

KINETIK UND MECHANISMUS DES CADMIUMLÖSUNGSVERLAUFS IN NATRIUMHYDROXID

M. MIADOKOVÁ und E. MAJESKÁ

Institut für physikalische Chemie, Komenský-Universität 80 100 Bratislava

Eingegangen am 5. April 1974

Es wurde die Kinetik des Lösens von spektralreinem Cadmium in Natriumhydroxid in Sauerstoffatmosphäre experimentell untersucht. Wie sich zeigte, ist die Prozeßgeschwindigkeit bei der gegebenen Temperatur und Mischgeschwindigkeit gegenüber den OH^- -Ionen eine Größe erster Ordnung und gegenüber dem Sauerstoffdruck eine Größe einer halben Ordnung. Die Reaktion verläuft im kinetischen Bereich und der die Geschwindigkeit bestimmende Grad ist im Lösungsverlauf des Primärproduktes, des $\text{Cd}(\text{OH})_2$, unter Bildung eines $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ -Komplexes zu erblicken.

Die Problematik der Cadmiumverhaltensweise in starken Laugen wird in der Literatur überwiegend vom Gesichtspunkt der Elektrodenkinetik gelöst¹⁻³. Der chemische Lösungsprozeß des Cadmiums ist beispielsweise in den Arbeiten⁴⁻⁶ vom Gesichtspunkt seiner Kinetik in sauren Medien beschrieben. Hinsichtlich der kinetischen Verhaltensweise des angeführten Metalls in starken Laugen und im aus ihr hervorgehenden Mechanismus finden sich in der Literatur keinerlei systematisch verarbeitete Daten.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Erläuterung des Prozeßmechanismus die Kinetik des Cadmiumlösens in Natriumhydroxidlösungen in der Atmosphäre von reinem Sauerstoff und die Geschwindigkeit des bestimmenden Elementarschrittes der Lösungsreaktion untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die kinetischen Messungen wurden im Stahlautoklaven⁷ mit einem Volumen von 2 l Reaktionsmittel mit bekannter Konzentration bei einer mit einer Präzision von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ mittels eines Durchfluß-Ultrathermostaten regulierten Temperatur und in Sauerstoffatmosphäre bei einem konstanten, im Bereich von 2–8 atm sich ändernden Druck durchgeführt.

Als Versuchsmaterial diente ein spektralreines Cadmiumstäbchen (Johnson Matthey Chem. Ltd) mit einem Durchmesser von 7,46 mm. Es wurde mit Hilfe eines Polyäthylenröhrchens im Reaktionsapparat so befestigt, daß seine Fläche ($0,437\text{ cm}^2$) der Einwirkung des Reaktionsmittels ausgesetzt war. Die Entfernung über dem Mischapparat betrug ungefähr 1 cm. Der Schaufelrührer wies einen Durchmesser von 11 cm und eine konstante Rotationsgeschwindigkeit von 1390 Umdrehungen/min auf. Der Autoklav wurde vor der Messung mit reinem Sauerstoff durch-

gespült. Die Probeoberfläche wurde standardmäßig geglättet und mit konzentriertem Natriumhydroxid chemisch aktiviert.

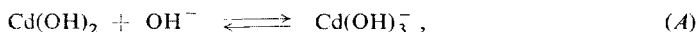
Die Menge des gelösten Cadmiums wurde in regelmäßigen Zeitabständen in der entnommenen Probe unter Verwendung des Zeiss-Apparats "Spekol" photometrisch beobachtet. Cadmium wurde in Form des Cadmiumdithizonats bestimmt⁸.

Bei den zur Herstellung der Lösungen verwendeten Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate. Die Ergebnisse stellen den arithmetischen Mittelwert dreier unabhängiger Messungen vor, wobei die prozentuelle Standardabweichung der Messung 6% nicht überstieg. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Menge des Cadmiums, das aus einer Fläche von 1 cm² gelöst wird, ausgedrückt.

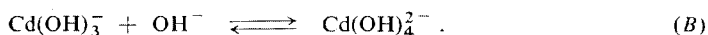
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zeitverlauf des Lösens. Das Lösen verläuft bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und Mischgeschwindigkeit und bei Verwendung einer solchen Menge von Hydroxidlösung, daß die Änderung seiner Konzentration im Verlauf der Reaktionsbeobachtung vernachlässigbar ist, wobei erwartungsgemäß ein stationärer Lösungszustand mit konstanter Geschwindigkeit erreicht wird. Auf Grund unserer Ergebnisse sinkt jedoch mit der Zeit die Geschwindigkeit. Da die Änderungen von seiten der Lösung im Verlauf der Reaktionsuntersuchung vernachlässigbar sind, kann die Geschwindigkeitsverminderung der Oberflächenveränderung der gelösten Probe zugeschrieben werden.

Der Lösungsverlauf des Cadmiums im Hydroxid führt offensichtlich zum Entstehen von Cadmiumhydroxid, das sich jedoch im Hydroxidmedium löst,



ggf. sich bei höheren Hydroxidkonzentrationen in eine weitere Gleichgewichtsstufe stabilisiert;



Die Cadmiumhydroxidlöslichkeit ist in 0,5M-NaOH minimal⁹.

Unter der Voraussetzung, daß die Menge des nichtlöslichen Cd(OH)₂ durch das Gleichgewicht (A) gegeben ist, muß erwogen werden, in welchem gegenseitigen Verhältnis die Geschwindigkeit des Cadmiumlösens unter Bildung von Cadmiumhydroxid und dessen Lösungsgeschwindigkeit, nämlich des Übergangs zum Komplex Cd(OH)⁻, stehen.

Die aus dem Zeitverlauf sich ergebende Geschwindigkeitsverminderung des beobachteten Vorgangs führt zur Vorstellung, daß der Prozeß des Cd(OH)₂-Lösens langsamer vor sich geht, als der Prozeß seiner Bildung; dies bedeutet, daß sich die Dicke der Cadmiumhydroxidschicht der an der Oberfläche gelösten Probe vergrößert und eine Geschwindigkeitsverminderung des Lösens zufolge der gebremsten Reaktantendiffusion nach sich zieht.

Einfluß der Natriumhydroxidkonzentration. Die entsprechende Geschwindigkeit wurde bei der Grundtemperatur von 25°C , unter konstanter Rührgeschwindigkeit bei vier Sauerstoffdrücken im Bereich von 2–8 atm gemessen (Abb. 1). Auf Grund der angeführten Abhängigkeit steigt die Lösungsgeschwindigkeit im gesamten Konzentrationsbereich von 0,5 bis 7M-NaOH, wobei die Größe des Effektes gleichzeitig vom Sauerstoffdruck abhängig ist.

Wie aus der Analyse der die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Konzentration beim gewählten Druck ausdrückenden Kurve hervorgeht, ist die Geschwindigkeitsänderung bei höheren Konzentrationen kleiner. Mit Rücksicht auf die markante Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck muß die Tatsache in Betracht gezogen werden, daß in verschiedenen konzentrierten Lösungen bei beständigem Sauerstoffdruck über der Flüssigkeit eine gleiche, für den Lösungsprozeß entscheidende Menge des gelösten Gases nicht sichergestellt werden kann. Es muß daher die gemessene Abhängigkeit durch Umrechnung auf die beständige Konzentration des gelösten Sauerstoffs korrigiert werden. Auf Grund der Angaben¹⁰ hinsichtlich der Sauerstofflöslichkeit bei 25°C für verschieden konzentrierte NaOH-Lösungen sind einige Werte der Lösungsgeschwindigkeit für die bei 2 atm gemessene Konzentrationsabhängigkeit korrigiert (Abb. 2).

Für höhere Konzentrationen sind die Angaben hinsichtlich der Sauerstofflöslichkeit nicht tabellarisiert. Im Bereich niedrigerer Konzentrationen unterscheidet

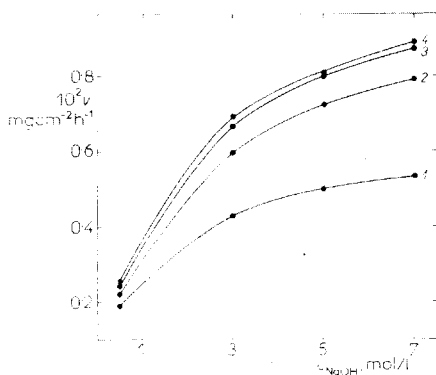


ABB. 1

Einfluß der Natriumhydroxidkonzentration auf die Geschwindigkeit des Cadmiumlösungsvorgangs bei verschiedenen Drücken (25°C)

1 2 atm, 2 4 atm, 3 6 atm, 4 8 atm.

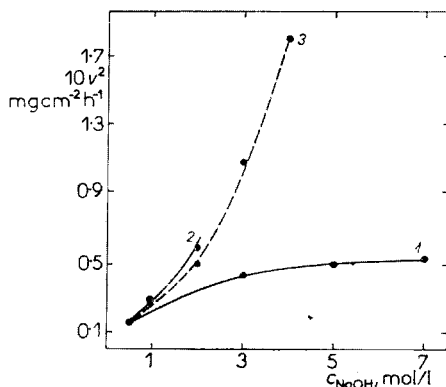


ABB. 2

Korrigierte Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Cadmiums in Natriumhydroxid ($P_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$)

1 Gemessener Verlauf, 2 korrigierte Abhängigkeit für O_2 , 3 korrigierte Abhängigkeit für H_2 .

sich der Verlauf der Sauerstoff- und Wasserstofflöslichkeit nicht, wir verzeichneten daher zwecks Darstellung eines vollkommeneren Bildes (ohne Verwendung für die Interpretierung der Ergebnisse) die korrigierte Abhängigkeit von den tabellarisierten Angaben für die Wasserstofflöslichkeit in verschiedenen konzentrierter Natriumhydroxidlösung.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, wird durch Verminderung der Sauerstofflöslichkeit die Konzentrationsabhängigkeit quantitativ geändert und sie entspricht bei beständiger Menge des gelösten Sauerstoffs der Kurve, die in den Koordinaten $\log v$ vs $\log c$ linearisiert werden kann, wodurch gleichzeitig die Reaktionsordnung mit Bezug auf die OH^- -Konzentration als Richtungskoeffizient der angeführten geradlinigen Abhängigkeit bestimmt werden kann; diese ist gleich 1,1 und damit kann die Reaktion als eine Reaktion erster Ordnung gegenüber der OH^- -Ionenkonzentration bei konstanten Mengen des gelösten Sauerstoffs angesehen werden.

Einfluß des Sauerstoffdrucks. Aus dem Vorhergegangenen ist die Aktivierungseinwirkung des gelösten Sauerstoffs auf den untersuchten Prozeß offensichtlich und es muß also gleichzeitig das quantitative Maß dieser Wirksamkeit, bzw. die Reaktionsordnung des Lösungsvorgangs mit Bezug auf den gelösten Sauerstoff bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden die Lösungsgeschwindigkeiten bei der Grundtemperatur und vier Natriumhydroxidkonzentrationen in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck gemessen. Da die OH^- -Ionenkonzentration sowie die Temperatur im Verlauf einer Messung konstant blieben, können mit Rücksicht auf das Henrysche Gesetz die gewonnenen Daten als Ausdruck der Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs angesehen werden.

TABELLE I

Werte der Aktivierungsenergie des Cadmiumlösungsverlaufs in Natriumhydroxid

c_{NaOH} mol/l	E, kcal/mol	
	nichtkorrigiert	korrigiert
$P_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm}$		
0,5	7,8	10,4
5,0	9,9	12,5
$P_{\text{O}_2} = 6 \text{ atm}$		
0,5	6,9	9,7
5,0	7,3	—
7,0	—	15,2

Wie aus den gewonnenen Druckabhängigkeiten hervorgeht, vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung des Sauerstoffdrucks und damit parabolisch mit seiner Konzentration in der Lösung und nähert sich beim Druck von 5 atm einem bestimmten Grenzwert. Im Bereich von 5–8 atm zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit Bezug auf die Sauerstoffkonzentration die nullte Ordnung. Im Bereich niedrigerer Drücke ($P_{O_2} < 5$ atm) zeigt die Abhängigkeit in den Koordinaten v^2 vs P_{O_2} linearen Charakter und es kann also die Reaktionsordnung mit Bezug den Sauerstoffdruck als halbe Ordnung ($n = 0,5$) angesehen werden.

Einfluß der Temperatur. Neben der Lösungsabhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit dient als weiteres Kriterium für die Beurteilung des Mechanismus der Reaktionsführung die durch die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie ausgedrückte Temperaturabhängigkeit. Der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei den Konzentrationen von 0,5M- und 5M-NaOH bei Drücken von 2–6 atm in Intervallen von 15–45°C untersucht. Die gemessenen Abhängigkeiten zeigen in Übereinstimmung mit dem Arrhenius-Gesetz ein exponentielles Geschwindigkeitsanwachsen und es wurden aus ihnen die Aktivierungsenergien graphisch ausgewertet (Tab. I).

Da sich die Löslichkeit der Gase mit der Temperatur ändert, konnte im Verlauf dieser Messungen die Sauerstoffkonzentration nicht als konstant und damit die gewonnene Aktivierungsenergie nicht als maßgebend für die Beurteilung des Führungsvorgangs beim Lösen angesehen werden. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wurde auf Grund der tabellarischen Angaben¹⁰ über die Menge des gelösten Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen die gemessene Abhängigkeit korrigiert. Als Beispiel sind in Abb. 3 die gemessenen und mit Bezug auf die beständige Menge des gelösten Sauerstoffs in der Lösung verglichenen Abhängigkeiten angeführt. Auf Grund dessen

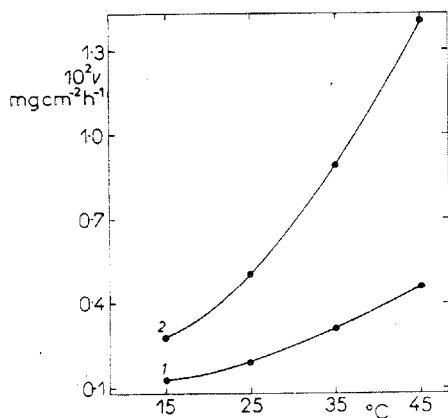


ABB. 3
Einfluß der Temperatur auf die Lösungs-
geschwindigkeit des Cadmiums in Natrium-
hydroxid beim Sauerstoffdruck von 2 atm
1 0,5M, 2 5M-NaOH.

sind die korrigierten Werte der Aktivierungsenergie ebenfalls in Tabelle I angeführt. Es handelt sich allgemein um 10 kcal/mol übersteigende Werte. Diese Tatsache schließt den Transport als Führungsgang aus und weist darauf hin, daß der Lösungsvorgang im kinetischen Bereich verläuft.

Aus den experimentell überprüften Abhängigkeiten kann die Geschwindigkeit des Cadmiumlösens bei der gegebenen Temperatur und Mischgeschwindigkeit als Funktion der Hydroxylionenkonzentration angesehen werden und hängt beim unter 5 atm wirkenden Druck von der Sauerstoffkonzentration ab, die in der gegebenen Lösung bei einer sich nicht ändernden Temperatur dem über der Flüssigkeit wirkenden Sauerstoffdruck proportional ist.

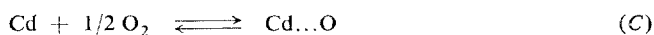
Da bei niedrigeren Konzentrationen ($c < 2M$) die experimentell gewonnene Reaktionsordnung mit Bezug auf c_{OH^-} den Wert eins und mit Bezug auf den Sauerstoffdruck den Wert ein halb aufweist, kann die kinetische Gleichung in der Form

$$v = k \cdot c_{OH^-} \cdot P_{O_2}^{0,5} \quad (I)$$

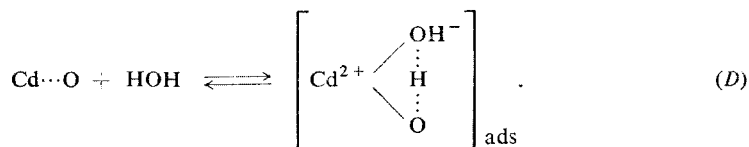
geschrieben werden, wo k die Geschwindigkeitskonstante bezeichnet.

Wie des weiteren aus der Temperaturabhängigkeit, bzw. aus dem Wert der Aktivierungsenergie hervorgeht, verläuft die Reaktion im kinetischen Bereich, womit angedeutet wird, daß einer der Phasenreaktionsschritte die führende Rolle einnimmt.

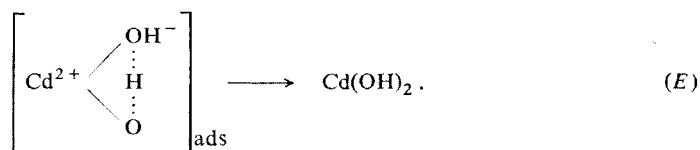
Als erster Schritt kann die Chemosorption des Sauerstoffs an der Oberfläche der gelösten Phase und die Bildung einer Oxidschicht angesehen werden;



Im weiteren Schritt erfolgt eine orientierte Adsorption des Wassermoleküls und Bildung eines Adsorptionskomplexes gemäß



Im dritten Schritt zeigt sich Desorption des Komplexes, verbunden mit der Bildung von Cadmiumhydroxid



Cadmiumhydroxid löst sich jedoch teilweise im alkalischen Medium und geht in den Komplex $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ (A) über. Wie aus dem bezeichneten Mechanismus hervorgeht, entspricht der Lösungsvorgang der stöchiometrischen Gleichung



Einer der angeführten Schritte ist am langsamsten und damit führend. Wie allgemein bekannt ist, verläuft die Sauerstoffadsorption und Bildung der Oxidschicht schnell. Die Bildung des Adsorptionskomplexes, bzw. die Bildung des Primärproduktes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ könnte als führender Vorgang angesehen werden, die Geschwindigkeitsverminderung im Verlauf des untersuchten Zeitabschnitts deutet jedoch darauf hin, daß sich Cadmiumhydroxid schneller bildet (Vergrößerung der Schichtdicke), als es sich löst. Das heißt, daß der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Übergang des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, also der elementare Schritt (A), bestehen bleibt. Unter dieser Voraussetzung ist die Geschwindigkeit durch die Cadmiumhydroxid- und OH^- -Ionenkonzentration bestimmt und die kinetische Gleichung kann in der Form

$$v = k' c_{\text{Cd}(\text{OH})_2} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

geschrieben werden.

Im Hinblick auf die Gleichgewichte (C) und (D) kann die Konzentration der Komponenten in Gleichung (2) ausgedrückt werden, womit die kinetische Gleichung in die Form

$$v = k'' \cdot K_C \cdot K_D \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3)$$

übergeht, und zwar in Übereinstimmung mit der kinetischen Experimentalgleichung (1), wobei K_C und K_D Gleichgewichtskonstanten bezeichnen und das Produkt $k'' \cdot K_C \cdot K_D$ die Geschwindigkeitskonstante der Gleichung (1) vorstellt.

LITERATUR

1. Evova L. A., Fortunatov A. V.: *Ž. Fiz. Chim.* 8, 1708 (1963).
2. Devanathyn M. A. V., Lakshmanan S.: *Electrochim. Acta* 13, 667 (1968).
3. Reddy A. K. N., Devanatha M. A. V., Bockris K. O. M.: *J. Electroanal. Chem.* 6, 61 (1963).
4. Durdin Ja., Nikolajeva S. A., *Vestnik Leningr. Univ.* No 5, 163 (1955).
5. Šatalov A. Ja.: *Ž. Prikl. Chim.* 28, 945 (1955).
6. Ionescu A., Cheghescu A.: *Studii si Cercet. de Fisika Acad. RPR* 13, 265 (1962).
7. Miadoková M., Tomková M.: diese Zeitschrift 37, 1794 (1972).
8. Lange B.: *Kolorimetrische Analyse* S. 194. Verlag Chemie, Weinheim 1956.
9. Ryan D. E., Dean J. R., Cassidy R. M.: *Can. J. Chem.* 43, 499 (1965).
10. *Spravočnik Chimika* II S. 319, 320. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow 1964.

Übersetzt von K. Grundfest.