vor. Wie eben erwähnt, tritt bei höheren Temperaturen durch die Gegenwart von Quecksilber eine Verschiebung der Phasengrenzen unter Entzinkung der Cu—Zn-Phasen ein. Beim Abkühlen wird das im Quecksilber gelöst gewesene Zink nur mehr unvollkommen wieder gebunden.

Auch der Zinkgehalt des Filtrates von Cu—Zn-Amalgam fällt nach vollständiger Bindung des Zinks zur γ -Phase stark und nochmals bei vollständiger Absättigung zur β' -Phase ab. Der hohe Zinkgehalt im Filtrat von Amalgamen, die Cu und Zn in einem Verhältnis enthalten, das in das Gebiet der ε -Phase fällt, deutet darauf hin, daß im ternären System Cu—Zn—Hg die ε -Phase auch bei Raumtemperatur nur in Gegenwart von freiem Zink beständig ist, was auch aus den Potentialmessungen abzuleiten ist.

Deutung der Ergebnisse der Phasentauschversuche unter Berücksichtigung der Bildung von Kupfer—Zink-Verbindungen

Der Unterschied in den Ergebnissen der Phasentauschversuche, daß nämlich bei den Versuchen mit ruhendem Amalgam im Gegensatz zu den Tropfversuchen Hemmung der Phasentauschreaktion eintritt, findet durch die oben beschriebenen Versuche ihre Erklärung. Bei Verwendung der Tropfkapillare kann sich praktisch alles Zink am Phasentausch beteiligen, weil die Reaktion innerhalb der Lebensdauer eines Tropfens vor sich geht und die Bildung der Cu—Zn-Verbindungen im Amalgam wesent-

⁸ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill (N. Y. 1958), S. 649.

lich mehr Zeit in Anspruch nimmt. Eine Blockierung der Tropfenoberfläche tritt außerdem nicht ein, weil innerhalb des Tropfens starke Durchmischung herrscht¹. Bei ruhendem Amalgam dagegen kommt es zur Hemmung durch Ablagerung von Kupfer bzw. von in Quecksilber wenig löslichen Cu—Zn-Verbindungen an der Phasengrenzfläche. Da ferner der Phasentausch unter diesen Bedingungen so langsam vor sich geht, daß alles abgeschiedene Kupfer sich mit Zink verbinden kann, fällt nach Verschwinden des nicht für die Bildung der zinkreichsten Phase des Systems Cu—Zn verbrauchten Zinks die Phasentauschgeschwindigkeit plötzlich stark ab.