

Gewinnung und Verhalten der Amalgame der Metalle der IVa- bis VIa-Gruppe

Von

Gerhard Jangg*

Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe,
Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1976)

*Production and Behaviour of the Amalgams of the IV a-, V a-,
and VI a Group Metals*

The usual methods for the production of amalgams—dissolving of metals in mercury, or electrolytic deposition on mercury—are not suitable for the preparation of amalgams of transition metals. However amalgams of the transition elements can be prepared by reduction of their dry halides with sodium amalgam. These amalgams are unstable against aqueous solutions under oxidising conditions and decompose by dewetting of the suspended metal particles. The stability can be improved by addition of components, e.g. oxalic acid or HF to the solution, which prevent the formation of oxide layers on the dewetted metal particles. By using such solutions in processing the reaction products of the halides with sodium amalgam the amalgams of the transition elements can be obtained without decomposition.

Über Arbeiten auf dem Gebiet der Amalgame wurde schon mehrmals zusammenfassend in der Literatur referiert¹⁻⁴. Die bisherigen Arbeiten beschäftigten sich aber hauptsächlich mit den Amalgamen der Metalle der Hauptgruppen des Periodensystems, die überwiegend in Hg gut löslich sind. Dagegen ist über die Amalgame der Metalle der IVa- bis VIa-Gruppe wenig bekannt, da die für die Herstellung von anderen Amalgamen geeigneten Methoden nur bedingt auch für die Herstellung der Amalgame dieser Metalle einsetzbar sind.

Direktes Legieren führt bei den in Hg wenig löslichen Metallen nur zum Ziel, wenn zwischen den Metallen und Hg Verbindungsbildung eintritt. Amalgambildung läßt sich in diesen Fällen durch langes Erhitzen von möglichst feinem Metallpulver mit Hg erreichen, wobei

* Herrn Prof. Dr. H. Hohn zum 70. Geburtstag gewidmet.

sich die Metalle zu den Hg-Verbindungen umsetzen, die fein verteilt im Hg verbleiben. Bei relativ niedrig schmelzenden Metallen (U, Th) genügen Temperaturen um den Siedepunkt des Hg, bei den höher schmelzenden Metallen (Ti, Zr, Hf) wird das Legieren in zugeschmolzenen Glasbomben durchgeführt.

Wegen der hohen Überspannung der Wasserstoffabscheidung ist zumindest auch die elektrolytische Abscheidung von Chrom an Hg-Kathoden möglich. Die bei der Abscheidung an Starrkathoden, z. B. bei der Zn- oder der Mn-Elektrolyse, gefürchteten Elektrolysestörungen durch Bildung von Lokalelementen treten bei Hg-Kathoden meist nicht auf^{1, 5, 6}. Doch können auch an Amalgamkathoden Lokalelemente gebildet werden, wenn während der Elektrolyse Stoffe vorliegen oder gebildet werden, die metallische Leitfähigkeit besitzen, der Wasserstoffentladung nur geringe Überspannung entgegensetzen und von Hg nicht benetzt werden⁷.

So wurde bei der elektrolytischen Cr-Abscheidung beobachtet⁸, daß unter bestimmten Elektrolysebedingungen das abgeschiedene Cr nicht genügend rasch vom Hg benetzt wird; auf der Amalgamoberfläche wird dann eine dunkle Haut gebildet und die Stromausbeute fällt auf kleine Werte. Bleibt die Amalgamoberfläche blank oder kann sie während der Elektrolyse wieder blank gemacht werden, werden Stromausbeuten bis 70% erzielt.

Lokalelementbildende Teilchen treten u. a. dann auf, wenn sich die abgeschiedenen Metallteilchen mit einer oberflächlichen Schicht, meist aus Hydroxiden, überziehen und dadurch unbenetzbar werden. Es ist daher verständlich, daß die elektrolytische Abscheidung der IVa- bis VIa-Metalle, die leicht hydrolysierbare Ionen bilden, nicht bzw. die des Chroms nur mit einigen Schwierigkeiten gelingt.

Dagegen gelingt die Herstellung der Amalgame der Metalle der Gruppen IVa bis VIa durch Umsetzung ihrer trockenen Metallverbindungen, vorzugsweise der Chloride, mit in Hg gelösten Reduktionsmetallen (Alkali- bzw. Erdalkalimetalle). Es verbleibt ein Reaktionsgemisch, das ein Gemenge des gewünschten Amalgams mit gebildetem Halogenid des Reduktionsmetalles und Resten von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten darstellt, dessen Aufarbeitung aber große Schwierigkeiten machen kann.

Die naheliegende Möglichkeit, das Reaktionsgemisch in Wasser bzw. verdünnte Säuren einzutragen, in der sich das gebildete Halogenid des Reduktionsmetalles löst, führt im allgemeinen nicht zum Ziel, da die Amalgame der IVa- bis VIa-Metalle gegenüber wäßrigen Lösungen vielfach nicht beständig sind. Nur bei genügend säurebeständigen Amalgamen ist die Gewinnung durch Reduktion mit Na-Amalgam und nachfolgende Aufarbeitung mit verdünnten Säuren gelungen (U-Amalgam⁹; V-Amalgam).

Es wurde auch versucht, die Amalgame auf trockenem Wege aus den anfallenden Reaktionsgemischen zu isolieren. Nach einem interessanten Vorschlag¹⁰ sollte die Reduktion der Metallverbindungen mit Na—Ca-, bzw. Na—Mg-Mischamalgamen vorgenommen werden. Es entstehen eutektische Salzgemische mit relativ niedrigen Schmelzpunkten, so daß das Reaktionsprodukt in Druckgefäßen — zur Vermeidung der Hg-Verdampfung — aufgeschmolzen werden kann. Die Salzschnmelze trennt sich glatt vom völlig salzfreien Amalgam.

In eigenen Untersuchungen wurde schließlich aber eine Möglichkeit zur bequemerem Aufarbeitung der Reaktionsgemische auf nassem Wege gefunden.

Gewinnung der Amalgame der Metalle der IVa- bis VIa-Gruppe durch Reduktion der trockenen Chloride mit Na-Amalgam und nasse Aufarbeitung der Reaktionsgemische

a) *Umsetzung und Aufarbeitung.* Die Umsetzung verschiedener trockener Metallchloride mit Na-Amalgam wurde nach einer von uns früher beschriebenen Methode⁹ durchgeführt. In etwa 250 ml fassende Reaktionsbehälter wurde trockenes Chlorid und sauerstofffreies 0,5proz. Na-Amalgam in 2,5fachen Überschuß (bez. auf vollständige Reduktion der Chloride), eingefüllt und die Glasgefäße zugeschmolzen. Nach entsprechender Umsetzungszeit bei der gewählten Temperatur wurde der Inhalt der Gefäße in eine Säurelösung eingebracht. Bei der Aufarbeitung der Amalgame des Cr und V gelang die glatte Trennung des Reaktionsgemisches mit verd. Schwefelsäure. Bei Ti- und Zr-Amalgam wurde warme Salzsäure (1 : 1), gesätt. mit Oxalsäure, und bei Nb- und Ta-Amalgam Flußsäure (1 : 1) verwendet. Gegenüber diesen Säuren sind (siehe weiter unten) die Amalgame ohne Zersetzung beständig. Dagegen konnte kein wäßr. Medium gefunden werden, in dem sich Mo- und W-Amalgam nicht zersetzen. Die Amalgame dieser Metalle konnten aber auf andere Weise erhalten werden.

b) *Gewinnung von Mo- und W-Amalgam.* Zur Gewinnung der Amalgame dieser Metalle mußte auf die Möglichkeit der Trennung durch Aufschmelzen zurückgegriffen werden. Als Reduktionsmittel konnte Zn-Amalgam gewählt werden, das Mo- und W-Chlorid bis zum Metall reduziert. Der Vorteil der Verwendung von Zn-Amalgam liegt im relativ niedrigen Schmelzpunkt des gebildeten $ZnCl_2$ (283 °C). Das Reaktionsgemisch der Umsetzung von Mo- bzw. W-Chlorid mit etwas unterschüss. 2proz. Zn-Amalgam wurde in verschlossenen Ampullen bei 400 °C aufgeschmolzen, wobei sich gebildetes $ZnCl_2$, das nicht umgesetzte Reste von Mo- bzw. W-Chloriden aufnimmt, vom Amalgam trennt. Nach Abkühlung und Zerschlagen der Ampullen läßt sich das erstarrte $ZnCl_2$ einfach vom sauberen Amalgam entfernen.

c) *Die Zwischenprodukte.* Die bei der Umsetzung von festen Metallchloriden und flüss. Amalgamen entstehenden Zwischenprodukte lassen sich, im Gegensatz zu denen bei vielen anderen Fest—Flüssig-

Tabelle 1. *Zwischenprodukte bei der Reduktion von Übergangsmetallchlorid und von Aluminiumchlorid mit Natrium- bzw. Zinkamalgam*

Eingesetztes Chlorid	Eingesetztes Amalgam in % der für die vollständige Reduktion ausreichenden Menge	Reaktions-temp., °C	Verhältnis Übergangsmetall : Chlor im nicht umgesetzten Chlorid	Zwischenprodukt
AlCl ₃	60	50	1 : 2,89	AlCl ₃
	67	50	1 : 2,91	
NiCl ₂	80	50	1 : 2,91	NiCl ₂
	68,3	50	1 : 1,96	
FeCl ₃	51,6	50	1 : 1,98	NiCl ₂
	67,7	50	1 : 2,02	
CrCl ₃	69,4	50	1 : 1,99	FeCl ₂
	63,5	250	1 : 1,12	
VCl ₄	78,3	250	1 : 1,01	CrCl
	83,5	350	1 : 0,96	
	74,3	250	1 : 2,18	
UCl ₅	71,5	250	1 : 1,96	VCl ₂
	80,1	250	1 : 3,06	
TiCl ₄	60,2	250	1 : 3,08	UCl ₃
	57,5	250	1 : 2,01	
ZrCl ₄	75,0	250	1 : 2,00	TiCl ₂
	60,0	100	1 : 1,98	
	72,5	100	1 : 2,02	
MoCl ₅	73,5	400	1 : 3,00	ZrCl ₂
	74,0	400	1 : 2,94	
	71,8	250	1 : 2,12	
	74,0	250	1 : 1,92	MoCl ₂

Reaktionen, sehr leicht erfassen. Bei bekanntem Unterschuß an Reduktionsamalgam und vollständigem Ablauf der Reaktion findet sich nach Trennung der Reaktionsgemische durch verd. Säure alles eingesetzte Reduktionsmetall und alles eingesetzte Chlor neben nicht reduzierten Metallverbindungen in der Lösung. Durch analytische Bestimmung des nicht umgesetzten Metallanteiles läßt sich nun bei Kenntnis der eingesetzten Mengen an Reduktionsamalgam und des als Metallchlorid eingesetzten Chlors die Wertigkeit des als Zwischenprodukt verbliebenen Chlorides berechnen.

Die auf diese Weise bestimmten Zusammensetzungen der Zwischenprodukte bei der Reduktion verschiedener Metallchloride mit Na-Amalgam sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Es wurde mit verschie-

denem Unterschuß gearbeitet und die Ergebnisse auch durch Umsetzung von überschüss. Übergangsmetallamalgam mit Übergangsmetallchlorid überprüft. Es wurden in jedem Falle die gleichen Zwischenprodukte gefunden.

Bei Ni, Fe, Ti, V, Nb und Mo wurden als Zwischenprodukte die schon aus der Literatur bekannten Dichloride, die die niedrigstwertigen Chlorverbindungen dieser Metalle darstellen, gefunden. AlCl_3 wird direkt ohne Zwischenstufen reduziert. Bei Cr ergaben die Versuche einen Hinweis auf ein Monochlorid, das bisher in der Literatur noch nicht näher beschrieben ist. Röntgenaufnahmen von Reaktionsprodukten der Umsetzung von Cr-Amalgam mit Chromchlorid ergaben Linienmuster, die eindeutig nicht den bekannten Cr-Chloriden zuzuordnen sind. Die Existenz einwertiger Chromverbindungen wurde schon von *Quill*¹¹ aus thermodynamischen Überlegungen vorausgesagt. Auch bei der Reduktion von CrCl_2 in wasserfr. Lösungsmitteln mittels Grignard-Verbindungen ist ein Cr-Monochlorid beobachtet worden¹².

Chemisches Verhalten

Bei Amalgamen unlöslicher Metalle, bei denen die Metalle in Form reiner Metall- bzw. $M\text{—Hg}$ -Verbindungsteilchen suspendiert im Hg vorliegen, sind die Metalle nicht potentialwirksam¹³. Wie vor allem am Beispiel des Fe-Amalgams untersucht, wird in saurer Lösung Fe nicht herausgelöst; CuSO_4 -Lösungen werden nicht zementiert¹⁴. Die Amalgame sind jedoch gegenüber oxidierenden Einflüssen empfindlich. Frühere Untersuchungen^{15–18} haben gezeigt, daß nur Lösungen zersetzend wirken, die auch reines Hg anzugreifen vermögen. Trotz oftmals sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Einwirkung oxidierender Lösungen nur das amalgambildende Metall ohne Mitangriff auf das Hg gelöst. Die Umsetzung verläuft über eine oxidative Aufhebung der Benetzung der suspendierten Teilchen, die das Hg vor einem Angriff schützen. Die an die Amalgamoberfläche austretenden Teilchen werden nach einer Teilauflösung wieder benetzt und die Amalgamoberflächen erscheinen während der Umsetzung blank. Wenn aber die Teilchen in der Reaktionslösung stabile Oxidschichten zu bilden vermögen, so tritt keine Wiederbenetzung ein, sondern es werden schlammige Ausscheidungen gebildet.

Da schon geringe Ladungsmengen ausreichen, relativ große Anteile an suspendierten Metallteilchen aus dem Hg zu entfernen, werden die Amalgame im Falle, daß keine Wiederbenetzung eintritt, sehr stark angegriffen. In Lösungen, in denen die Metallteilchen keine benetzungshemmenden Schichten bilden, sind die Amalgame wesentlich beständiger. Dies konnte für das Verhalten von Ti-, Zr-, Nb- und Ta-Amalgam nachgewiesen werden.

Verhalten von Ti- und Zr-Amalgam

Proben von Ti-Amalgam mit 0,3% Ti, hergestellt durch Lösen von Ti-Schwamm in Hg bei erhöhter Temperatur, wurden in einem Rührgefäß mit verschiedenen Lösungen umgesetzt und nach verschiedenen Zeiten Proben aus der Lösung gezogen und auf den Ti-Gehalt untersucht. In 1N-HCl unter Luftzutritt beginnt nach kurzer „Anlaufzeit“ sehr rasche Zersetzung unter Bildung von dunklem Schlamm. Schon nach 2 Stunden war alles Ti aus dem Amalgam entfernt (Abb. 1);

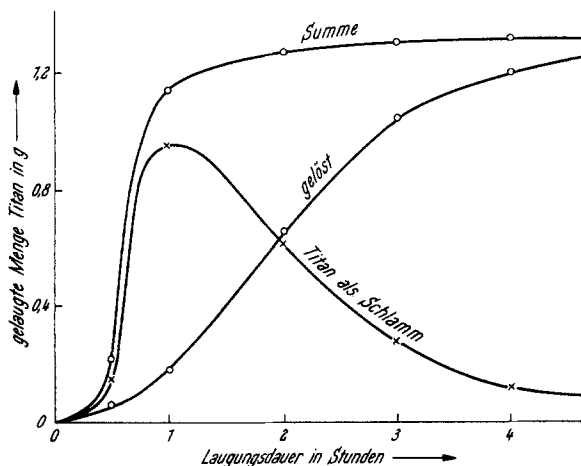


Abb. 1. Aus dem Amalgam entfernte Menge Titan in Abhängigkeit von der Laugungsdauer bei der Laugung mit 1N-HCl unter Luftzutritt

das Ti findet sich anfänglich praktisch nur im Schlamm, aus dem es nur langsam gelöst wird. Unter gereinigtem N_2 ($< 0,2$ ppm O_2) verläuft die Umsetzung sehr viel langsamer und es wird weniger Schlamm gebildet. Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist nur abhängig vom Rest- O_2 -Gehalt im Schutzgas und praktisch unabhängig vom Ti-Gehalt des Amalgams (Abb. 2). Kann die Bildung von Oxidschichten auf den nicht benetzten Ti-Teilchen und damit die Schlammbildung, z. B. durch Zusatz von Komplexbildern, wie Oxalsäure oder Flußsäure, vermieden werden, so ist der Angriff auf Ti-Amalgam sehr stark vermindert (Abb. 3). Die primär aus dem Hg austretenden Teilchen werden in diesen Lösungen vom Hg wieder aufgenommen. Das Amalgam verhält sich dann wie andere Amalgame von nichthydrolysierenden Metallen (u. a. Fe). Die Tatsache, daß Oxalsäurezusatz die Zersetzung weniger vermindert als HF, ist darauf zurückzuführen, daß die Bildung löslicher Oxalsäurekomplexe aus den Ti-Oxidschichten träge verläuft und so, wenn auch in geringen Mengen, unbenetzte Teilchen in der

Lösung suspendiert verbleiben. Wie Ti-Amalgame verhält sich auch Zr-Amalgam; auch dieses ist durch Zusatz von Oxalsäure oder HF zur Laugungslösung vor einem Angriff zu schützen.

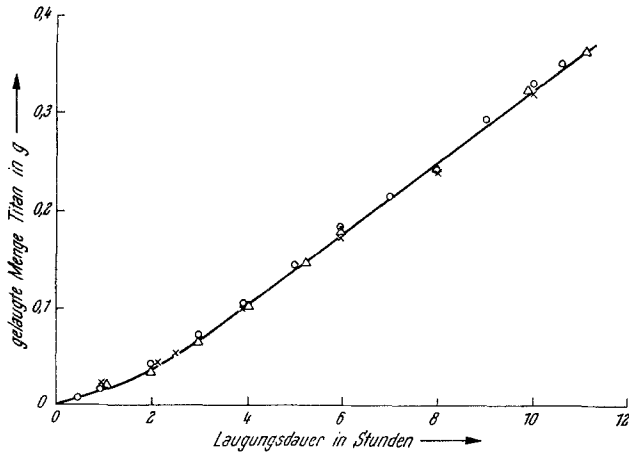


Abb. 2. Gelaugte Menge Titan in Abhängigkeit von der Laugungsdauer bei der Laugung mit 1N-HCl unter gereinigtem Stickstoff; je 300 g Amalgam: ○ Anfangsgehalt 0,182 Gew% Ti. × Anfangsgehalt 0,139 Gew% Ti. △ Anfangsgehalt 0,120 Gew% Ti

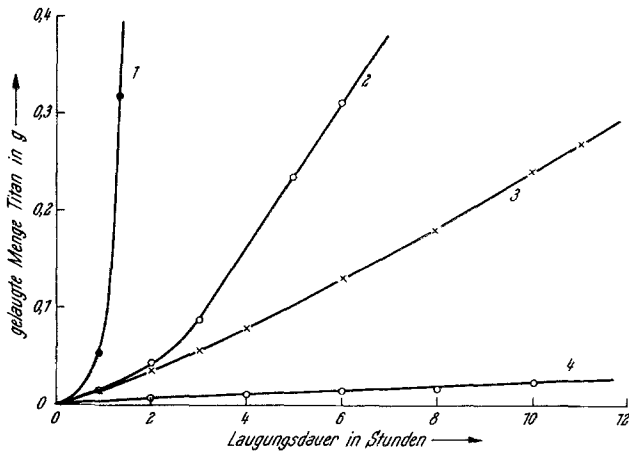


Abb. 3. Gelaugte Menge Titan in Abhängigkeit von der Laugungsdauer; je 300 g Amalgam mit 0,26 Gew% Ti: 1 1N-HCl unter Luftzutritt. 2 1N-HCl unter gereinigtem Stickstoff. 3 1N-HCl, gesättigt mit Oxalsäure; Stickstoff. 4 10 Gew% HF, Stickstoff

Verhalten von Nb- und Ta-Amalgam

Diese Amalgame, die sich durch Reduktion der Chloride mit Na-Amalgam herstellen lassen, sind noch empfindlicher gegenüber oxidierenden Einflüssen. Selbst unter gereinigtem N₂ tritt rasche Zersetzung unter reichlicher Schlamm- und Bildung ein. Als hydroxidlösendes und damit die Beständigkeit der Amalgame erhöhendes Mittel hat sich nur HF bewährt. Oxalsäure und andere Komplexbildner bewirken offenbar zu langsames Auflösen der Oxidschichten. Es liegt also, wie auch bei Ti- und Zr-Amalgam, der paradoxe Fall vor, daß die Amalgame gegenüber aggressiveren Säuren beständiger sind und daß zur Erzielung genügender Beständigkeit genügend starke und deckschichtlösende Säuren eingesetzt werden müssen.

Die überaus starke Sauerstoffempfindlichkeit der Amalgame des Mo und des W ließ sich auch durch HF nicht genügend herabsetzen. Für Mo- und W-Amalgam konnte kein wäßr. Medium gefunden werden, das diese Amalgame nicht angreift.

Literatur

- ¹ H. Hohn, Öst. Chem. Ztg. **49** (1948), 15, 60, 102.
- ² H. Hohn, Research **3** (1950), 407.
- ³ G. Jangg und H. Bach, Quecksilber und Amalgammetallurgie, in G. Eger: Handb. d. Techn. Elektrochemie, 1. Bd., 1. Teil, 2. Aufl., S. 592—688. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1961.
- ⁴ G. Jangg, Metall **19** (1965), 442, 717.
- ⁵ O. Emert, Z. Erzbergb. Metallh. **2** (1949), 47.
- ⁶ G. Jangg, G. Zwerenz und H. Hohn, Metall **13** (1959), 31.
- ⁷ G. Angel und Mitarb., J. Electrochem. Soc. **99** (1952), 435, 442; **100** (1953), 39; **102** (1955), 126; **104** (1957), 167.
- ⁸ G. Jangg und E. Burger, Electrochim. Acta **17** (1972), 1883.
- ⁹ G. Jangg, Atompraxis **8** (1962), 87.
- ¹⁰ H. Hohn, E. Fitzer und H. Hofbauer, Berg- u. Hüttenm. Mh. **101** (1956), 277.
- ¹¹ L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, S. 121 und 225. New York: Mc-Graw Hill. 1950.
- ¹² H. Hein, I. Reschke und F. Pinkus, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 749.
- ¹³ G. Jangg und H. R. Kirchmayer, Z. Chemie **3** (1963), 47.
- ¹⁴ H. R. Kirchmayer, Mh. Chem. **95** (1964), 1479.
- ¹⁵ E. Palmaer, Z. Elektrochem. **38** (1932), 70.
- ¹⁶ G. Jangg, Metall **16** (1962), 14.
- ¹⁷ G. Jangg und H. Jedlicka, Electrochim. Acta **13** (1968), 679.
- ¹⁸ G. Jangg und B. Bräuer, Electrochim. Acta **18** (1973), 771.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
 Prof. Dr. G. Jangg
 Institut für Chemische Technologie
 anorganischer Stoffe
 Technische Universität Wien
 Getreidemarkt 9
 A-1060 Wien
 Österreich