

ÜBER DEN EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE AUFLÖSUNG DES ZINKS IN VERDÜNNTEN SÄURELÖSUNGEN

Von I. CSEH, J. BALOG, L. KISS und I. PAULIK

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 25. September 1958)

Es wurde der Einfluß der Temperatur auf die Auflösung des Zinks in 0,001, 0,005 und 0,01 n Lösungen der Salz-, Schwefel- und Zitronensäure untersucht. Die Messungen wurden bei 5°, 15° und 25° C durchgeführt. Im Falle aller drei Säuren konnte eine ausdrückliche Temperaturwirkung festgesetzt werden.

Die einer Temperaturerhöhung um 1° C entsprechende prozentige Veränderung der Temperaturkoeffizienten erwies sich als sehr gering. Aus den Zahlenwerten der Temperaturkoeffizienten, sowie aus den Änderungen derselben lassen sich gewisse Folgerungen ziehen.

Die Auflösungskurven wurden auf Grund der polarographischen Analyse der in bestimmten Zeitpunkten ausgenommenen Proben aufgezeichnet.

§ 1. Einleitung

Die Wirkung der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde — in Verbindung mit der Frage der Auflösung fester Stoffen in Mineralsäuren — von einigen Forschern schon im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts untersucht. Dabei hat SPRING [1], der die Auflösung des Marmors untersuchte, festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle der verwendeten Mineralsäuren bei derselben Temperatur immer dieselbe ist, im Falle organischer Säuren aber nur ungefähr das Zwanzigstel des bei den Mineralsäuren gefundenen Wertes beträgt und sich bei einer Erhöhung der Temperatur um 20° C verdoppelt; diese Temperaturabhängigkeit wurde mit Hilfe der Exponentialgleichung $v = k2^{t/20}$ ausgedrückt. Später haben SPRING und AUBEL [2] bezüglich des Zinks mit Bleigehalt (Pb 0,6 %) gefunden, daß die Wirkung der Temperatur im Falle größerer Säurekonzentrationen ausdrücklicher ist, ferner, daß die Kurven sich asymptotisch zur Temperaturachse nähern und unterhalb des Nullpunktes, zwischen 60° und 70°, zu einem gemeinsamen Punkt konvergieren, was zur Folge hat, daß es eine Temperatur gibt, bei welcher keine Wechselwirkung zwischen dem Zink und der Salzsäure auftritt.

Die Meinung von T. ERICSON—AURÉN [3] stimmt mit den diesbezüglichen Festsetzungen von SPRING und AUBEL in hohem Grade überein, er hat aber bei niedrigeren Konzentrationen (0,1 n) keine bemerkenswerte Temperaturwirkung gefunden, was als eine Abweichung von dem Gesetz der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionen anzusehen ist. Der Fall der niedrigen,

sowie der größeren Konzentrationen wurde von ARRHENIUS [3] mit der Erhöhung der Zahl der angreifbaren Molekeln und mit dem Benehmen der entstehenden konzentrierten Zinksalzlösungen gedeutet.

Der geringe Einfluß der Temperatur auf die Auflösungs geschwindigkeit der Metalle kann nach ERICSON—AURÉN und PALMEAR [4] auf Grund der Theorie der Lokalströme verständlich werden. BRUNNER [5] beobachtete bei einer Temperaturerhöhung um 10° die anderthalbmalige Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit, was nach seiner Meinung mit der Verminderung der Diffusionsschicht und der Zähigkeit der Lösung in Zusammenhang steht. KING, WISHINSKY und BLOODGOOD [6] haben für den Temperaturkoeffizienten im untersuchten Temperaturbereich den Wert 1,2 pro 10° C gefunden. C. V. KING und M. M. BRAVERMAN fanden im Falle der Salzsäure und der Essigsäure zu kleine Werte des Temperaturkoeffizienten, die somit für die Reaktionsgeschwindigkeit nicht als charakteristisch angesehen werden können. Der Temperaturkoeffizient der Auflösungs geschwindigkeit ist nach den Untersuchungen von DVORKIN und DURDIN [8] bei gewalztem Zink groß, er beträgt ungefähr 7% pro Grad.

In unserer vorliegenden Arbeit werden die Resultate unserer Untersuchungen bezüglich der Wirkung der Temperatur beim Auflösen des Zinks in verdünnten Säurelösungen zusammengefaßt. Die Durchführung dieser Arbeit haben wir als begründet angesehen, denn die bisherigen Untersuchungen sind mit den verdünnten Lösungen nur wenig beschäftigt gewesen und einige diesbezüglichen Festsetzungen enthalten Widersprüche.

§ 2. Versuchsverfahren

Betreffs der Reinheit und der Abmessungen der bei unseren Versuchen verwendeten Zinkscheiben sei es auf unsere früher publizierten Arbeiten hingewiesen [9], [10]. Die Scheiben wurden bevor durch grobes und dann durch feines (2/0) Metallschmirgelleinen zu glatt geschmirgelt und danach mittels Kohlentetrachlorids entfettet. Nachdem sie in Gummiringe eingefafßt wurden, haben wir sie — mit Ausnahme einer ihrer Grundflächen — mit gehärtetem Bienenwachs bezogen.

Die so vorbereiteten Scheiben wurden unmittelbar vor dem Beginnen der Versuche 30 Minuten lang in einer 0,01n Säurelösung gehalten, damit ihre freien Oberflächen bei allen Versuchen beinahe die gleiche Beschaffenheit hatten. Die vorbehandelten Scheiben wurden dann in die Mitte des Bodens eines Flüssigkeitsglases des Volums 3 Liter mittels Bienenwachses befestigt. Das Volum der Säurelösung betrug 2 Liter. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Elektromotors mit der Umlaufzahl 450/Min (± 30 /Min) umgerührt.

Wir haben die Versuche unter Anwendung von 0,001, 0,005 und 0,01 n, mit der Luft in Berührung stehenden Lösungen der Salz-, Schwefel- und Zitronensäure bei 5° , 15° und 25° C ($\pm 0,2^{\circ}$ C) durchgeführt. Die angewendete Salz- und Schwefelsäure der Qualität pro analysi wurde vorher durch Destillation gereinigt.

Die einzelnen Versuchen dauerten 14 Stunden lang; diese Zeitdauer wurde in Perioden geteilt, deren Endpunkte 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 und

14 Stunden nach dem Beginn der Versuche waren. In allen erwähnten Zeitpunkten haben wir 5 ml Lösungsprobe ausgenommen und ihren Zinkgehalt polarographisch bestimmt. Die Auflösungskurven wurden dann auf Grund dieser Analysen aufgezeichnet.

§ 3. Experimentelle Ergebnisse und ihre Auswertung

Die Resultate unserer unter Anwendung von Salz-, Schwefel- und Zitronensäurelösungen mit den oben erwähnten Konzentrationen durchgeführten Versuche sind in den Tabellen 1—3 enthalten. Auf Grund dieser Daten wurden die Auflösungskurven der Figuren 1—9 aufgezeichnet. (Fig. 1—3 beziehen sich auf Salzsäure-, Fig. 4—6 auf Schwefelsäure-, Fig. 7—9 auf Zitronensäurelösungen; in allen drei Fällen haben die Konzentrationen der Reihe nach die Werte 0,001 n, 0,005 n und 0,01 n.)

Die Auflösungskurven weisen im Falle der Salzsäure und der Schwefelsäure eine ausgeprägte Ähnlichkeit auf. Bei diesen Säuren nahm die ausgelöste Metallmenge linear mit der Zeit zu, wenn die Konzentration 0,001 n betrug. Im Falle der 0,005 und 0,01 n Lösungen trat dagegen eine steile Aufsteigerung der Kurven nach der kurzen anfänglichen Induktionsperiode auf, was auf eine bedeutende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hinweist.

In der letzten Periode der Versuchszeitdauer zeigte sich keine Abweichung der Kurven in Richtung der Abszissenachse bei unseren hier besprochenen Versuchen. Es sei bemerkt, daß wir solche Abweichungen bei den früher publizierten Versuchen [10] beobachtet und mit der erheblichen Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration gedeutet haben. Die Ursache des Umstandes,

Tabelle 1
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Salzsäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	0,8	1,1	1,7	1,2	1,7	2,9	1,86	3,0	4,8
1	1,4	1,95	3,0	2,0	2,0	3,8	3,0	5,0	8,0
2	3,1	3,8	5,0	6,24	10,2	15,1	7,4	13,0	20,0
4	6,3	7,9	10,2	15,0	22,0	33,0	19,3	30,1	37,3
6	9,0	11,0	15,0	21,0	32,0	54,5	32,0	45,0	69,0
8	12,5	15,2	20,0	35,2	49,0	75,0	47,0	70,4	110
10	16,8	19,0	25,2	54,4	72,0	95,0	68,0	97,2	114
12	18,0	22,1	27,5	66,0	92,0	116,9	80,9	125,1	166
14	19,4	24,0	30,5	79,0	104,4	134,0	93,0	140,0	186,4

Tabelle 2
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Schwefelsäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	0,7	0,95	1,45	1,0	1,5	2,6	1,7	2,7	4,2
1	1,05	1,4	2,2	1,2	2,1	5,1	2,4	3,4	7,0
2	2,4	3,1	4,52	3,0	5,5	11,2	4,0	6,2	15,2
4	5,5	6,7	8,5	6,9	12,5	28,0	8,5	18,8	37,0
6	8,1	9,1	13,0	18,0	27,0	46,5	22,0	32,0	60,0
8	10,8	13,5	16,0	33,2	42,0	67,4	36,0	51,0	81,4
10	14,3	16,2	19,3	42,0	55,0	85,0	48,2	75,0	112,1
12	15,0	16,0	21,5	51,3	70,0	97,0	60,9	95,0	113,2
14	17,2	19,8	23,0	60,8	89,2	111,0	71,0	111,0	170,0

Tabelle 3
Die zeitliche Veränderung der ausgelösten Zinkmenge
(in mg/l)

Zeit in Stunden	Konzentration der Zitronensäurelösungen								
	0,001 n			0,005 n			0,01 n		
	Temperatur (in °C)								
	5°	15°	25°	5°	15°	25°	5°	15°	25°
1/2	9	6,2	—	6,5	4,6	3,4	10,6	15,5	4,6
1	4,6	7,2	3,8	10,1	7	7,8	13,1	—	7,8
2	7	7	6,2	13,1	10,6	20	15,9	17,9	19
4	18,2	—	11	27	25	31	21	46	39
6	11,9	13,5	14,3	38	29	50	32	50	56
8	14,3	14,3	14,7	40	40	59	35	68	73
10	14,3	19,1	19	38	55	68	48	86	91
12	17,9	—	22	42	66	77	55	104	116
14	20	—	31	62	88	89	59	114	158

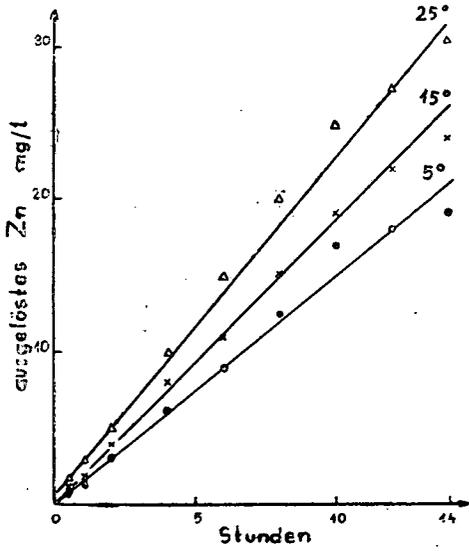


Fig. 1

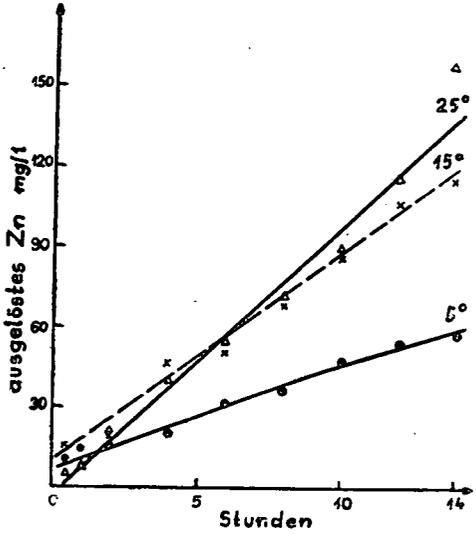


Fig. 2

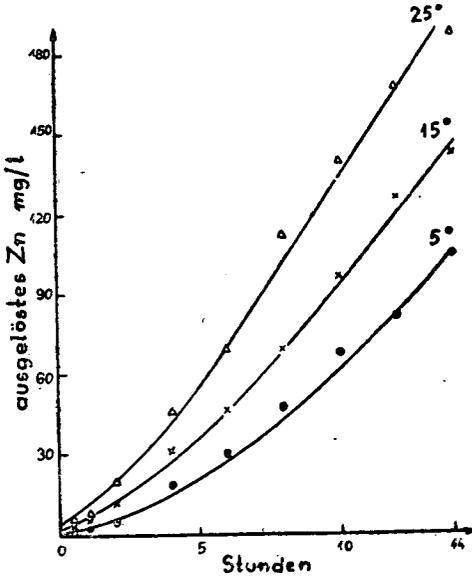


Fig. 3

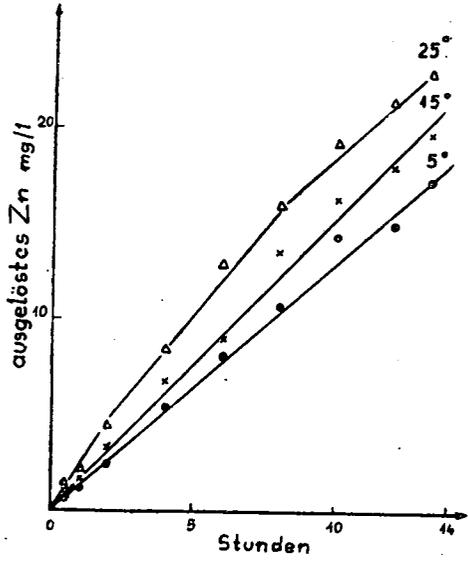


Fig. 4

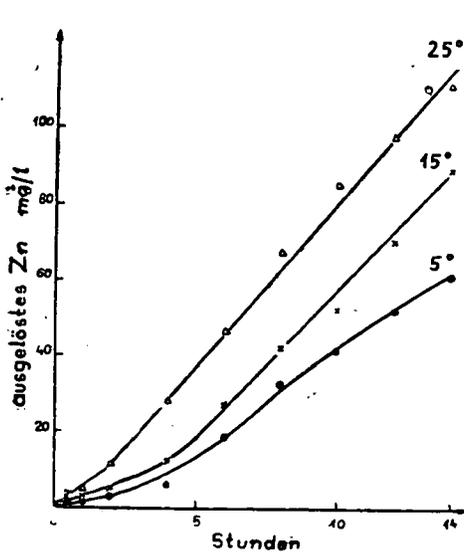


Fig. 5

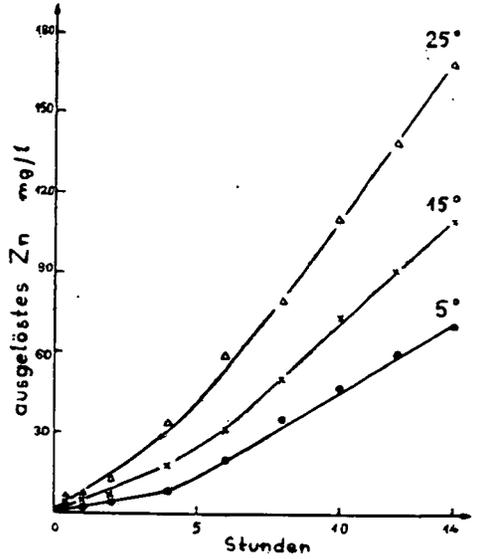


Fig. 6

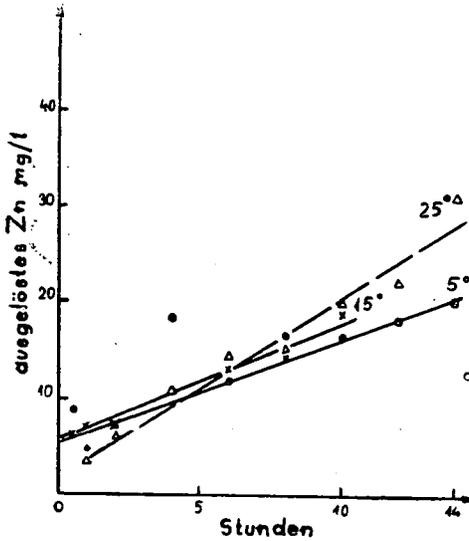


Fig. 7

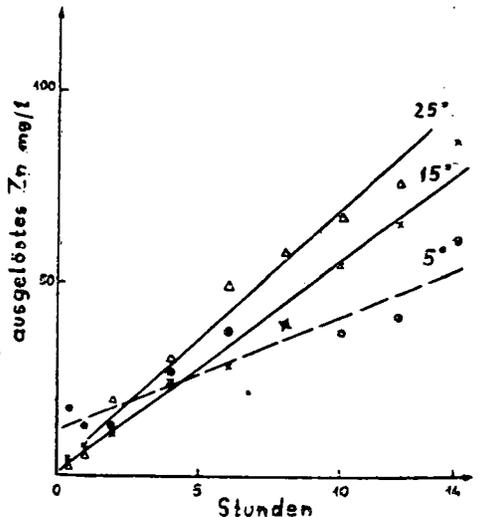


Fig. 8

daß jetzt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in der letzten Periode des Versuches nicht vermindert hat, liegt unseres Erachtens darin, daß nun ein größeres Lösungsvolumen (2000 ml) verwendet wurde, was zur Folge hatte, daß der p_H -Wert der Lösung während des Versuches nicht wesentlich abnahm. Diese Festsetzung wird auch durch die sich auf die Zitronensäurelösungen beziehenden, von uns bestimmten p_H -Werte (Tabelle 4) begründet, die besonders im Falle der Konzentrationen 0,005 und 0,01 n sehr überzeugend sind.

Bei der Zitronensäure nimmt die ausgelöste Zinkmenge im Falle aller drei untersuchten Konzentrationen linear mit der Zeit zu; einige stark abweichende Analysendaten hängen mit dem Meßfehler zusammen.

Betreffs der Wirkung der Temperatur können auf Grund unserer Versuchsergebnisse die Folgenden festgesetzt werden: Bei der Salz- und Schwefelsäure liegen die den höheren Temperaturen entsprechenden Auflösungskurven im Falle aller drei Konzentrationen höher. Die Untersuchung der Steilheit der Kurven

zeigt, daß die Steilheit bei der Erhöhung der Temperatur zunimmt, was eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Der Verlauf der sich auf die Salz- und Schwefelsäure beziehenden Kurven zeigt auch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schon vom Anfang des Versuches an für verschiedene Temperaturen verschieden ist. Im Falle der Zitronensäurelösungen ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Drittel der Versuchszeitdauer für alle untersuchten Temperaturen beinahe identisch, und nur dann treten die bei der Salz- und Schwefelsäure beobachteten Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auf.

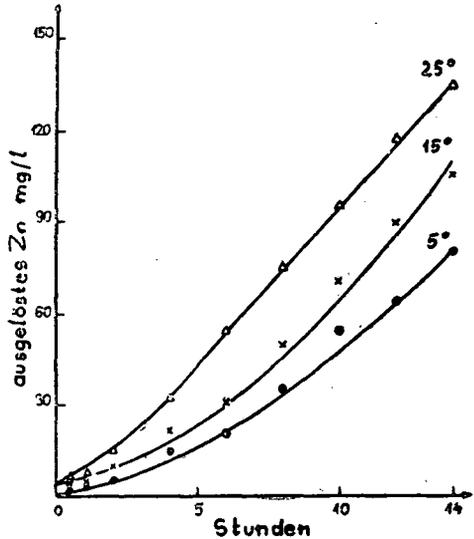


Fig. 9

Tabelle 4

Die Veränderung der p_H -Werte mit der Temperatur

Temperatur in °C	pH-Werte		
	Konzentration der Zitronensäurelösungen		
	0,001 n	0,005 n	0,01 n
5°	4,87	3,6	3,22
15°	—	3,7	3,4
25°	4,52	3,75	3,45

Tabelle 5
Temperaturabhängigkeit der Auflösung des Zinks in Säuren

Säuren	Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten			Temperaturkoeffizienten	
	5° C	15° C	25° C	k_{15°/k_{5°	$k_{25^\circ}/k_{15^\circ}$
0,005 n H ₂ SO ₄	0,137	0,211	0,375	1,61	1,78
0,005 n HCl	0,191	0,287	0,470	1,5	1,63
0,005 n Zitronensäure	0,298	0,300	0,361	1,02	1,2

Zwecks der quantitativen Auswertung der Temperaturwirkung wurden die Geschwindigkeitskonstanten im Falle der 0,005 n Säurelösungen für verschiedene Temperaturen auf Grund der Formel $k = \frac{2,3 V}{At} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet [6] und ihre Mittelwerte in Tab. 5 zusammengestellt. Aus diesen Werten wurden dann die Größen der Temperaturkoeffizienten, d. h. die Quotienten k_{15°/k_{5° und $k_{25^\circ}/k_{15^\circ}$ berechnet (Tabelle 5), die die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Temperaturerhöhung um 10° C angeben. Nach den so erhaltenen Daten ist die Zunahme des Temperaturkoeffizienten für eine Temperaturerhöhung von 10° C bei allen drei Säuren gering: die Zunahme beträgt bei der Salz-, Schwefel- bzw. Zitronensäure der Reihe nach 1, 0,86 bzw. 1,70 %.

Der Temperaturkoeffizient ist dem Zahlenwert nach bei der Schwefelsäure am größten und bei der Zitronensäure am kleinsten; auch bezüglich der relativen Zunahme der zu verschiedenen Temperaturen gehörenden Geschwindigkeitskonstanten kann dieselbe Reihenfolge festgesetzt werden.

Auf Grund der Auflösungskurven, der Daten der ausgelösten Zinkmengen sowie der Zahlenwerte der Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten steht aber in der obigen Reihenfolge die Salzsäure vor der Schwefelsäure. Eindeutige Folgerungen in Bezug auf die Wirkung der Temperatur auf die Auflösung der Metalle können also aus den Werten des Temperaturkoeffizienten nicht gezogen werden. Wir können aber die Festsetzungen von KING und BRAVERMAN [7], nach denen man auf Grund der Werte der Temperaturkoeffizienten nichts charakteristisches betreffs der Temperaturabhängigkeit des Auflösungs Vorganges aussagen kann, nicht gänzlich annehmen, denn es gibt doch Möglichkeiten, aus den erwähnten Werten und aus den Veränderungen derselben gewisse Folgerungen zu ziehen.

Mit Rücksicht darauf, daß diese Frage — unseres Erachtens — eng mit der eingehenden Analyse der Geschwindigkeitskonstanten zusammenhängt, beabsichtigen wir in der näheren Zukunft uns damit zu befassen.

Schließlich sei es noch bemerkt, daß trotz dem relativ engen Temperaturbereich (20° C) eine ausdrückliche und eindeutige Temperaturwirkung bei unseren Untersuchungen festgesetzt werden konnte. In Falle aller drei Säuren, aller untersuchten Konzentrationen nahmen mit der Temperaturerhöhung sowohl die Menge des ausgelösten Metalls als auch die Geschwindigkeitskonstante

der Reaktion zu. Dies beweist, daß die Temperatur auf die Auflösung des Zinks in Säuren — auch bei sehr geringen Konzentrationen — einen wenn auch kleinen, doch ausdrücklichen Einfluß hat, was mit den Festsetzungen von ERICSON—AURÉN [3] bezüglich dieser Konzentrationen in Widerspruch steht.

* * *

Wir möchten Herrn Prof. Dr. Á. KISS, der uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat, unseren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Spring, W.: Z. phys. Chem. **1**, 209 (1887).
- [2] Spring, W., E. van Aubel: Z. phys. Chem. **1**, 465 (1887).
- [3] Ericson-Aurén, T.: Z. anorg. Chem. **27**, 209 (1901).
- [4] Ericson-Aurén, T., W. Palmear: Z. phys. Chem. **39**, 1 (1902).
- [5] Brunner, E.: Z. phys. Chem. **47**, 56 (1904).
- [6] King, C. V., H. Wishinsky, H. Bloodgood: J. Am. Chem. Soc., **68**, 238 (1946).
- [7] King, C. V., M. M. Braverman: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1750 (1932).
- [8] Dvorkin, K. A., Ja. V. Durdin: Vestn. Lening. Univ., No 4 (1956).
- [9] Cseh, I., J. Balog, L. Kiss: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 64 (1957).
- [10] Cseh, I., J. Balog, L. Kiss: Magyar Kém. Foly. **64**, 185 (1958).