

Kinetik der Auflösung von Zink unter Entstehung fester Produkte

M. MIADOKOVÁ und D. BUDINCOVÁ

*Institut für physikalische Chemie der Naturwissenschaftliche n Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 19. Februar 1969

In revidierter Form am 27. Februar 1970

Es wurde die Kinetik der Auflösung von Zink in einer Lösung von Oxalsäure in Chlorwasserstoffsäure bei verschiedener Konzentration dieser beiden Komponenten einem Studium unterzogen. Dabei wurden die Bedingungen einer völligen Einstellung der Reaktion vom Gesichtspunkt der Entstehung und des Anwachsens der Schicht eines festen Produkts an der Oberfläche der zu lösenden Phase festgestellt. Auf der Grundlage der Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks wurde nachgewiesen, daß die Geschwindigkeit der Auflösung durch die Diffusion der reagierenden Komponenten des Mediums durch die Schicht gesteuert wird.

Kinetics of the dissolution of zinc in the solution of oxalic acid in hydrochloric acid at different concentration of both components has been studied. Conditions of the reaction completion have been investigated in view of the formation and growth of layer of solid product on the surface of dissolved phase. On the basis of temperature dependence of the dissolution rate of zinc it has been found that the dissolution rate is controlled by the diffusion of reacting components of the medium through the layer.

Die Einwirkung von Säuren auf Zink ist sowohl vom Gesichtspunkt der Gesetzmäßigkeiten heterogener Reaktionen als auch hinsichtlich der praktischen Anforderungen an die Korrosionsvorgänge hinreichend durchforscht worden [1—5]. Vom theoretischen Standpunkt der Forschung des Mechanismus der Inhibition und Passivierung erscheint es jedoch interessant, die Reaktion des Zinks im sauren Medium unter Beteiligung solcher Bestandteile zu studieren, aus denen bei der Reaktion feste Produkte entstehen. Eine unter solchen Bedingungen bietet ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure als aggressive Komponente und Oxalsäure als passivierende Komponente. Die $C_2O_4^{2-}$ -Anionen gewähren mit den Zn^{2+} -Ionen der gelösten Phase eine Verbindung mit einem verhältnismäßig kleinen Löslichkeitsprodukt ($1,35 \cdot 10^{-9}$ bei $18^\circ C$) [6]. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen kommt es in kurzer Zeit zur Bildung einer übersättigten Lösung und zur Entstehung fester Produkte an der Oberfläche der zu lösenden Probe.

Es ist bekannt, daß es bei der Auflösung von Zink in Gegenwart von Oxalsäure nicht zur Entstehung des Aldehyds kommt [7]. Man kann also den diesem Studium unterworfenen Vorgang als eine Reaktion mit Wasserstoffdepolarisation bewerten und deren Geschwindigkeit auf der Grundlage des Volumens des entwickelten Wasserstoffs beurteilen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die übliche volumetrische Methode benutzt, bei der die Meßgröße das Volumen des bei barometrischem Druck und bei Raumtemperatur während einer gewählten Zeit entwickelten Wasserstoffs war. Das gemessene Volumen wurde auf Normalbedingungen reduziert und die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks (v) ausgedrückt als das Wasserstoffvolumen (V_0), das aus der Einheitsfläche (S) der Metalloberfläche während einer Minute entwickelt wird

$$v = \frac{V_0}{S \cdot t} \text{ [cm min}^{-1}\text{]}. \quad (1)$$

Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien p. a. wurden in destilliertem Wasser gelöst. Die Beschreibung der bei diesem Studium zur Auflösung des Zinks benutzten Apparatur wird in der Arbeit [8] angeführt. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ temperiert, die Geschwindigkeit des Rührens war konstant (900 U/Minute). Beim Studium des Wachstums der Passivierungsschicht wurde eine modifizierte Apparatur zur Messung des Volumens des entwickelten Wasserstoffs benutzt. Das Gefäß mit einem Volumen von ca. 100 ml hatte an der Seite einen kleinen Vorsprung, in welchen die Probe vor dem luftdichten Verschließen der Apparatur untergebracht wird. Nach dem Verschließen wurde die Probe in die temperierte Lösung umgekippt. Ein Rühren kommt in diesem Fall nicht in Betracht.

Als Experimentalmaterial wurde Zink p. a. mit Spuren von Cd, Pb, Cu und As benutzt. Die Probe in der Form eines Prismas mit den Dimensionen $1 \times 1 \times 0,5$ cm wurde vor der eigentlichen Messung in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure während einer Dauer von 30 Sekunden aktiviert.

Die Messungen wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel näher spezifiziert werden. Die angeführten Ergebnisse stellen das arithmetische Mittel von drei voneinander unabhängigen Messungen dar, der relative Fehler beträgt 5–8%.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Einwirkung eines Gemisches von Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure auf Zink verlaufen Reaktionen, die man durch folgende Gleichungen beschreiben kann



Vom Reaktionsprodukt (B) kann angenommen werden, daß es nach dem Überschreiten des Löslichkeitsprodukts an der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet, die den Reaktionsverlauf wesentlich beeinflussen wird. Im angeführten Säuregemisch verläuft also eine Reaktion, die zu einem andauernden Auflösen führt, ebenso auch eine Reaktion, bei der es zur Bildung einer dritten Phase kommt, so daß sich die ursprüngliche Grenzfläche in zwei Grenzflächen verwandelt und das weitere Auflösen durch die Schicht des festen Produkts erfolgt



*Kinetik der Auflösung von Zink in einem Gemisch
von Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure*

Die Geschwindigkeit der Auflösung

$$\left(\frac{\partial V_{\text{H}_2}}{\partial t} \right)_{T, c_{\text{H}^+}, c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = F(t) \quad (2)$$

wurde unter nachfolgenden Bedingungen untersucht:

a) Es wurde 0,1 M-HCl mit steigender Oxalsäurekonzentration im Bereich von 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-2}$ M bei 20°C benutzt.

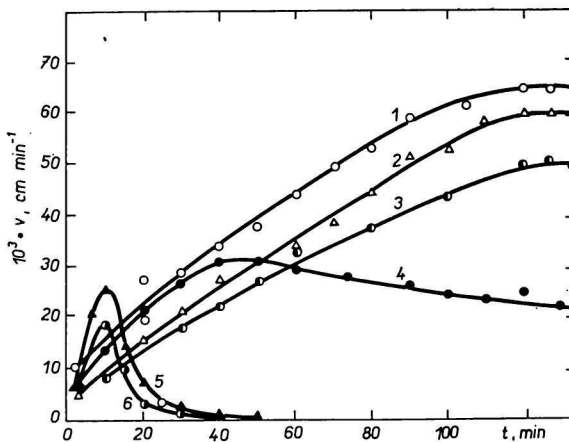


Abb. 1. Einfluß der Oxalsäurekonzentration auf den Verlauf der Auflösung von Zink in 0,1 M-HCl bei 20°C.

1. 0,1 M-HCl; 2. 0,01 M-(COOH)₂; 3. 0,02 M-(COOH)₂; 4. 0,03 M-(COOH)₂; 5. 0,04 M-(COOH)₂; 6. 0,05 M-(COOH)₂.

Wie aus den Kurven in Abb. 1 ersichtlich ist, wird durch eine Zugabe von Oxalsäure in die 0,1 M-HCl in einer solchen Menge, daß deren Konzentration in dieser Lösung nicht den Wert von 0,02 M überschreitet, das Auflösen lediglich verlangsamt und der Charakter der Zeitabhängigkeit im Vergleich mit der Auflösung des Metalls in reiner Chlorwasserstoffsäure bleibt erhalten. Bei einer Konzentration von $c > 0,03$ M kommt es in dem gegebenen System allmählich zu einer völligen Einstellung der Reaktion, wobei sich der zeitliche Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeit durch eine nach und nach erfolgende Verkürzung der Induktionsperiode auszeichnet und sich nach Erreichung des Maximalwertes die Auflösungsgeschwindigkeit bis auf den Nullwert erniedrigt.

b) Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in einem Intervall von 10–50°C im System 0,1 M-HCl + 0,05 M-(COOH)₂ bewerkstelligt.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, erzielt man bei einer Temperatur von 20°C unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nach 90 Minuten eine konstante Auf-

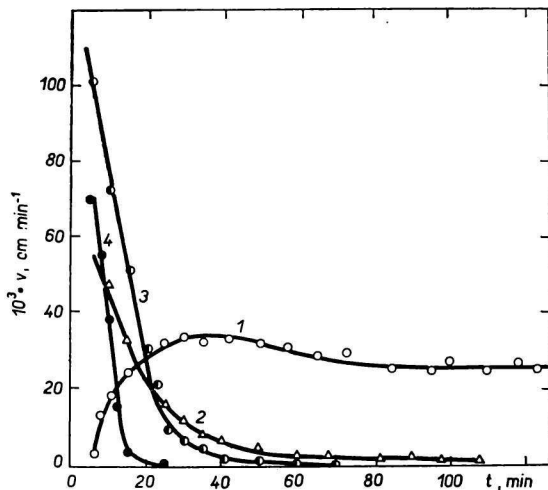


Abb. 2. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Auflösung von Zink im System 0,03 M-(COOH)₂ in 0,1 M-HCl.
1. 20°C; 2. 30°C; 3. 40°C; 4. 50°C.

lösungsgeschwindigkeit (v_k), analog wie in reiner Chlorwasserstoffsäure [9]. Bei höheren Temperaturen sinkt vom Beginn der Beobachtung an die Geschwindigkeit bis zum Nullwert. Dieser wird bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit erreicht.

Die Abhängigkeit

$$\left[\left(\frac{\partial V_{H_2}}{\partial t} \right)_{c_{H^+}, c_{C_2O_4^{2-}}} \right]_{t=t_k} = F(T), \quad (3)$$

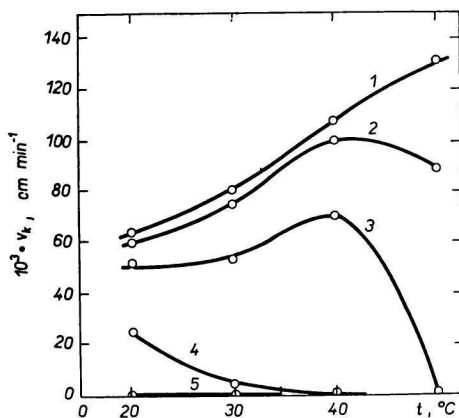


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Werte der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in der Zeit $t = 120$ Minuten (v_k).

1. 0,1 M-HCl; 2. 0,01 M-(COOH)₂; 3. 0,02 M-(COOH)₂; 4. 0,03 M-(COOH)₂;
5. 0,04 M-(COOH)₂ in 0,1 M-HCl.

Tabelle 1

Passivierungseffekt der Oxalsäure [$100 \cdot \Delta v/v, \%$]; $t = 20^\circ\text{C}$

c_{HCl}	$10^2 \cdot c(\text{COOH})_2$				
	2	4	6	10	12
0,01 M	19	100	100	100	100
0,25 M	12	31	53	98	100

in Abb. 3 graphisch veranschaulicht, drückt den Einfluß der Temperatur auf die Auflösungsgeschwindigkeit v_k im Limitstadium ($t_k = 120$ Minuten) für verschiedene Konzentrationen der $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ionen aus. Diese Abbildung illustriert, wie die Auflösungsgeschwindigkeit sowohl von der Oxalsäurekonzentration als auch von der Temperatur abhängig ist.

Die Bedingungen, unter denen es in einer gewählten Zeit zur Einstellung der Auflösung des Zinks im Milieu 0,1 M und 0,25 M-HCl bei 20°C kommt, wurden beim Rühren mit einer konstanten Umdrehungszahl untersucht, wobei die minimale Oxalsäurekonzentration ermittelt wurde, die für die Einstellung der Reaktion erforderlich ist. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angeführt.

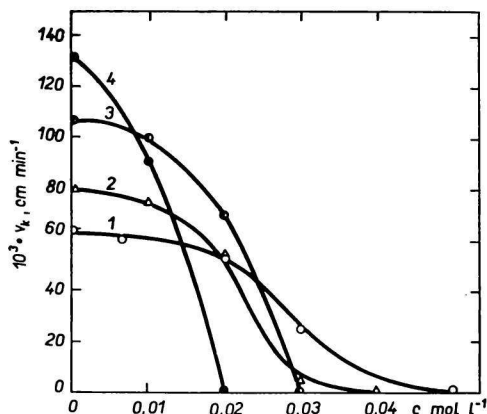


Abb. 4. Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Zink von der Oxalsäurekonzentration bei verschiedenen Temperaturen.

1. 20°C ; 2. 30°C ; 3. 40°C ; 4. 50°C .

Der Einfluß der Temperatur als eines Parameters, der die Konzentrationsbedingungen für die Einstellung der Reaktion nach 120 Minuten bei einer gegebenen standardgemäß zubereiteten Oberfläche und einer Rührgeschwindigkeit bestimmt, wird in Abb. 4 dargestellt. Daraus wird offenkundig, daß eine Temperaturerhöhung den Passivierungseffekt der Reaktion erhöht.

Kinetik des Wachstums der Passivierungsschicht

Der Verlauf der Bildung der Passivierungsschicht wurde durch Messung des Gesamtvolumens des entwickelten Wasserstoffs untersucht. Dadurch, daß die Lösung nicht gerührt wurde, bildeten sich stationäre Bedingungen für die Entstehung fester Produkte an der Oberfläche der Probe. (An der Grenzfläche feste Phase—Lösung kommt keine Konvektion zur Geltung.) Bei Verwendung eines kleinen Volumens der Lösung kann man das Löslichkeitsprodukt in einem verhältnismäßig kurzen Zeitbereich erzielen und somit die Kinetik des Anwachsens der Schicht verfolgen.

In der beschriebenen Anordnung wurde der Einfluß der Konzentration der Oxalsäure und der Einfluß der Temperatur auf die Kinetik der Wasserstoffentwicklung aus einer Flächeneinheit untersucht.

Aus dem zeitlichen Verlauf des Auflösens auf Abb. 5a ist zu ersehen, daß das Volumen des entwickelten Wasserstoffs und das damit im Zusammenhang stehende Wachstum der Schicht vom Verhältnis der aktivierenden und passivierenden Kom-

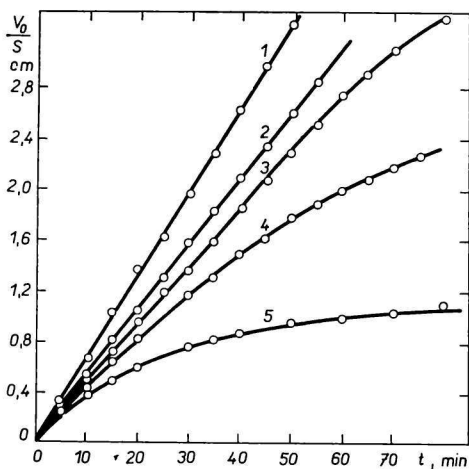


Abb. 5a. Einfluß der Oxalsäurekonzentration auf die Auflösung von Zink in 0,1 M-HCl bei 20°C.

1. 0,01 M-(COOH)₂; 2. 0,03 M-(COOH)₂;
3. 0,04 M-(COOH)₂; 4. 0,05 M-(COOH)₂;
5. 0,1 M-(COOH)₂.

(V_0/S ist das Volumen des entwickelten Wasserstoffs umgerechnet auf Normalbedingungen und auf die Flächeneinheit.)

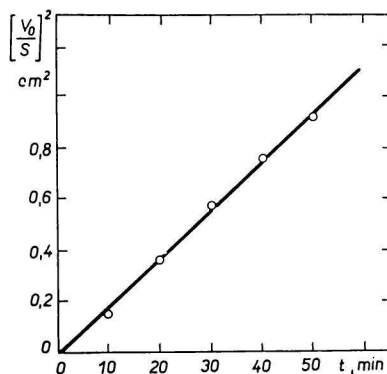


Abb. 5b. Nachprüfung der Gültigkeit der parabolischen Abhängigkeit für die Kurve 5 aus Abb. 5a.

ponente in der Lösung abhängig ist. Bei niedrigeren Oxalsäurekonzentrationen hängt die Konstante des Zeitverlaufs für das dem Studium unterzogene Intervall der linearen Abhängigkeit von der Oxalsäurekonzentration ab (Tabelle 2). Die Kurve 5 in Abb. 5a veranschaulicht die Erniedrigung der Geschwindigkeit des Vorgangs

Tabelle 2

Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten α der Auflösung von Zink im System
 0,1 M-HCl + 0,01 M-(COOH)₂

t [°C]	$10^2 \cdot k$ [cm min ⁻¹]	$\alpha = \frac{k_{T+10}}{k_T}$	E^* [kcal mol ⁻¹]
20	6,8	1,18	
30	8,0	1,17	1,3
40	9,5	1,22	
50	11,6		

für die höchste verwendete Oxalsäurekonzentration. Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs aus der Flächeneinheit ist proportional zur Quadratwurzel der Zeit, und die Dicke der Schicht (y) kann man folglich durch die Beziehung ausdrücken

$$y^2 = k t \quad (4)$$

oder die Schichtdicke vergrößert sich gemäß einer parabolischen Abhängigkeit, was in Abb. 5b graphisch unter Beweis gestellt wird.

Die experimentell ermittelte Beziehung (4) kann man theoretisch durch folgende Erwägung begründen:

Gesetzt den Fall, daß die gebildete Schicht für die Bestandteile des reagierenden Systems durchlässig ist, dann erfolgt die weitere Diffusion der Bestandteile zur Oberfläche durch diese Schicht hindurch, deren Dicke (y) proportional zur Menge des reagierten Stoffs, folglich auch zum Volumen des entwickelten Wasserstoffs ist und sich mit der Zeit ändert:

$$y = f(t).$$

Weiter wird angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion der Oxalat-Ionen zur Zinkoberfläche abhängt. Der Diffusionsstrom der Ionen du/dt durch die Einmetallfläche wird durch das erste Ficksche Gesetz bestimmt und ist indirekt proportional zur Dicke der Schicht, an deren inneren Grenzfläche mit Zink die $C_2O_4^{2-}$ -Konzentration gleich c und an der äußeren Grenzfläche gleich c_0 ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit kann ausgedrückt werden durch die Geschwindigkeit der Konzentrationserniedrigung des diffundierenden Bestandteils in der Lösung

$$\frac{du}{dt} = D \frac{c_0 - c}{y} \quad (5)$$

Falls man weiter annimmt, daß die chemische Reaktion der Entstehung von Zinkoxalat unter den angeführten Bedingungen rascher vor sich geht als die Diffusion, kann man die Konzentration der Oxalat-Ionen bei der Oberfläche als Nullkonzentration annehmen. Dann gilt folgende Gleichung

$$du/dt = D c_0/y. \quad (6)$$

Falls das Molvolumen des entstandenen Zinkoxalats V ist, dann ändert sich die Schichtdicke während einer Minute um den Wert $V D c_0/y$ und die Geschwindigkeit des Anwachsens der Schicht beträgt

$$dy/dt = V D c_0/y. \quad (7)$$

Nach der Integration

$$\int_0^y y \, dy = V D c_0 \int_0^t dt, \quad (8)$$

$$y^2 = 2 V D c_0 t.$$

Setzt man für $2 V D c_0 = k$ ein, dann erhält man die Beziehung

$$y^2 = k t, \quad (9)$$

die mit der experimentell festgestellten Beziehung (4) identisch ist. Der Wert der Konstante k hängt vom Verhältnis der aktiven und der passivierenden Komponente, sowie von der Temperatur ab.

Die Temperaturabhängigkeit des Anwachsens der Schicht wurde im System mit der niedrigsten Konzentration des passivierenden Bestandteils untersucht, wo die Annahme berechtigt erscheint, daß es zu einer diffusen Hemmung und einer Erniedrigung der Geschwindigkeit während einer relativ längeren Zeit auch bei höheren Temperaturen kommt. Wie Abb. 6 zeigt, kann man in dem untersuchten Zeitintervall diese Abhängigkeit als linear ansehen und aus der Neigung der Geraden die Konstante für verschiedene Temperaturen bestimmen. Die Werte dieser Kon-

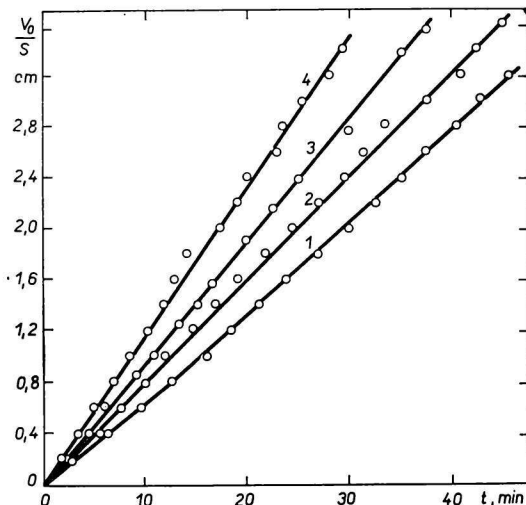


Abb. 6. Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Anwachsens der Schicht im System $0,01 \text{ M} \cdot (\text{COOH})_2$ in $0,1 \text{ M} \cdot \text{HCl}$.

1. 20°C ; 2. 30°C ; 3. 40°C ; 4. 50°C .

stanten sowie auch die Temperaturkoeffizienten werden in Tabelle 2 angeführt. Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Temperaturabhängigkeit der Arrheniuschen Beziehung entspricht und es folglich möglich ist, aus der Gleichung

$$E^* = - \frac{2,3 R \Delta \log k}{\Delta (1/T)} \quad (10)$$

die scheinbare Aktivierungsenergie zu berechnen, d. i. ein Wert (Tabelle 2), der auf einen transportmäßig gesteuerten Vorgang hinweist, was in Übereinstimmung mit der Vorstellung ist, daß die Auflösung unter Entstehung von Produkten als dritter Phase, welche die ursprüngliche Grenzfläche abtrennt, durch die Diffusion der Bestandteile durch die Schicht bestimmt ist.

Literatur

1. Centnerszwer M., Zablocki W., *Z. Phys. Chem.* **72**, 455 (1926).
2. Walpert G., *Z. Phys. Chem.* **151**, 17 (1930).
3. Wagner C., Trandt W., *Z. Elektrochem.* **44**, 391 (1938).
4. Durdin J. V., *Ž. Obšč. Chim.* **22**, 3 (1952).
5. Sekerka I. K., Smrček J., Beránek E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23**, 1864 (1959).
6. Hodgman C. D. (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 39th Edition, S. 1641. Chemical Rubber Publishing Co., Ohio 1958.
7. Jachontov V. D., *Ž. Obšč. Chim.* **17**, 2057 (1947).
8. Miadoková M., Štetinová E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 4156 (1968).
9. Miadoková M., *Z. Phys. Chem.* (Leipzig) **236**, 222 (1967).

Übersetzt von K. Ullrich