

UNTERSUCHUNG DER KINETIK UND DES MECHANISMUS BEIM LÖSEN VON BLEI IN NATRIUMHYDROXID

M. MIADOKOVÁ und J. RAPÁK

*Institut für physikalische Chemie,
Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 23. Juni 1972

Wie durch kinetische Messungen festgestellt wurde, wird das Lösen von spektralreinem Blei in Natriumhydroxid im Gesamtbereich der untersuchten Hydroxidkonzentration und bei Temperaturen von 20–80°C von der Diffusion des gelösten Sauerstoffs gelenkt. Aus der gemessenen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur nach deren Korrektur mit Bezug auf die Änderung der Sauerstofflöslichkeit mit der Temperatur wurde die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion berechnet und die kinetische Gleichung, die sich auf die Abhängigkeit der Menge des gelösten Sauerstoffs und seines Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Lösungskonzentration bezieht, vorgeschlagen.

Mit der Kinetik des Lösens von Blei in Natriumhydroxid beschäftigte sich Roll¹ vom Gesichtspunkt dessen Widerstandsfähigkeit bei der Verwendung als technisches Material; der Einfluß des Sauerstoffs auf die Bleilöslichkeit in Wasser wurde von Burns², der Charakter der beim Lösen von Blei in Natriumhydroxid anfallenden Reaktionsprodukte von Garret³ untersucht. Dieses System wurde jedoch vom Standpunkt der bei der chemischen Kinetik heterogener Reaktionen beobachteten Gesetzmäßigkeiten nicht überprüft und es fehlen namentlich Angaben über das Verhältnis des spektralreinen Bleis im aggressiven Medium.

In der vorliegenden Arbeit wurde das kinetische Verhalten des Bleis in verschiedenen konzentrierten Natriumhydroxidlösungen, der Temperatureinfluß und eingehender namentlich der Einfluß des gelösten Sauerstoffs auf die Geschwindigkeit des Lösungsvorgangs experimentell untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Messung wurde im 2 l-Stahlautoklaven, der intensives Mischen und bis zu einem gewissen Grad (15 atm) auch beliebige Wahl des Sauerstoffdrucks gestattet, durchgeführt. Die Bleiprobe in Form eines kurzen Stäbchens mit einem Durchmesser von 6,932 mm wurde dicht in ein Polyäthylenröhrchen so gepreßt, daß nur gerade eine seiner Flächen (0,377 cm²) der Einwirkung der Reaktionslösung ausgesetzt war. Die Probe war bei der Messung 1 cm über dem Mischflügel befestigt. Bei allen Messungen, mit Ausnahme der Messung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Rührintensität, war die Rotationsgeschwindigkeit des Rührens konstant (1,390 Umdr./min). Das System wurde mit einer Präzision von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ temperiert. Der Sauerstoff, dessen Druck genau gemessen wurde, wurde einer Stahlflasche entnommen. Das

Reaktionsgefäß wurde zwecks Verminderung der Stickstoffgegenwart auf das Minimum vor jeder Messung mit reinem Sauerstoff durchgespült. Die Oberfläche der zu lösenden Probe wurde vor jedem neuen Versuch durch Aktivierung in einer 1M Natriumhydroxidlösung bis zum Lösen der Oberflächenschicht (10–15 min) standardisiert. Die Menge des gelösten Bleis wurde durch Analyse von Lösungsproben ermittelt, wobei diese in regelmäßigen Zeitintervallen dem Reaktionsgefäß entnommen wurden. Die Analyse wurde kolorimetrisch durch Messen der Trübung einer kolloidalen PbS-Lösung durchgeführt, die aus der Probe mit 2%igem Natriumsulfid mittels des Apparates SPEKOL der Firma Zeiss bei λ 440 nm (1 cm-Küvette) gefällt wurde. Als Vergleichslösung wurde gleichfalls eine verdünnte Probenlösung herangezogen, wodurch die Zugehörigkeit der gemessenen Trübung zum Blei(II)-sulfid sichergestellt wurde.

Sämtliche, bei den Versuchen verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die Natriumhydroxidlösungen wurden aus einer gesättigten NaOH-Lösung hergestellt. Als Versuchsmaterial diente spektralreines Blei (Johnson Matthey Chem. Ltd.). Es wurden vier bis fünf unabhängige Messungen durchgeführt, von denen der arithmetische Mittelwert genommen wurde. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Fällen, in denen an der Phasengrenzfläche keine sichtbare feste Phase entstand, betrug 3 bis 4%; bei niedrigerer Hydroxidkonzentration, wo eine Blei(II)-oxidschicht entstand, verminderte sich die Reproduzierbarkeit auf den Wert von 3 bis 7%. Die Geschwindigkeit des Lösungsvorgangs (v) wurde in mg des aus der Flächeneinheit (cm^2) innerhalb einer Stunde gelösten Bleis ausgedrückt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie durch Versuche mit Lösen von Blei in Natriumhydroxid in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre eindeutig bestätigt wurde, löst sich Blei in Natriumhydroxid bei meßbarer Geschwindigkeit nur in Gegenwart von Sauerstoff. Wasserstoffentwicklung wurde selbst bei vermindertem Druck (0,03 atm), also unter Bedingungen, bei denen die Löslichkeit von Gasen bei weitem niedriger und das Volumen des freigewordenen Gases bei weitem größer ist, nicht beobachtet.

Wie durch Messen der gelösten Menge Bleis in verschiedenen Zeitintervallen festgestellt wurde, erweist sich die Geschwindigkeit dessen Lösungsvorgangs im Messungsverlauf als konstant; dies gilt für verschiedene Bedingungen, insofern es sich um den Sauerstoffpartialdruck, um die Konzentration der Natriumhydroxidlösung und die Temperatur handelt.

Experimentell wurde auch die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Rührintensität untersucht. Wie sich zeigte, ist der Verlauf dieser Abhängigkeit asymptotisch, d.h. daß bei niedrigeren Umdrehungen die Lösungsgeschwindigkeit markant von der Rührintensität abhängig, bei Umdrehungen über 12 Umdrehungen/s die Lösungsgeschwindigkeit von der Umdrehungszahl praktisch unabhängig ist.

Einfluß der Natriumhydroxidkonzentration. Die Konzentrationsabhängigkeit wurde bei drei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Sauerstoffdrücken gemessen. Wiewohl so das Temperaturintervall wie auch der Sauerstoffdruckbereich bei der untersuchten Reaktion merklich unterschiedliche Bedingungen aufweist, konnte qualitativ der gleiche Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit festgestellt

werden. Als Beispiel ist in Abb. 1 die Abhängigkeit bei 20°C und für drei verschiedene Substanzen angeführt. Dem Maximum entspricht die Konzentration von 0,5M-NaOH, demzufolge diese Konzentration als aggressivstes Medium für das Lösen des Bleis erachtet werden kann.

Wo die Natriumhydroxidkonzentration um das Vielfache höher liegt als die Konzentration des gelösten Sauerstoffs und gleichzeitig für das Entstehen von löslichen Reaktionsprodukten des Bleis ausreicht, wird die Änderung der OH^- -Konzentration über den angeführten Wert erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit zeigen. Die Konzentration von 0,5M-NaOH erweist sich als Schwellengeschwindigkeit des Bleilösens ohne Entstehen einer festen Phase von gelbem Blei(II)-oxid an der Grenzfläche Blei-Lösung. Wie durch Messungen festgestellt wurde, ändert sich diese Natriumhydroxid-Schwellenkonzentration mit Rücksicht auf die oben angeführte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dem Sauerstoffdruck nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Konzentration mit dem bestimmten Wert des Verhältnisses der Natriumhydroxid- und Sauerstoffkonzentration nicht zusammenhängt, mit dem Mechanismus des Entstehens einer neuen festen Phase an der Grenzfläche Blei-Lösung hingegen in Zusammenhang steht. Wie die Versuche zeigen, sinkt jedoch die Geschwindigkeit des Lösungsverlaufs mit der Natriumhydroxidkonzentration, ein Umstand, der der verminderten Sauerstofflöslichkeit in konzentrierten Elektrolyten zuzuschreiben ist⁵. Die Versuchsergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Voraussetzung, daß es sich gegenüber Hydroxid über der angeführten Konzentration um eine Reaktion nullter Ordnung handelt.

Die Bleilöslichkeit in Wasser ist gegenüber seiner Löslichkeit in 0,5M-NaOH vernachlässigbar gering. Damit kann also die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im Konzentrationsintervall von 0 bis 0,5M-NaOH als kontinuierlicher Übergang

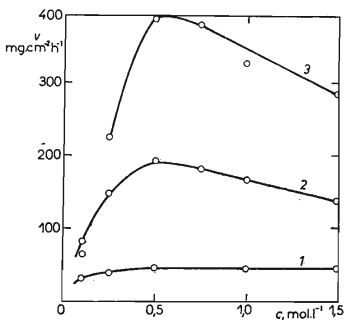


ABB. 1

Einfluß der NaOH-Konzentration auf die Lösungsgeschwindigkeit ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) des Bleis bei 20°C und verschiedenen Sauerstoffdrücken

1 1 atm, 2 6 atm, 3 15 atm.

zwischen diesen zwei extremen Geschwindigkeiten verstanden werden. Aus dieser Tatsache ergibt sich klar die Existenz eines solchen Intervalls, in dem die Lösungsgeschwindigkeit eine Funktion der Konzentration darstellt. Unter solchen Bedingungen entsteht an der Oberfläche eine makroskopische Schicht von gelbem Blei(II)-oxid, das sich um vieles langsamer als die allotropische, durch Chemosorption des Sauerstoffs an der Bleioberfläche entstehende Pb—O-Modifikation löst. Diese Schlußfolgerung geht auch aus den weiteren Messungen hervor.

Einfluß des Sauerstoffdrucks. In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Bleis bei 20°C und für drei Natriumhydroxidkonzentrationen veranschaulicht. In Lösungen von 0,5M- und 1M-NaOH erhöht sich die Lösungsgeschwindigkeit mit dem Druck annähernd linear. Der markanteste Einfluß des Sauerstoffdrucks wurde bei 0,5M-NaOH, also im reaktivsten Medium registriert. Die Reaktivität dieses Mediums wird dadurch verursacht, daß es sich hier um das Medium mit der höchsten Sauerstofflöslichkeit bei niedrigster Natriumhydroxidkonzentration handelt, wobei in diesem Medium keine festen Reaktionsprodukte entstehen. Bei der Abhängigkeitsmessung auf den Kurven 2 und 3 wurde keine markante Änderung an der Oberfläche der gelösten Probe beobachtet. Bei niedrigen Hydroxidkonzentrationen (<0,5M) bildet sich an der Phasengrenzfläche die Schicht eines festen Produktes und die Lösungsgeschwindigkeit ist vor allem von deren Eigenschaften abhängig. Die unter diesen Bedingungen beobachtete Geschwindigkeit

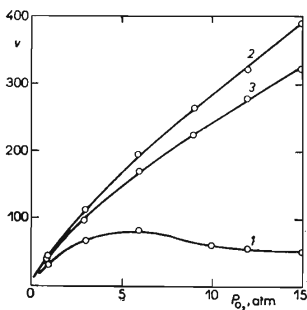


ABB. 2

Einfluß des Sauerstoffdrucks auf die Lösungsgeschwindigkeit ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) des Bleis in Natriumhydroxid bei 20°C

1 10^{-1}M -, 2 $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ -, 3 1M -NaOH.

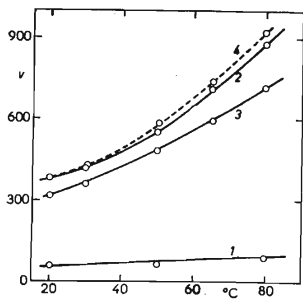


ABB. 3

Einfluß der Temperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) des Bleis in NaOH bei 15 atm Sauerstoffdruck

1 $0,1 \text{M}$ -, 2 $0,5 \text{M}$ -, 3 1M -NaOH, 4 wie 2, berechnet aus der kinetischen Gleichung (5).

keitsverminderung mit steigendem Druck kann mit verminderter Porosität der entstehenden Schicht der Produkte und mit Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen ihr erklärt werden. Qualitativ übereinstimmende Abhängigkeiten wurden auch bei höheren Temperaturen (50 bis 80°C) gewonnen, wobei sie auf den markanten Einfluß des Sauerstoffdrucks hinweisen.

Einfluß der Temperatur. Die Angaben über die Abhängigkeit der Lösungs geschwindigkeit von der in Intervallen von 20–80°C gemessenen Temperatur (Abb. 3) weist auf den linearen, ggf. mäßig exponentiellen Verlauf hin. Da der Wert des Diffusionskoeffizienten und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit als lenkender Reaktionsschritt mit der Temperatur exponentiell anwächst, sollte auf jeden Fall auch die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeprägt exponentiell ansteigen. Zur Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs muß die erhebliche Verminderung der Sauerstofflöslichkeit mit der Temperatur in Betracht gezogen werden.

Beim Sauerstoffdruck von 15 atm. im reaktivsten Medium (0,5M-), teilweise auch im 1M-NaOH kann vom exponentiellen Anwachsen mit der Temperatur gesprochen werden. Auf Grund der im weiteren angeführten Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeitskonstanten kann die Aktivierungsenergie aus der graphischen Abhängigkeit $\log v$ vs $1/T$ berechnet werden. Die auf diese Weise berechnete Aktivierungsenergie weist den Wert von 3,0 kcal mol⁻¹ auf. Da dieser Wert von der verminderten Gaslöslichkeit mit dem Anwachsen der Temperatur, also von dem den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kompensierenden Faktor beeinflusst wird, kann sie nicht als Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion gewertet werden. Aus der angeführten Abhängigkeit kann jedoch konstantiert werden, daß das Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Temperatur größer ist als die Konzentrationsverminderung des gelösten Sauerstoffs.

Kompensation der Sauerstoffabnahme mit der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Bleis in 0,5M-NaOH mit kompensiertem Absinken der Sauerstoffkonzentration wurde auf Grund der Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit von der Temperatur in Wasser⁶ unter der Voraussetzung berechnet, daß die Geschwindigkeit im gesamten Meßbereich der Sauerstoffkonzentration direkt proportional ist. Die Aktivierungsenergie mit dem Wert 4,9 kcal/mol⁻¹ wurde analog wie im vorhergehenden Fall bei der Abhängigkeit $\log v$ vs $1/T$ berechnet. Dieser Wert kann als Aktivierungsenergie des leitenden Reaktionsschrittes aufgefaßt werden.

In Anbetracht des Charakters der linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck, der asymptotischen Abhängigkeit von der Rührungsintensität und der Abhängigkeit von der Hydroxidkonzentration kann die Voraussetzung hinsichtlich der Sauerstoffdiffusion als leitenden Reaktionsschritt mit Rücksicht auf die Änderung der Sauerstofflöslichkeit mit der NaOH-Konzentration wie auch der weiter oben angeführten Aktivierungsenergie als richtig angenommen werden.

Für den Ausdruck der kinetischen Gleichung der untersuchten Reaktion kann also von dieser Tatsache ausgegangen und

$$dN/dt = D \cdot S/\delta(C_{O_2(o)} - C_{O_2(p)}) \quad (1)$$

geschrieben werden, wo $D \cdot S/\delta$ die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion vorstellt; hier bedeutet D den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs, S die Größe der gelösten Fläche, δ die Dicke der adhärierenden Schicht, $C_{O_2(o)}$ die Sauerstoffkonzentration in der Lösung und $C_{O_2(p)}$ die Konzentration des freien Sauerstoffs an der Probenoberfläche. Diese kann als Nullkonzentration angenommen werden, da bei den gewählten Bedingungen keine Anzeichen einer Lösungsübersättigung beobachtet wurden. Sämtliche Parameter auf der rechten Seite der Gleichung sind von der Temperatur sowie von der Hydroxidkonzentration abhängig. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur kann aus der Beziehung

$$D = k_D \exp(-E/RT) \quad (2)$$

berechnet werden, wobei der Wert k_D mit Hilfe des bekannten Wertes des Diffusionskoeffizienten bei 20°C im wäßrigen Medium, $k_D = 8,52 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$ bestimmt wurde. Der Wert der Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion beträgt 4,9 kcal/mol.

Die Abhängigkeit der Sauerstofflöslichkeit von der Temperatur kann im Intervall von 20–80°C mit Hilfe des Ausdrucks

$$C_{O_2}(t) = a/(bt - c)^{1/3} \quad (3)$$

approximiert werden, wo $a = 1,383 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ grad}^{1/3} \text{ atm}^{-1}$, $b = 0,0743$, $c = 0,486 \text{ grad}$; t bezeichnet die Temperatur in Celsius-Graden. Durch Applikation des Henryschen Gesetzes und der Funktion $f(c)$, die das Verhältnis der Sauerstofflöslichkeit im Reaktionsmedium und in Wasser angebenen Korrekionsparameter vorstellt (in verdünnten Lösungen kann $f(c) = 1$ geschrieben werden), erhält man den Ausdruck, der die Endkonzentration des Sauerstoffs im gegebenen Medium bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck (P) angibt

$$C_{O_2}(c, t, P) = f(c) a/(bt - c)^{1/3} P_{O_2} \quad (4)$$

Die weitere Funktion $\delta = f(T, \mu)$ kann im gegebenen Intervall der Temperaturen (T) und Konzentrationen, ggf. der Viskosität (μ) mit einer bestimmten Näherung als konstant angenommen werden. Dann wird die kinetische Gleichung des Bleilösens in NaOH die Form

$$dn/S dt = k(c) a/(bt - c)^{1/3} P_{O_2} k_D \exp(-E/RT) \quad (5)$$

annehmen. Die Werte der Konstanten k werden aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit bei 20°C und dem Druck $P_{O_2} = 15 \text{ atm}$ berechnet. Ihr Wert beträgt $9,44 \cdot 10^8 (v) \text{ l. s. cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ wo das Symbol (v) das Ausmaß der Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) vorstellt.

Die Funktion (5) zeigt in 0,5M-NaOH bei einem Druck von 15 atm fast den gleichen Verlauf mit der Abhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Mit Rücksicht auf die beschränkte Gültigkeit des Henryschen Gesetzes und im gewissen Grad auch der Nernstschen Ausgangsbeziehung stimmt sie mit den übrigen Abhängigkeiten nur qualitativ überein. Eine quantitative Über-

einstimmung kann durch Berechnung der neuen Konstanten k aus den Bedingungen der gegebenen Reaktion berechnet werden, wodurch die Abweichungen von der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes und der Nernstschen Beziehung eliminiert werden.

LITERATUR

1. Roll K. H.: *Werkstoffe Korrosion I*, 207 (1950).
2. Burns R. M.: *Bell System Tech. J.* 15, 616 (1936).
3. Garrett A. B.: Zit. aus *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* Syst. Nr 47, *Blei*. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
4. Miadoková M., Tomková M.: diese Zeitschrift 37, 1794 (1972).
5. Sokolov V. A.: *Analýsa plynů* (Übersetzung aus dem Russischen), S. 22. Herausgegeben von SNTL, Prag 1963.
6. Hodgman C. D.: *Handbook of Chemistry and Physics*, S. 572. Chemical Rubber Publishing Co., Ohio 1958.

Übersetzt von K. Grundfest.