



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 452 679 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91104097.0**

51 Int. Cl.5: **C25B 1/00**

22 Anmeldetag: **16.03.91**

30 Priorität: **29.03.90 DE 4010052**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.10.91 Patentblatt 91/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
W-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: **Ruf, Erich, Dr.**
Auf'm Gartenstück 10
W-4300 Essen(DE)
Erfinder: **Honselmann, Frank**
Sundernallee 67
W-5860 Iserlohn(DE)
Erfinder: **Schreiber, Günter**
Augustastrasse 188 a
W-4330 Mülheim/Ruhr(DE)

54 Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von wässrigen Zinn-(II)-chloridlösungen.

57 Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von wässrigen Zinn-(II)-chloridlösungen mit dem Kennzeichen, daß man metallisches Zinn unter Anlegen einer Gleichspannung anodisch in wässriger Salzsäure auflöst, wobei man den Anoden- und den Kathodenraum voneinander durch Diaphragmen oder durch organische Membranen trennt.

EP 0 452 679 A1

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Zinn-(II)-chloridlösungen.

Es ist bekannt, Zinn-(II)-chloridlösungen durch Auflösen von metallischem Zinn mit Salzsäure herzustellen. Die chemische Auflösung von Zinn in Salzsäure weist Nachteile auf.

5 So ist es nicht möglich, durch chemisches Auflösen von Zinn in Salzsäure sehr hoch konzentrierte Lösungen herzustellen. Darüber hinaus ist es bei der chemischen Herstellung von Zinn-(II)-chloridlösungen nicht möglich, höher konzentrierte Lösungen bei gleichzeitig niederen Gehalten an freier HCl herzustellen. Ferner sind die Reaktionszeiten bei der chemischen Auflösung von Zinn in Salzsäure relativ lang.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Zinn-(II)-chloridlösungen
10 zu entwickeln, das die vorerwähnten Nachteile der chemischen Auflösung vermeidet.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man metallisches Zinn unter Anlegen einer Gleichspannung anodisch in wäßriger Salzsäure auflöst, wobei man den Anoden- und den Kathodenraum voneinander durch Diaphragmen oder organische Membranen trennt.

Als Diaphragmen verwendet man vorzugsweise anorganische, insbesondere keramische, oberhalb
15 1000 ° C dichtgesinterte Diaphragmen einer Stärke von etwa 6 bis 10 mm.

Vorzugsweise verwendet man als organische Membranen anionendurchlässige organische Membranen einer Stärke von etwa 0,2 bis 0,6 mm.

Das Verfahren wird vorzugsweise in einer Kunststoffzelle durchgeführt, deren Wände aus Polyethylen bestehen und welche durch die Diaphragmen oder die organischen Membranen in zwei etwa gleich große
20 Räume unterteilt ist.

Bei der anodischen Auflösung des metallischen Zinns entwickelt sich gleichzeitig kathodisch Wasserstoff. Als Anoden- und als Kathodenmaterial wird metallisches Zinn, z. B. in Form preisgünstiger Ingots, verwendet.

Als Elektrolytflüssigkeit wird sowohl im Kathoden- als auch im Anodenraum wäßrige Salzsäure verwendet. Zu Beginn der anodischen Auflösung des metallischen Zinns entwickelt sich an der Anode etwas
25 Wasserstoff. Diese anfängliche Wasserstoffentwicklung an der Anode kommt nach wenigen Stunden praktisch zum Stillstand und ist auf ein zusätzliches chemisches Auflösen zurückzuführen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Anodenraum praktisch weitestgehend nur Zinn-(II)-chlorid gebildet; lediglich bei höheren Zinn-(II)-konzentrationen (> 250 g gelöstem zweiwertigen Zinn/l) wird
30 in geringem Maße vierwertiges Zinn gebildet. Dies ist insbesondere bei niederen Konzentrationen an freier HCl und gleichzeitig hohen Stromdichten zu beobachten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Zinn-(II)-chloridlösungen, bei dem sich die Elektrolytlösungen leicht erwärmen, erlaubt es, höher konzentrierte Zinn-(II)-chloridlösungen herzustellen, als dies bei chemischen Löseverfahren möglich ist. Hierbei nimmt die HCl-Konzentration im
35 Anodenraum während des anodischen Auflösens von metallischem Zinn ab. Wasserstoffionen werden in hydratisierter Form aus dem Anodenraum in den Kathodenraum überführt und nach Elektronenaufnahme an der Kathode als Wasserstoff freigesetzt. Ferner werden Chloridionen aus dem Kathodenraum in den Anodenraum überführt, was eine Abnahme der HCl-Konzentration im Kathodenraum zur Folge hat.

Darüber hinaus kann man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Zinn-(II)-chloridlösungen mit niederen
40 Gehalten an freier HCl herstellen.

Hinzu kommt ferner, daß die Herstellung von Zinn-(II)-chloridlösungen auf elektrochemischem Wege entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich schneller vor sich geht als auf chemischem Wege.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch nachstehende Beispiele näher erläutert.

45 Beispiel 1

In eine Polyethylenrechteck-Elektrolysezelle mit den Abmessungen 350 mm x 360 mm x 360 mm wird eine Polyethyleninnenzelle mit den Abmessungen 300 mm x 200 mm x 180 mm, an der auf zwei
50 gegenüberliegenden Seiten 0,4 mm dicke, bevorzugt anionendurchlässige Membranen von jeweils 1 dm² Fläche flüssigkeitsdicht aufgeschraubt sind und die den Anodenraum darstellt, während der angrenzende Raum in der Außenzelle den Kathodenraum bildet, wird wäßrige Salzsäure, und zwar in den Anodenraum 10 l mit 153 g HCl/l und in den Kathodenraum 18 l mit 197 g HCl/l gegeben.

Ferner werden in den Anodenraum raummittig eine Zinnelektrode in Ingotform (11,36 kg) mit einer
55 wirksamen Oberfläche von 8 dm² und in den Kathodenraum zwei analoge Zinnelektroden in Ingotform jeweils unmittelbar gegenüber den Membranflächen eingebracht.

Nach Anlegen von Gleichspannung wird die Herstellung der Zinn-(II)-chloridlösung auf elektrochemischem Wege unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Zeit in Std.	Anolyt 10 l g HCl/l	Katholyt 18 l g HCl/l	Spannung V	Stromstärke A	Sn ²⁺ g/l	Sn gesamt g/l
0	153	197	2,6	36	-	-
24	66	185	3,0	30	190	190
48	19	170	4,1	7,5	309	310
62	5	166	4,1	3,5	352	355

Beispiel 2

In der gleichen Zellenvorrichtung und mit gleichen Elektroden, wie in Beispiel 1, wurde nach Anlegen einer Gleichspannung die Herstellung einer Zinn-(II)-chloridlösung auf elektrochemischem Wege unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Zeit in Std.	Anolyt 9 l g HCl/l	Katholyt 18 l g HCl/l	Spannung V	Stromstärke A	Sn ²⁺ g/l	Sn gesamt g/l
0	355	180	4	40	0	0
24	209	166	3	40	195	196
46	96	155	3	40	416	419
72	35	140	1,5	4	590	603

Hierbei wurden Flüssigkeitsverdampfungsverluste durch Wasserzugabe ergänzt.

Beispiel 3

Es wird wiederum die gleiche Zellenvorrichtung wie in Beispiel 1 beschrieben benutzt, lediglich mit der Ausnahme, daß die Innenzelle anstelle von Membranen mit anorganischen Diaphragmen auf Basis von Aluminiumsilikat, die oberhalb 1000° C dichtgesintert wurden, versehen ist. In den Anodenraum werden raummittig eine Zinnelektrode (7 kg) mit einer wirksamen Oberfläche von 6 dm² und in den Kathodenraum zwei analoge Zinnelektroden in Ingotform jeweils unmittelbar gegenüber den Diaphragmenflächen eingebracht.

Nach Anlegen von Gleichspannung wird die Herstellung der Zinn-(II)-chloridlösung auf elektrochemischem Wege unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Zeit in Std.	Anolyt 10 l g HCl/l	Katholyt 18 l g HCl/l	Spannung V	Stromstärke A	Sn ²⁺ g/l	Sn gesamt g/l
0	230	225	1	14	0	0
23	188	222	1	14	82	82
47	154	218	1	16	170	170
71	112	206	1,2	17	267	267
95	98	202	1	10	360	361

- Bei den Beispielen 1 bis 3 wurde jeweils im Anodenraum während der Herstellung der Zinn-(II)-chloridlösung gerührt. Die Elektrolytlösungen erwärmen sich während des Herstellungsverfahrens auf ca. 30 bis 40 °C.

Vergleichsversuch

Im Vergleich zu den elektrochemischen Versuchen wurde ein rein chemisches Auflösen von metallischem Zinn (518,4 g Sn) in Ingotform mit einer wirksamen Oberfläche von 1,3 dm² unter ständigem Rühren in 1 l wäßriger Salzsäure wie folgt vorgenommen:

Zeit in Std.	Temperatur der Lösung ° C	g HCl/l	Sn ²⁺ g/l	Sn gesamt g/l
0	70	282	0	0
24	70	253	36	36
48	70	233	68	68
74	70	215	99	99
98	70	200	120	120,4
166	70	177	153	153,8

Hiermit wird deutlich, daß die rein chemische Auflösung von metallischem Zinn in Salzsäure wesentlich langsamer vor sich geht und auch nicht so hohe Zinn-(II)-chloridkonzentrationen erbringt, als dies bei der elektrochemischen Auflösung der Fall ist.

Die Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Zinn-(II)-chloridlösungen liegen rein rechnerisch, bezogen auf in Lösung gegangenes zweiwertiges Zinn, etwas über 100 %, da zu Beginn der Reaktion auch ein chemisches Lösen zusätzlich eintritt.

Patentansprüche

- Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von wäßrigen Zinn-(II)-chloridlösungen, dadurch gekenn-

zeichnet, daß man metallisches Zinn unter Anlegen einer Gleichspannung anodisch in wäßriger Salzsäure auflöst, wobei man den Anoden- und den Kathodenraum voneinander durch Diaphragmen oder durch organische Membranen trennt.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anorganische keramische oberhalb 1000° C dichtgesinterte Diaphragmen einer Stärke von etwa 6 bis 10 mm verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aniondurchlässige organische Membranen einer Stärke von etwa 0,2 bis 0,6 mm verwendet.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 4097

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,A	SU-A-2 029 04 (PAKHOMOFF D.A.) * Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 14 ** Spalte 2; Anspruch 1 * - - -	1,3	C 25 B 1/00
X	US-A-4 330 377 (J.A.FRANKS) * Spalte 8, Zeile 55 - Zeile 67 ** Spalte 16; Ansprüche 19,22,24,27 * - - -	1	
A	DE-B-2 602 031 (GOLDSCHMIDT A.G.) * Spalte 1; Ansprüche 1,2 * - - - - -	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		16 Juli 91	
		Prüfer	
		GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			