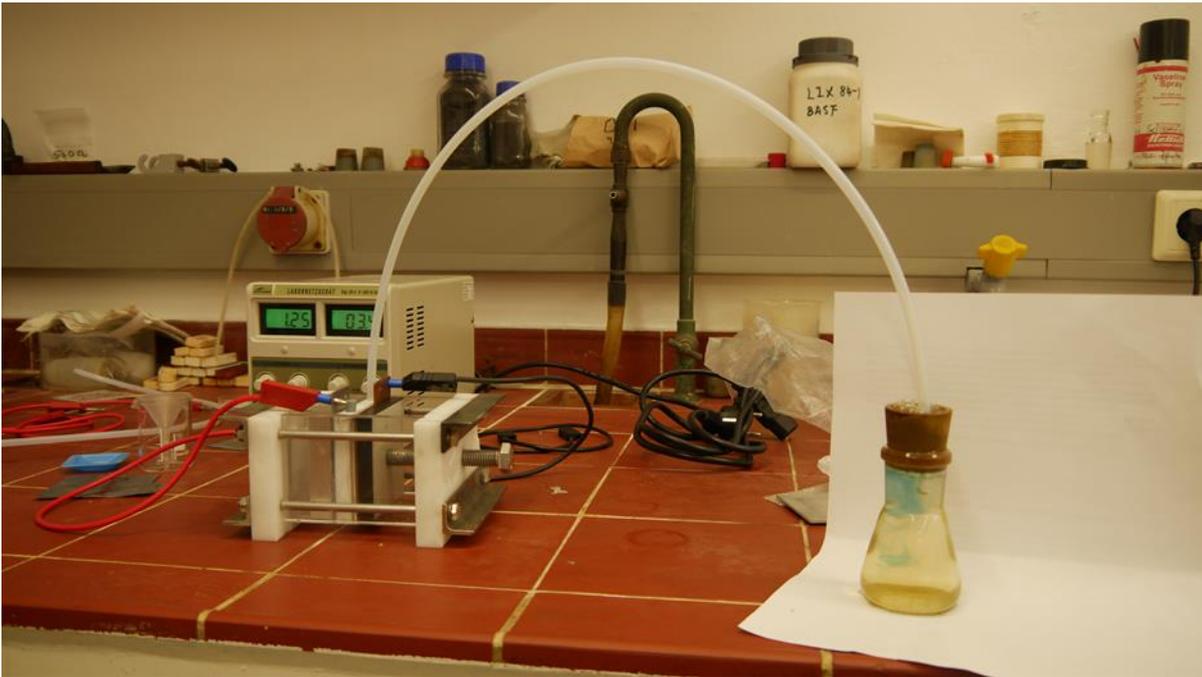


Gewinnungselektrolyse von Zink – ein Modellexperiment zum Verständnis der Prozessketten in Bergbau und Recycling: Vom Erz/Schrott zum Zielmetall



Jochen Brinkmann* [a], Petra Sommer [b], Dr.-Ing. Jörg Kähler [c], Ernst Reinert [d]

[a] Technische Universität Clausthal, Studienzentrum, Kontaktstelle Schule - Universität
Adolph-Roemer-Straße 2a , 38678 Clausthal-Zellerfeld, E-Mail: brinkmann@we.tu-clausthal.de

[b] Technische Universität Clausthal, Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD)
Erzstraße 20 , 38678 Clausthal-Zellerfeld, E-Mail: petra.sommer@tu-clausthal.de

[c] Technische Universität Clausthal, Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD)
Erzstraße 20 , 38678 Clausthal-Zellerfeld, E-Mail: kaehler@aufbereitung.tu-clausthal.de

[d] Technische Universität Clausthal, Institut für Metallurgie
Robert-Koch-Straße 42, 38678 Clausthal-Zellerfeld, E-Mail: ernst.reinert@tu-clausthal.de



Inhalt

Warum sind Rohstoffe wichtig für uns?.....	2
Zinkelektrolyse – der finale Prozess-Schritt der Primärzinkgewinnung.....	5
Didaktische Vorbereitung der Elektrolyse	5
Durchführung der Zinkelektrolyse	7
Sauerstoffnachweis „Blue-Bottle-Versuch“	10
Bezug der Elektroden	12
Zusammenfassung	12
Literatur.....	12

Hier stellen wir ein Experiment zur Zinkelektrolyse vor; es illustriert exemplarisch den Wert von Legierungen und den hohen Energie-, Wasser- und Chemikalieneinsatz zur Darstellung der Metalle. Galvanostatische Elektrolyse, Korrosionsbeständigkeit einer Blei-Silberlegierung, Sauerstoffüberspannung

Warum sind Rohstoffe wichtig für uns?

„If you can't grow it, mine it“, lautet ein Spruch der Bergingenieure. Schlüsseltechnologien der Informations- und Kommunikationstechnik, der Energietechnik oder im Leichtbau benötigen häufig seltene, edle oder schwierig darzustellende Metalle, die, oft nur in geringen Mengen, ausschlaggebend für deren Leistungsfähigkeit sind. Gerade die deutsche Volkswirtschaft mit einem hohen Anteil industrieller Arbeitsplätze und einer tiefen Wertschöpfungskette ist auf eine sichere Versorgung mit Rohstoffen angewiesen. Im letzten Jahrhundert waren, mit Ausnahme besonderer Krisenzeiten wie den beiden Weltkriegen und dem Ölpreisschock der 1970er Jahre, die realen Rohstoffpreise bei den meisten Metallen nahezu konstant. Marktpreise können vermutlich nicht vorab Gefahrensignale geologischer Knappheiten aussenden, die sich frühestens erst in einigen Jahrzehnten zeigen werden [1].

Die Folge war eine Sorglosigkeit, die auch durch die Warnungen des Club of Rome „Die Grenzen des Wachstums“ aus dem Jahr 1973 nicht erschüttert werden konnte. Erst das rasante volkswirtschaftliche Wachstum Chinas und weiterer, insbesondere asiatischer Länder und der dadurch ausgelöste steile Anstieg der Rohstoffpreise seit der Jahrtausendwende, hat die Debatte, ob die Rohstoffvorräte der Erde für eine wachsende und materiell immer reicher werdende Weltbevölkerung auch in den nächsten 50 – 100 Jahren reichen werden, neu angefacht.

Die Diskussion entwickelte sich entlang zweier konträrer Grundparadigmen. Vom Austausch der Argumente angetrieben, mussten sie ihre wechselseitig eingeschränkte Gültigkeit erkennen. Zwar ist es

unbestreitbar, dass auf einem endlichen Planeten auch die Rohstoffvorräte a priori endlich sein müssen. Aber eine wissenschaftlich sichere, unstrittige Abschätzung, wie groß der Anteil der geologischen Rohstoffreserven, die in bergbaulich nutzbare Ressourcen umgewandelt werden können, und wie lange diese Vorräte angesichts eines sehr wahrscheinlich steigenden Verbrauchs reichen werden, erwies sich als unmöglich. Hierbei belehrt die mitunter aufgeregt geführte Diskussion ein Blick in die Vergangenheit: Der Ölpreisschock der 1970er Jahre löste damals eine zur heutigen vergleichbare Debatte aus. Marktengepässe konnten durch eine Diversifikation der Bezugsquellen sowie durch eine Substitution knapper Rohstoffe, eine gesteigerte Materialeffizienz und erhöhte Recyclinganstrengungen mittelfristig behoben werden [2].

Die Vertreter des Paradigmas: „Die Vorräte sind endlich!“ mussten erkennen, dass Marktsignale, Technologiesprünge (vom Festnetztelefon zum Satellitentelefon, vom Kupferkabel zum Glasfasernetz), Fortschritte der bergbaulichen Technologien und ein freier Welthandel, um nur einige Einflussfaktoren zu nennen, die zeitlichen Grenzen der Verfügbarkeit eines bestimmten Rohstoffes in unbestimmbare Zeithorizonte verschieben können. Ebenso sehr mussten aber auch die Vertreter des Paradigmas: „Verfügbare Reserven spiegeln nur Marktpreise wider!“ einsehen, dass zwar nicht die geologischen Rohstoffvorräte in diesem Jahrhundert unseren Rohstoffverbrauch limitieren werden, aber Anforderungen des Klima- und Umweltschutzes keinen unbegrenzten Energie- und Chemikalieneinsatz für die Primärrohstoffgewinnung auch sehr kleiner Erzgehalte zulassen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass manche wichtige Lagerstättentypen in ariden oder semiariden Gebieten liegen, bei denen Nutzungskonflikte um die Ressource Wasser zwischen Bergbauunternehmen und indigener Bevölkerung angesichts einer solchen Strategie sich eklatant verschärfen müssten, kurz, eine derartige, rein betriebswirtschaftlich motivierte Strategie ist unter ökologischen und ethischen Gesichtspunkten nicht vertretbar [3].

Eine langfristig sichere Versorgung mit Rohstoffen muss daher mehrere Ziele gleichzeitig im Blick behalten: Rohstoffe sollen bergbaulich unter höchsten Standards hinsichtlich Arbeits-, Gesundheits- und Umweltschutz gewonnen und aufbereitet werden. Wenn Rohstoffe, deren Verfügbarkeit stark eingeschränkt ist oder die sich kaum rezyklieren lassen, durch solche ersetzt werden können, die ein ähnliches Eigenschaftsprofil für die geplante Anwendung aufweisen und hinsichtlich der obigen Kriterien besser abschneiden, dann ist eine Substitution möglich und erweitert die Rohstoffbasis. Recycling auf hohem werkstofflichen Niveau leistet ebenfalls einen wichtigen Beitrag zur Rohstoffversorgung.

Viele der Recycling-Verfahren kommen aus der bergbaulichen Aufbereitungstechnik: Physikalische und chemische Eigenschaften von Stoffklassen oder einzelnen Elementen des Periodensystems werden als ‘Angelhaken’ zur Separation eingesetzt. Gewinnungselektrolysen werden im Recycling beispielsweise bei Nickel und Kobalt eingesetzt [4]. Um die chemisch/physikalischen Prinzipien des Gewinnungselektrolyse-Prozesses im Schulunterricht illustrieren zu können, wählen wir ein weniger giftiges Metall: Zink.

Kontrastierend ergibt sich, wie Recycling unter günstigen Bedingungen die Prozesskette abkürzen kann und somit Energie und Chemikalien einspart: Die CO₂-Emissionen der Zinkproduktion aus zinkhaltigen Schrotten sind um rund 17 % geringer im Vergleich zur Zinkdarstellung aus Primärrohstoffen (Abb.1 und Abb.2) [5].

Abbildung 1 Bergbauliche Prozesskette der Zinkgewinnung – Jeder Schritt ist mit Energie-, oft mit Chemikalieneinsatz, Abwässern oder Abgasen verbunden.

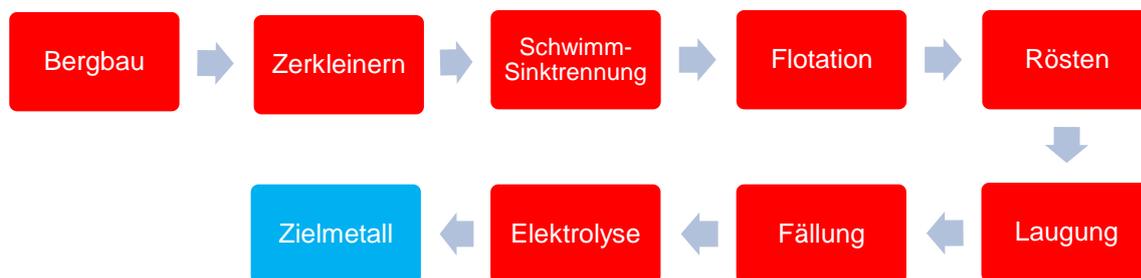
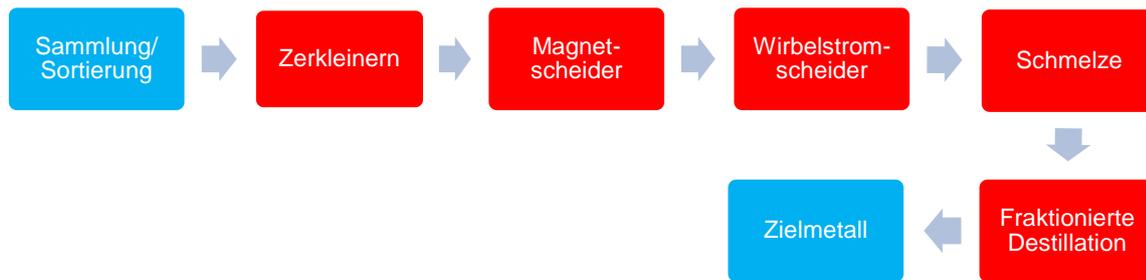


Abbildung 2 Beispielhafte Prozesskette im Zink-Recycling



Die bergbaulichen Schwermetallkontaminationen des historischen Oberharzer Bergbaus auf Silber, Blei und Zink sind bis heute mit Schwermetallfahnen in den Sedimenten der Oker bis nach Braunschweig und in der Leine bis Hannover nachweisbar [6]. Und was in früheren Zeiten in Deutschland zu gesundheitlichen und Umweltbelastungen führte, schädigt heute, da der Bergbau in Deutschland eingestellt wurde und die deutsche Volkswirtschaft ihre metallischen Rohstoffe importieren muss, Menschen in weit entfernten Ländern, so in China [7]. Emotional berührend sind zwei aktuelle Berichte in der New York Times, welche diese Thematik widerspiegeln: <https://www.nytimes.com/2018/12/08/opinion/sunday/lu-guang-photographer-missing-china.html> und: <https://www.nytimes.com/2018/11/10/world/americas/brazil-indigenous-mining-bolsonaro.html>

Die Rohstoffsicherung wird aber auch in Zukunft nicht ohne einen unter ökologischen und politisch/sozialen Gesichtspunkten deutlich besseren als dem heutigen Primärbergbau möglich sein können, weil Metall-Recycling die Primärerzgewinnung nie vollständig ersetzen können. Wenn Gehalte der Zielmetalle im Schrott zu gering sind oder die Stoffeigenschaften verschiedener Zielmetalle in einem Abfallgemisch zu ähnlich sind, ist eine pyro- oder hydrometallurgische Trennung kaum noch möglich; ja, ein Recycling „um jeden Preis“ hätte einen höheren ökologischen Schaden zur Folge als die Gewinnung des Zielmetalls aus seinen Erzen (Abb. 3) [8].

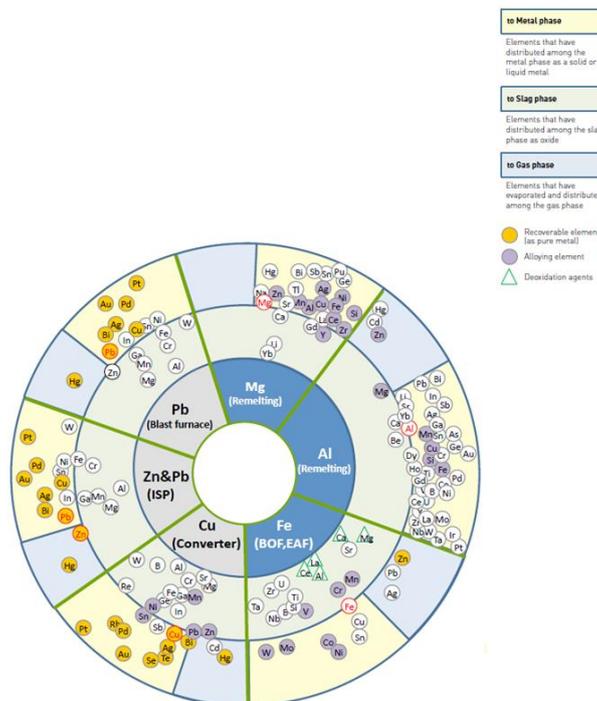


Abbildung 3 : Wo landet welches Metall während des Recycling-Prozesses? [9].

Aber auch ein zukünftig umweltschonender Primärbergbau wird aufgrund der natürlichen Mineralvergesellschaftung in den Ausgangserzen nie frei von Abfallstoffen sein können [9]. Daher werden auch der beste Primärbergbau und ein hochwertiges Recycling die Aufgabe einer nachhaltigen Rohstoffsicherung nicht alleine bewältigen können. Stichworte sind die hier nicht weiter verfolgten Themen der Materialeffizienz und Substitution.

Die Gegenüberstellung von Bergbau- und Recyclingroute bei der Gewinnung eines Zielmetalls zeigt die Notwendigkeiten beider Wege.

Zinkelektrolyse – der finale Prozess-Schritt der Primärzinkgewinnung

Auf dem Weg vom Erz zum Metall stellt die Elektrolyse von Zn^{2+} -Ionen aus 2 M Schwefelsäure den letzten Prozessschritt dar. Betrachten wir die Kette von Anfang an: Zuerst werden die geförderteten Erze zerkleinert, sodann in zwei Stufen in Schwimm-Sinktrennungen von einem Großteil der tauben Gangart getrennt. Als taube Gangart bezeichnet der Bergingenieur nicht Erz führende Gesteine. Nach einer weiteren Aufmahlung bis in den μm -Bereich können Blei- und Zinksulfid selektiv flotiert werden. Als Bodensatz bleibt die Gangart zurück. Anschließend wird das Zinksulfid-Konzentrat bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ ‚geröstet‘ und so in die oxidische Bindungsform überführt. Aus dem Röstgut wird ZnO mit 2 M Schwefelsäure ausgelaugt, vom Laugungsrückstand abgetrennt und in einem Temperaturfenster von $35 - 40\text{ }^\circ\text{C}$ elektrolysiert. Der Elektrolyt enthält $1\text{ mol/l } Zn^{2+}$ -Ionen und wird umlaufend gepumpt, sodass in den Elektrolysezellen der Gehalt an Zn^{2+} -Ionen von $60-70\text{ g/l}$ nicht unter 50 g/l fällt. Die Elektrolyse wird galvanostatisch bei Stromdichten zwischen $400-880\text{ A/m}^2$ betrieben. Nur bei konstanter Stromstärke und bekanntem Wirkungsgrad der Anlage kann vorhergesagt werden, wann die erwünschte Zinkschichtdicke erreicht sein wird. Alle 24 bis 48 Stunden werden automatisiert jeweils die Hälfte der vorzugsweise aus Aluminium bestehenden Kathodenbleche herausgehoben und die anhaftende Zinkschicht mechanisch gestrippt. Spurengehalte an Eisen, Nickel, Kobalt, Arsen, Antimon und Germanium müssen kontrolliert werden, weil sie den Wirkungsgrad mindern und die Reinheit beeinträchtigen. Sie können als Begleitminerale in den Ausgangserzen enthalten sein. In industriellen Anlagen beträgt der Energieverbrauch 3400 kWh/t Zink und für die Gesamtanlage $4000-4250\text{ kWh/t}$ Zink [12].

Didaktische Vorbereitung der Elektrolyse

Für ein erstes, elementares Verständnis der Oxidations-, und Reduktionsvorgänge an Anode und Kathode schlagen wir eine Erweiterung des Versuchs 14 (Abb. 4) aus der Dissertation von Alexander Witt vor [10]. In eine, wie abgebildet, aufgeschnittene Kartoffel werden bei einer angelegten Spannung von 20 V zwei Kupfer-Elektroden hineingestochen.

Als Indikator der Wasserstoffbildung kann ein Spülmittel im Verhältnis 1:4 mit Wasser gegeben werden, welches die sofort einsetzende Bläschenbildung sichtbarer macht. Phenolphthalein als Indikator zeigt die Verschiebung des pH-Wertes ins Basische an (Abb. 5). So werden:

- die Oxidation an der Anode ($Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$)
- und die Reduktion an der Kathode ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$) sichtbar.



Abbildung 4 Nachweis des elektrischen Feldes durch chemische Reaktionen (Eigene Aufnahme).

Die beiden dicken Kupferelektroden (Abb. 4) sind an die äußere Spannungsquelle angeschlossen, die schwarz ummantelte an den Pluspol, die grün-gelb ummantelte an den Minuspol. Zwischen beiden bildet sich in der Kartoffel ein elektrisches Feld aus. Am Pluspol der Spannungsquelle werden die Elektronen in den Leiter hineingezogen – im Elektrolyten ist diese Elektrode die Anode. In der Anode wird Kupfer

oxidiert. Cu^{2+} -Ionen treten aus dem Festkörper in den Elektrolyten und werden an der grün-gelben Färbung um die Elektrode herum sichtbar. Die bei der Oxidation des Kupfers freiwerdenden Elektronen treten, von der äußeren Spannungsquelle angetrieben, aus der Kathode in den Elektrolyten aus und reduzieren das Wasser zu H_2 und OH^- -Ionen.

Wir stechen nun zwei freie Kupferdrähte in zwei Halbbögen in die Kartoffel ein, so dass sie, an gegenüberliegenden Stellen jeweils mit einem Ende näher an der Anode, mit einem näher an der Kathode liegt und beobachten, bei angelegter Spannung und geschlossenem Stromkreis über den Elektrolyten, ein für Schüler, die sich zum ersten Mal mit einer Elektrolyse befassen, verblüffendes Phänomen. Der Eintrittspunkt des Kupferdrahtes, welcher näher an der Anode liegt, färbt sich – entgegengesetzt zur von grünblauen Cu^{2+} -Ionen umgebenen - Anode, rot, ist also ein Ort der Reduktion, in direkter Nähe zu einem chemischen Punkt der Oxidation. Wie kann dies geschehen? Diese chemischen Reaktionen sind eine direkte Widerspiegelung des verursachenden elektrischen Feldes: Die freie Kupferbrücke taucht mit ihren Enden in einen stärker positiven elektrischen Feldbereich und in einen stärker negativen elektrischen Feldbereich. Zwischen den beiden Einstichstellen fließt im Kupferdraht ein Kurzschlussstrom. Zwischen den Elektroden der äußeren Spannungsquelle und den Einstichstellen des Kupferdrahtes ist jeweils ein Spannungsabfall messbar, die sich zur Gesamtspannung addieren. Während die Elektronen, die vom äußeren Spannungsfeld angetrieben werden von Plus-, zu Minuspol fließen, wirkt nun der positive Feldbereich im Elektrolyten, in dem das eine Kupferende steckt, elektronenanziehend und so kommt es über die Brücke zu einem Elektronenfluss in dem freien Draht, welcher an seiner Austrittsstelle – direkt gegenüber der Anode des äußeren Feldes - den Elektrolyten reduziert. Der vom Generator getriebene Elektronenfluss und der Elektronenfluss in den freien Kupferdrähten sind in ihren Richtungen jeweils entgegengesetzt.

Wickelt man nun das vom Pluspol weiter entfernt liegende ‚Gegenbrückende‘ dieses Halbbogens (kleine Abb. in Abb.5) um den Pluspol der äußeren Spannungsquelle, so wird aus der roten Einstichstelle eine grünblaue, denn nun herrscht zwischen Pluspol und Einstichstelle ein Kurzschluss. Jetzt wird auch hier der Kupferdraht oxidiert. Die Elektrode verarmt an Elektronen und Cu^{2+} -Ionen gehen in den Elektrolyten in Lösung, mit der Folge, dass aus, oder hier um der besseren Sichtbarkeit willen, neben einem ehemals roten Flecken ein grünblauer entsteht.

Die Notwendigkeit des geschlossenen Stromkreises über den Elektrolyten lässt sich folgendermaßen zeigen: Unterbricht man den Stromkreis im Elektrolyten, indem die Kartoffel zerschnitten wird, und legt die Scheiben frei mit einem Luftzwischenraum auf ein Tuch, treten trotz der an die Spannungsquelle angeschlossenen Hauptelektroden keine Verfärbungen an den Elektrodenspitzen im Elektrolyten auf. So kann didaktisch die Notwendigkeit des Ladungsausgleichs, des geschlossenen Stromkreises von Ionen im Elektrolyten und Elektronen im äußeren Leiter verdeutlicht werden.

Wählt man für die Halbbögen die direkte Verbindungslinie zwischen Anode und Kathode, so wird eine serielle Schaltung simuliert, die an den abwechselnd roten und blauen Punkten sichtbar und über den Spannungsabfall vermessen werden kann.

Sticht man die Kupferdrähte nur hintereinander, als „Pfähle“ mit dem anderen Ende frei in die Luft ragend, auf der geraden Verbindungslinie zwischen den Elektroden in die Kartoffel, so erfahren die Elektronen im Kupferdraht natürlich kein elektrisches Potentialfeld und folglich tritt weder eine grünblaue Verfärbung ein, welche die einsetzende Oxidation des Kupfers anzeigen würde, noch eine Reduktion des Wassers (H_2 - und OH^- -Bildung).

Senkrecht zur Verbindungslinie zwischen Kathode und Anode besteht entlang dieser Linie kein Spannungsabfall. Ein Kupferdraht, der mit seinen Enden entlang dieser Linie eingestochen wird, erfährt keine Potenzialdifferenz. Folglich kommt es in dem Draht zu keinem Stromfluss und daher treten an den Einstichstellen keine Verfärbungen auf.

In diesem Sinne zeigen chemische Reaktionen an Anode und Kathode das verursachende elektrische Feld an.

Die Abhängigkeit der Höhe der Sauerstoffüberspannung vom gewählten reinen Anodenmaterial veranschaulicht der von Witt [10] beschriebene Versuch 17. In eine Petrischale wird ein ausgeschnittener Ring eines Fahrradschlauches gelegt. Unter dessen Rand werden dünne Drähte aus Platin, Silber, Nickel, Eisen, Blei (0,5 – 1mm Durchmesser) kreisförmig bis zur Mitte der Petrischale umgebogen, ohne den Rand der Petrischale zu berühren. Außerhalb der Petrischale werden sie mit Kupferdraht verlängert und zu einem Kabel verdreht – mit einer Krokoklemme und einem weiteren Kabel so zu einem möglichen Elektrodenanschluss an der äußeren Spannungsquelle, Anode, oder Kathode, je nach Wahl. In die Mitte der Petrischale wird mit einer Krokoklemme eine Fallbleistiftmine abgesenkt, ebenfalls mit einem Kabel an die

äußere Spannungsquelle anschließbar. Nachdem sodann die Metalldrähte mit 1-molarer Salzsäure gereinigt worden sind, werden alle Drähte in zwei-molare Kalilauge getaucht und zuerst die Metalldrähte als Kathode geschaltet. Um die einsetzende Wasserstoffentwicklung an den Metalldrähten und die korrespondierende Sauerstoffentwicklung an der Bleistiftmine besser beobachten zu können, wird die gesamte Anordnung auf einen Overhead-Projektor gestellt und das Schattenbild an eine Klassenwand projiziert, während die Spannungsregelung vorsichtig, in 50 mV Schritten, beginnend ab 1,8 V hochgeregelt wird. Man erkennt sehr deutlich ab circa 2 Volt eine einsetzende Bläschenbildung an der Platin-, sodann an der Silber- und folgend an der Eisen- und zum Schluss an der Bleielektrode. Polt man nun an der Spannungsquelle die Graphit-Elektrode als Kathode und die Metalldrähte als Anode lässt sich die spannungsabhängige Sauerstoffentwicklung an den Metalldrähten studieren. Am Silberdraht setzt sehr deutlich und weit vor der Bleielektrode die Sauerstoffentwicklung an. Die Spannung muss zügig hochgeregelt werden aufgrund der einsetzenden Korrosion der Metalldrähte.

Die überragende Bedeutung von Platin als Schlüsselmetall für eine mögliche zukünftige Wasserstoffwirtschaft ist sofort sichtbar; ein Seitenzweig in unserem engeren Kontext, ein schönes argumentatives Schlaglicht, warum die Verfügbarkeit einzelner Metalle, als Nadelöhr neuer Technologien, so wichtig sein kann. Das kleine Experiment liefert den einleuchtenden Beweis. Schaltet man die äußere Spannungsquelle ab und beobachtet eine ab etwa 1,6 V abnehmende Restspannung im Bad, so sehen wir damit die Rückreaktion der Elektrolyse, historisch der erste Schritt zum Verständnis der Brennstoffzelle.

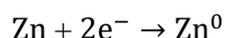
Durchführung der Zinkelektrolyse

Unser Experiment beleuchtet ein spezielles Problem der industriellen Zinkelektrolyse: die Auswahl eines geeigneten Anodenmaterials. Die Anode soll inert sein mit dem Ziel, Anodenschlamm und Verunreinigungen des kathodisch abgeschiedenen Zinks zu vermeiden. Nach der Einführung in die Abhängigkeit der Sauerstoffüberspannung vom gewählten, reinen Metall und zwei gedanklichen Seitenverästelungen zeigt anschließend unser Experiment, wie ein Anodenmaterial im Sinne der oben genannten Anforderungen verbessert werden kann, indem wir zwei unterschiedliche Blei-Anodenmaterialien für die Zinkelektrolyse einsetzen und anschließend auf ihr Verhalten als Kathodenmaterial in einer Starterbatterie testen [11]. Die Nordenhamer Pb-Anode enthält als Legierungsbestandteil 0,53 % Ag, die Dachdecker-Blei-Anode nur 0,0013 % Silber. Dachdecker-Blei wird unter dem Handelsnamen ‚Saturnblei‘ geführt, enthält als Legierungselement Kupfer zu einem Massenanteil von 0,0006 % weist eine sehr gute Verformbarkeit auf und ist witterungsbeständig. Der Ausgang des Batterieexperiments wird zeigen, warum eine Pb/Ag-Anode der reinen Pb-Anode hinsichtlich ihres Anforderungsprofils in der Zinkelektrolyse überlegen ist.

Aus wässrigen Lösungen werden Metalle elektrochemisch im Allgemeinen in schwefelsauren Lösungen abgeschieden. In unserem Fall wird das zuvor durch eine Röstung in die oxidische Form gebrachte Zinkerz nach



mit der Säure aufgeschlossen. Die vereinfachte Abscheidungsreaktion an der Kathode lautet:



Versuch 1:

- *Geräte:* Glastrog als Elektrolysezelle, Halter für Plattenelektroden (mögliche Bezugsquelle: Phywe, Göttingen) zwei unterschiedliche Bleilegierungen als Anode, zur Verfügung gestellt von der Zinkhütte Nordenham GmbH und bearbeitet TU Clausthal in den Maßen: 76 mm x 40 mm x 1 mm: a) Dachdeckerblei-Anode, b) Pb/Ag-Anode, Zinkhütte Nordenham GmbH, 2 Aluminium-Elektroden als Kathoden, 76 mm x 40 mm x 1 mm (mögliche Bezugsquelle: Phywe, Göttingen), Alkoholthermometer, Präzisionswaage, Labornetzgerät DIGI 30-5 0-30 V/0-5 A ‚Stoppuhr
- *Chemikalien:* ZnO, 1 mol/L, H₂SO₄ , 2 mol/L, dest. H₂O

- *Vorbereitungen:* Die Aluminium-Elektrode wird vor ihrem Einsatz poliert, und die Oberfläche der Blei-Elektroden wird unter einem Abzug in Petrischalen mit konz. HNO₃ mit einem Gummiwischer gereinigt und die Lösung in die Säureabfälle gegeben. Bei der Herstellung der Elektrolytlösung unbedingt die Reihenfolge (Exothermie) beachten: Zuerst die für 1 mol/L abgewogene Masse ZnO vorlegen, sodann mit der für 1 mol/L ZnO erforderlichen Menge dest. H₂O suspendieren und dann die für 2 mol/L H₂SO₄ erforderliche Menge an H₂SO₄ zusetzen (exotherme Reaktion). Die Blei- und die Aluminium-Elektrode werden jeweils vor und nach der Zinkelektrolyse gewogen. Zur Vorbereitung unserer Zinkelektrolyse werden am Labornetzgerät Anode und Kathode kurzgeschlossen und der Spannungsregler soweit hochgedreht, bis das rote Strombegrenzungs-lämpchen aufleuchtet. Dann wird am Stromregler die gewünschte Stromstärke eingestellt. Geeignet ist eine Stromstärke, die eine Stromdichte von 500 A/m² ergibt; dies entspricht einem möglichen industriellen Fall. Die am Stromregler eingestellte Stromstärke muss sich nach der mit Elektrolyt benetzten Oberfläche der Elektroden richten. Anschließend wird der Spannungsregler auf null zurückgestellt.

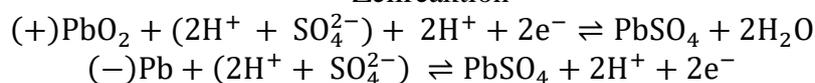
Durchführung: Wenn die angesetzte Lösung auf 40 °C abgekühlt ist, wird die Elektrolysezelle befüllt, das Labornetzgerät eingeschaltet und der Spannungsregler bis zur voreingestellten Strombegrenzung hochgedreht. Wir empfehlen als Elektrolysezeit 30 Minuten. In dieser Zeit wird sich eine leicht messbare Masse Zink auf der Aluminium-Kathode abscheiden. Bei einer längeren Elektrolysezeit wird die Konzentration von Zn²⁺-Ionen unter 0,8 mol/L sinken und dadurch der Wirkungsgrad sinken. Wir elektrolysieren je einmal mit der Nordenhamer und der Dachdeckerblei-Elektrode. Nach der Elektrolyse werden die Elektrolysezellen auseinander gebaut und die Blei-Elektroden mit destilliertem Wasser gereinigt und anschließend getrocknet. Die Blei-Elektroden müssen mit Latex-Handschuhen angefasst werden. Die Dachdecker-Blei-Elektrode entwickelt unter der halbstündigen Elektrolyse eine feste PbO₂-Schicht, welche als reproduktionstoxisch eingestuft wird.



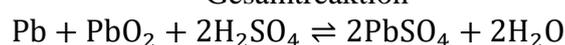
Abbildung 5 Dachdeckerblei-Anode und Aluminium-Kathode nach der Elektrolyse

Dies verifizierten wir, indem wir sie als Kathode einer ‚Starterbatterie‘ auffassten und mit einer weiteren Blei-Elektrode als Anode in 33 %-iger schwefelsaurer Lösung zu einer Batterie zusammen bauten. Bei einer Starterbatterie besteht die positive aktive Masse aus PbO₂, die negative aktive Masse aus Pb, Elektrolyt ist wässrige Schwefelsäure.

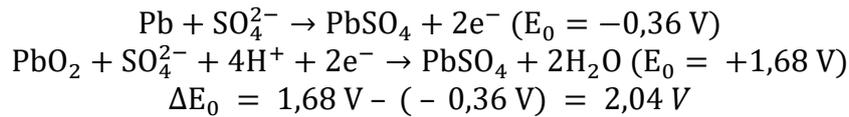
Zellreaktion



Gesamtreaktion



Nach dem Aufstellen der Reaktionsgleichung sollen die Schüler*innen mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe die Potentialdifferenz, also die zu erwartende elektrische Spannung ermitteln:



Sie lieferte im Versuch eine Spannung von etwa 2 V und brachte eine grüne LED zum Leuchten (Abb. 6).

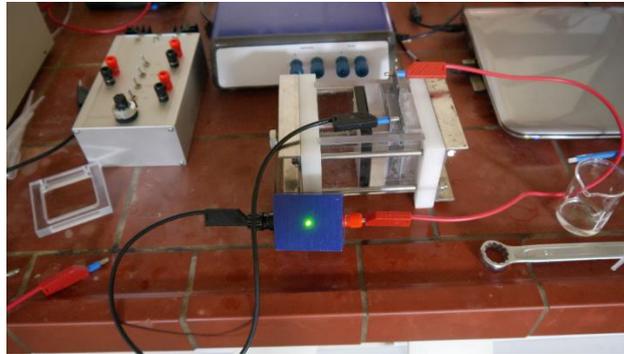
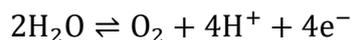
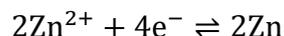


Abbildung 6: Nach 30 Minuten Elektrolyse leuchtet die ‚Batterie‘ (mindestens) 30 Minuten.

Aber kann es sein, dass eine Blei-Anode, welche sich in dieser Weise durch die Gewinnungselektrolyse verändert, im realen Betrieb verwandt wird? In der Zink-Elektrolysezelle wurde Blei der Anode (Dachdeckerblei!) an der Oberfläche in die Oxidationsstufe +IV oxidiert und nun, eingesetzt als Kathode in der Starter-Batterie, zu Bleisulfat mit der Oxidationsstufe +II reduziert. Aufgrund der sich gegenüber der Pb-Anode einstellenden Zellspannung von 2,4 V vermuteten wir, dass es sich um PbO₂ handeln könnte. Wenn aber bei der Zinkelektrolyse Blei, wenn auch nur in einem sehr kleinen Ausmaße im Vergleich zur im gleichen Zeitraum kathodisch abgeschiedenen Zinkmenge, anodisch zu PbO₂ oxidiert würde, wäre die Bleianode nicht inert, unterläge einer deutlichen Korrosion und müsste öfters ausgetauscht werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist die erwähnte hohe Überspannung des Sauerstoffs an reinem Blei. Erwünscht ist hier jedoch anstelle der fortschreitenden PbO₂-Bildung die katalysierte Wasserzersetzung unter anodischer Sauerstoffbildung gemäß:



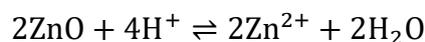
bei gleichzeitiger kathodischer Zinkabscheidung gemäß:



Diese Reaktionen können theoretisch beliebig lange ablaufen, solange regelmäßig,

- das abgeschiedene Zink entnommen,
- der gebildete Sauerstoff abgeführt,
- die gebildete Säure in einem Teilstrom entnommen und
- die Konzentration an Zink durch Lösen von ZnO mit Säure wieder erhöht wird.

Hierbei muss nicht einmal das elektrolitisch zersetzte Wasser ergänzt werden, da beim Lösen von ZnO mit Säure genau diese Menge an Wasser entsteht:



Den Materialforschern ist es gelungen, die Überspannung des Sauerstoffs an der Blei-Anode dadurch zu senken, indem dem Blei Silber mit einem Massenanteil von 0,005 hinzu legiert wurde. Die Bildung von PbO₂ ist zugunsten der Bildung von gasförmigem Sauerstoff stark gehemmt. Obwohl beide Blei-Elektroden zu 99,5 % identisch sind, zeigen sie ein erheblich anderes Eigenschaftsprofil. Würden Dachdeckerblei und die Pb/Ag-Legierung zusammen in einem Recyclingprozess eingeschmolzen, wäre die besondere

Eigenschaft (reduzierte Sauerstoffüberspannung) verloren. Unser Beispiel zeigt, wie wichtig eine qualitätsgerechte Sortierung im Vorfeld des Recyclings ist, um eine hochwertige werkstoffliche Verwertung zu ermöglichen [16]. Die Zinkhütte Nordenham stellte uns freundlicherweise ein Teilstück einer gebrauchten Bleianode zur Verfügung, welche im Institut für Metallurgie gewalzt und zugeschnitten wurde. Mit ihr (Abb.10) werden die gleichen Versuche durchgeführt.

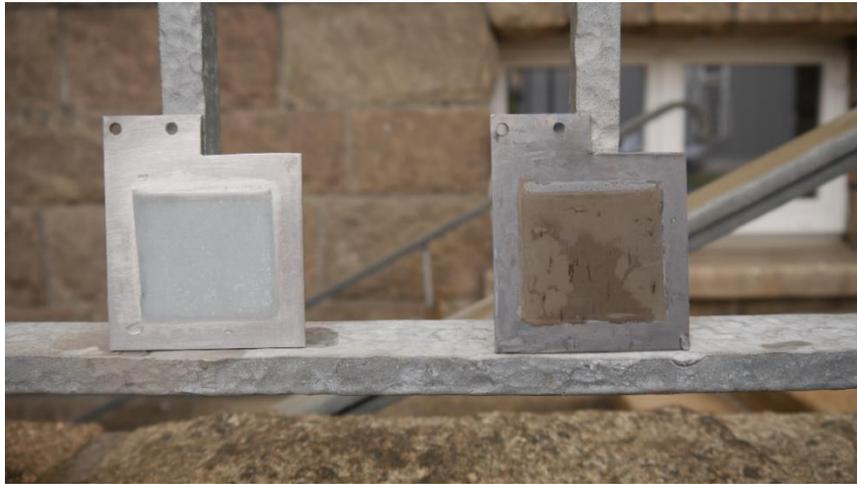


Abbildung 7 Nordenhamer Blei-Anode und Aluminium-Kathode nach der Zinkelektrolyse

In den Zinkabscheideraten unterscheiden sie sich nicht signifikant vom Dachdeckerblei, auch sie zeigte sie nach der Elektrolyse einen bräunlichen Überzug bei unveränderter Masse. Im Vergleich zur Dachdeckerblei-Anode weist sie einen erheblichen Unterschied beim Versuch auf, sie als Kathode einer Starterbatterie zu verwenden. Diese ‚Batterie‘ zeigt nur eine Spannung von 0,4 – 0,6 V. Das bedeutet, dass sie nicht die für eine Starterbatterie erforderliche aktive positive Masse bildet, sich also nicht zersetzt. Die Silberlegierung verändert die Anodenreaktion bei der Zinkelektrolyse. Der Einsatz in der Starterbatterie ist hierfür der anschauliche Test.

Sauerstoffnachweis „Blue-Bottle-Versuch“

Wir suchten nun einen Weg, die aufgrund der Wasserzersetzung entstehende Sauerstoffbildung nachzuweisen. Dafür wurde die randvoll gefüllte Elektrolysezelle abgedichtet und die entstehenden Gase in eine Mn^{2+} -Lösung eingeleitet. Doch die erhoffte Durchoxidation zum Braunstein fand nicht statt. Eine Anpassung des Blue-Bottle-Versuches, bei dem gelöstes Methylenblau mit Glucose zunächst zur farblosen Leukoform reduziert und dann mit Sauerstoff zu dessen Nachweis wieder zu Methylenblau oxidiert wird, brachte die Lösung.

Versuch 2:

Chemikalien für einen 50 mL Blue-Bottle-Versuch:

- 0,625 g NaOH Plätzchen
- 5 g Glucose
- 50 mL dest. H_2O
- 0,625 g von einer zuvor angesetzten Methylenblau-Lösung (0,2 g auf 100 mL dest. H_2O)

Aus der abgedichteten Elektrolysezelle leitet ein Teflonschlauch (Abb.11) die aufsteigenden Gase in einen Erlenmeyerkolben mit der Methylenblaulösung in Leukoform, die dabei zum Methylenblau oxidiert.

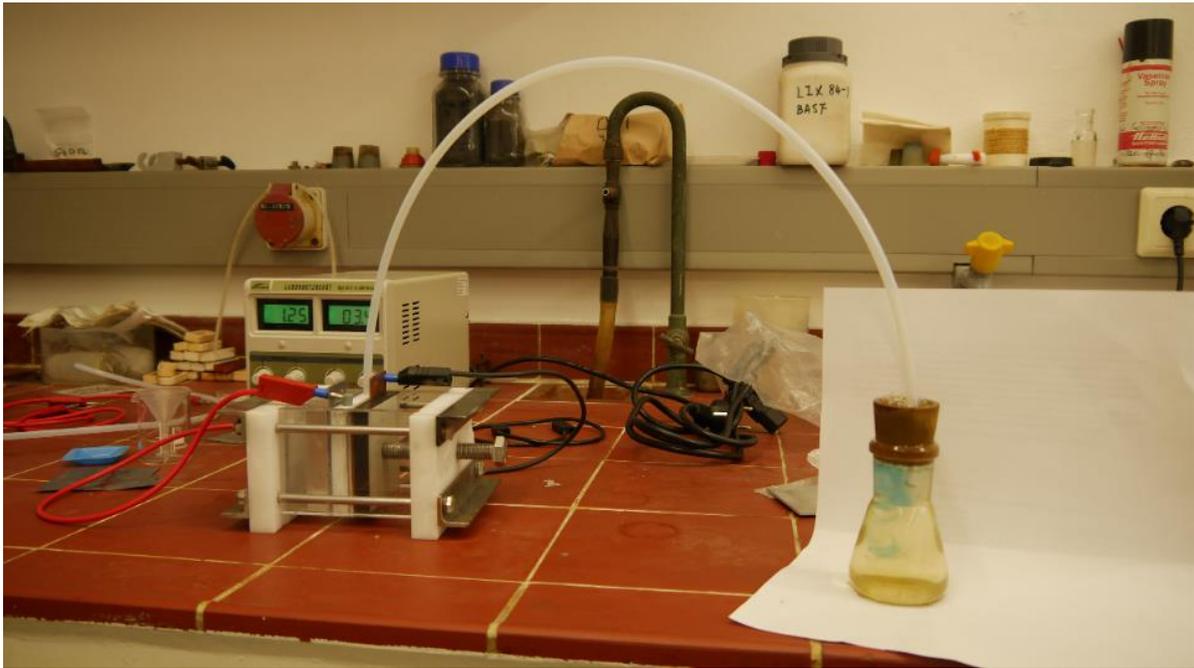


Abbildung 8 Nachweis der Wasserzersetzung und Sauerstoffbildung in der Zinkelektrolyse

Die folgende Aufnahme (Abb.12) ist vor dem Start einer erneuten Zinkelektrolyse aufgenommen. Vom vorherigen Versuch hängt eine Gasblase im Schlauch, während die Lösung von der Glucose reduziert wurde. Man erkennt deutlich die Blaufärbung am Rande der Blase.

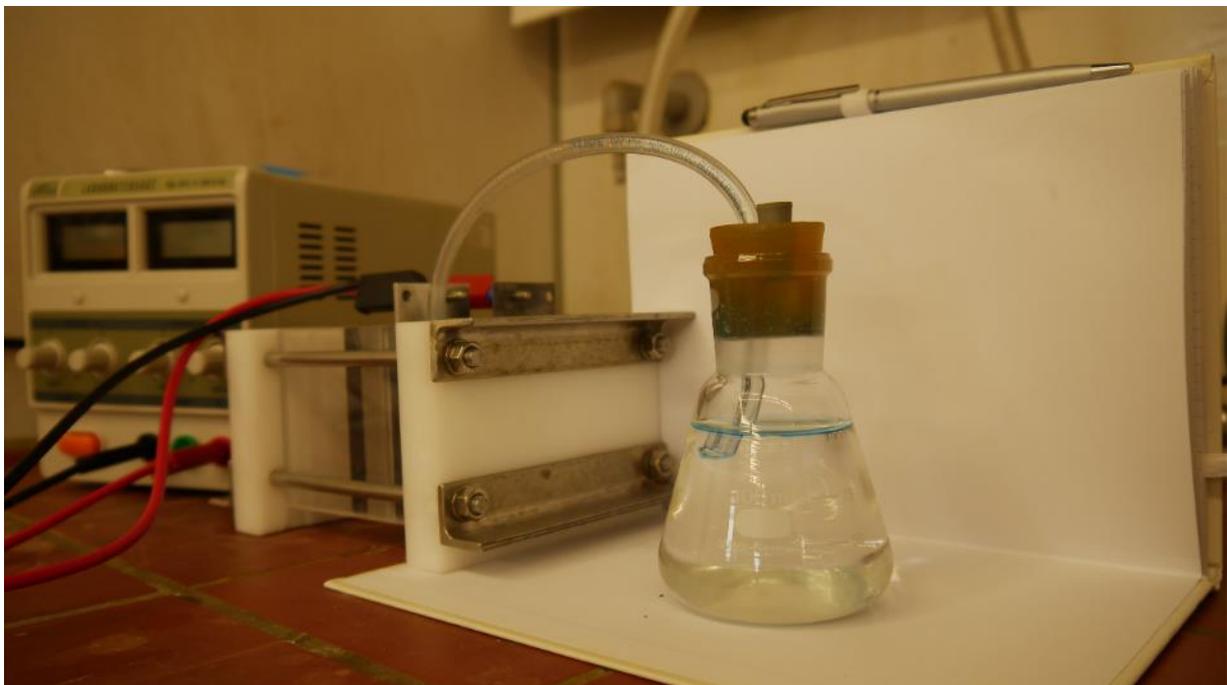


Abbildung 9: Wieder einsetzende Blaufärbung der Lösung am Rande der Gasblase.

Aber jede aufsteigende Blase versetzt beim Platzen die Wasseroberfläche in Wellenbewegungen und regt den Stoffaustausch mit der Umgebungsluft an, was sich in einer Blaufärbung ausgehend von der Wasseroberfläche zeigt. Wir haben daher den ursprünglichen Aufbau so modifiziert, dass der Stopfen die Wasseroberfläche direkt berührt und so fast nur die zerplatzende Blase den Luftsauerstoff in die Flüssigkeit einträgt.

Bezug der Elektroden

Mit Ausnahme der silberhaltigen Bleielektrode sind alle übrigen Komponenten der gezeigten Experimente über Lehrmittelhersteller zu beziehen. Die Zinkhütte Nordenham stellte freundlicherweise ein Teilstück einer neuen Blei-Elektrode zur Verfügung, aus welchem im Institut für Metallurgie Elektroden in den Maßen 76 mm x 40 mm x 1mm gewalzt wurden, die so, beispielsweise in einem Rillentrog, mit handelsüblichen Geräten getestet werden können. Analog stellen wir die – für die Elektrolyse ungeeigneten, aber didaktisch aufschlussreichen Dachdecker-Blei-Elektroden - Schulen auf Nachfrage kostenlos im Rahmen des RMAmbassadors@Schools zur Verfügung. Weiterführende Schulen in Deutschland können zur Ergänzung ihres naturwissenschaftlichen Unterrichts in der Oberstufe den ‚Flying Science Circus‘ kostenfrei für den Workshop zum Elektronikschrott-Recycling einladen, in welchem, neben dieser Experimentfolge, weitere Trennmethode physikalischer, sowie nasschemischer Art vorgestellt werden.

Zusammenfassung

Das Experiment verknüpft – an einer Perlenschnur über die wieder verwandten Elektroden - die Gewinnungselektrolyse mit einer galvanischen Zelle („Starterbatterie“) und illustriert die Bedeutung von Legierungen: kleiner Unterschied, große Wirkung. Der Wirkungsgrad einer Elektrolyse wird bestimmt und die Sauerstoffbildung der Wasserzersetzung als Elektronen liefernde Energiequelle des Prozesses optisch sichtbar gemacht. Gewinnungselektrolysen werden in Primärrouten wie zum Beispiel beim Zn oder in Sekundärrouten wie zum Beispiel bei Co und Ni eingesetzt. Die Gegenüberstellung primärer zu sekundärer Zink-Prozessroute erlaubt, die energetischen und ökologischen Vorteile des Recyclings hervorzuheben. Über das Faraday'sche Gesetz: $\frac{MQt}{zF} = m$ ist der Energieaufwand dieses letzten Prozessschrittes aufgrund der Proportionalität von durch den Elektrolyten geflossener Ladungsmenge zu abgeschiedener Stoffmenge unmittelbar einleuchtend.

Literatur

- [1] Henckens, M.L.C.M., van Ierland, E. C., Driessen, P.P.J., Worrell, E. (2016). Mineral resources. Geological scarcity, market price trends, and future generations. *Resources Policy* **49**, 102–111.
- [2] Bram Buijs and Henrike Sievers (2012). Resource Security Risks in Perspective - Complexity and Nuance. working paper n. 33. EU Policy on Natural Resources.
- [3] Northey, S. A., Mudd, G. M., Werner, T. T. (2018). Unresolved Complexity in Assessments of Mineral Resource Depletion and Availability. *Nat Resour Res* **27/2**, 241–255.
- [4] Martens, H., Goldmann, D. (2016). Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis, 2. Aufl. Springer, Wiesbaden.
- [5] Grimes et al. (2008). Report on the Environmental Benefits of Recycling. Imperial College London.
- [6] Ernst, W. H. O. Aspects of ecotoxicology of heavy metals in the Harz region - a guided excursion.
- [7] Zhang, X., Yang, L., Li, Y., Li, H., Wang, W., Ye, B. (2012). Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China. *Environ Monit Assess* **184/4**, 2261–2273.
- [8] Bunge, R. (2016). Recycling ist gut, mehr Recycling ist besser - oder nicht? In: Recycling und Rohstoffe. Karl J. Thomé-Kozmiensky Goldmann, Daniel (Hrsg.). TK-Verl., Neuruppin, 79–93.
- [9] Nassar, N. T., Graedel, T. E., Harper, E. M. (2015). By-product metals are technologically essential but have problematic supply. *Science advances* **1/3**, e1400180.
- [10] Witt, A. (2013). Elektrochemie. Ein neues Konzept zur schulischen Behandlung des Themas Elektrochemie. Dissertation. Universität Rostock.
- [11] Brinkmann, J., Sommer, P., Kähler, J. (2019). Gewinnungselektrolyse von Zink - ein Modellexperiment zum Verständnis der Prozessketten in Bergbau und Recycling. Vom Erz/Schrott zum Zielmetall. CHEMKON. DOI: 10.1002/ckon.201800079