

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

M. MIADOKOVÁ und P. SUŠINKA

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

Eingegangen am 17. Februar 1976

Es wurde das kinetische Verhalten von spektralreinem Kupfer in Natriumhydroxid in Sauerstoffatmosphäre, sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der entstehenden Schicht untersucht. Auf Grund der gewonnenen Angaben wurde der mögliche Reaktionsmechanismus diskutiert; er führt zu einer kinetischen Gleichung, die mit der experimentell gewonnenen Beziehung in Übereinstimmung steht.

Die Korrosionsproblematik ist, namentlich hinsichtlich der Einstellung zum Mechanismus sowie zum Sauerstoffanteil am Lösungsprozeß, nicht gelöst, und zwar trotz der Tatsache, daß sich viele Autoren, beispielsweise¹⁻⁴, vor mehreren Jahrzehnten der erwähnten Problematik widmeten. In der Jetztzeit beschäftigten sich systematisch mit dem Verhalten von Buntmetallen im alkalischen Medium Autoren⁵⁻⁷, die zum Teil auch die Lösungskinetik des Kupfers in Natriumhydroxid bearbeiteten. Unter anderem sprachen sie auch die Ansicht aus, daß die Oxydation des Kupfers zu Kupfer(II)-oxid über die Zwischenstufe Kupfer(I)-oxid verläuft.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit besteht in der Feststellung der grundsätzlichen kinetischen Parameter für das Verhalten von spektralreinem Kupfer in Natriumhydroxidlösungen bei Gegenwart von Sauerstoff und in der Andeutung des im untersuchten Prozeß herrschenden Mechanismus.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuchsergebnisse wurden durch Beobachtung des Zeitverlaufs der gelösten Kupfermenge gewonnen, wobei die Reaktion im mit Temperierung versehenen Stahlautoklaven und in Sauerstoffatmosphäre vor sich ging⁸. Das Reaktionsregime wurde im Rahmen nachfolgender Parameter gewählt: Sauerstoffdruck 0,1–0,7 MPa, Temperatur $25-55 \pm 0,5^\circ\text{C}$, Mischgeschwindigkeit 1390 Umdr./min, Natriumhydroxidkonzentration 0,1–7,0M.

Als Versuchsmaterial gelangte spektralreines Kupfer (Johnson Mattney Chem. Ltd. London) in Stäbchenform mit einem Radius von 0,35 cm zur Anwendung. Der chemischen Einwirkung war eine senkrecht zur Achse des Stäbchens gestellte Fläche ausgesetzt und ihre Größe betrug 38,5 mm². Die übrigen Teile der Probe waren mit Dentacryl gegossen. Die aktive Fläche wurde vor der Messung mechanisch geglättet, in Aceton entfettet und schließlich in 3M-NaOH chemisch aktiviert. Nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser wurde die so präparierte Probe mittels

eines Polyäthylenröhrchens an einen Stahlhalter befestigt und in den Reaktor eingelegt, daß sie sich 0,5–1 cm über dem Rahmen befand.

Die gelöste Kupfermenge wurde mittels des Zeiss-Apparates „Specol MK“ bei der Wellenlänge 435 nm (1 cm-Küvette) kolorimetrisch bestimmt, wozu die Carbatat-Methode herangezogen wurde. Der Diäthylthiocarbaminatkomplex wurde in Chloroform extrahiert. Chloroform wurde auch als Vergleichslösung verwendet. Es kamen analysenreine Chemikalien zur Anwendung; die Natriumhydroxidlösungen wurden aus in destilliertem Wasser gesättigtem Natriumhydroxid hergestellt. Die Ergebnisse stellen den arithmetischen Mittelwert dreier Messungen vor. Der mittlere prozentuelle Fehler bewegt sich zwischen 5 und 10%. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in mg des gelösten Kupfers aus der Einheitsfläche in der Stunde ($v = \text{mg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Std}^{-1}$) ausgedrückt.

Die Morphologie der Oberfläche wurde mittels eines Polarisationsmikroskops überprüft, mit dessen Hilfe auch die Mikrobilder der Oberfläche hergestellt wurden. Das geometrische Oberflächenrelief und die Bilder der chemischen Zusammensetzung wurden mittels der Methode der Röntgen-Punktmikroanalyse mit Hilfe des Elektronenmikroanalysators „YXA-SA“ (Fe. JEOL) gewonnen.

Die qualitative Zusammensetzung des festen Reaktionsprodukts an der Oberfläche wurde mittels der Debye-Scherrerschen Methode diffraktometrisch bestimmt. Mit Rücksicht auf die entstehende sehr dünne Schicht (ca. 10 nm) konnte die diffraktometrische Analyse nur in einigen Fällen durchgeführt werden. Die Messungen wurden mittels des Vertikal-Goniometers „PW 1050“ (Fa. Phillips) mit einer Spannung von 35 kV und einer Stromstärke von 20 mA vorgenommen. Es gelangte die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung zur Anwendung, die Weite der Diffraktionswinkel wurde von 10 bis 50° gemessen. Die Geschwindigkeit der Goniometerverschiebung betrug 2°/min. Als Grundlage der Produktidentifizierung wurde der Vergleich der berechneten Netzebenenabstände d_{hkl} aus der Braggsehen Bedingung mit tabellarisierten Werten genommen.

Quantitativ wurden die festen Reaktionsprodukte folgendermaßen bestimmt: Zweiwertiges Kupfer wurde bei 80°C in 30%igem Glycerin in Stickstoffatmosphäre und einwertiges Kupfer bei Raumtemperatur in 10%igem NH_4Cl in der gleichen Atmosphäre gelöst. In der Lösung wurde das Kupfer mittels der früher beschriebenen Carbatat-Methode kolorimetrisch bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zeitverlauf des Lösens von Kupfer in Natriumhydroxid

Zur Beurteilung der an der Phasengrenze verlaufenden Vorgänge hat die Prüfung des Zeitverlaufs der Reaktion, der häufig die Änderung des Prozeßmechanismus indiziert, besondere Bedeutung. Als das Lösen qualitativ und quantitativ beeinflussende Faktoren wurden untersucht: Die Konzentration des aggressiven Reagens, die Konzentration des in ihm gelösten Sauerstoffs, die durch den Gasdruck über der flüssigen Phase ausgedrückt wird, und die Temperatur. Je nach der Wahl der angeführten Parameter können folgende Typen von beim Zeitverlauf der Kupferreaktion in NaOH gebildeten Kurven (Abb. 1) unterschieden werden:

a) Bei der niedrigsten, von uns benützten Temperatur von 25°C, bei niedriger NaOH-Konzentration (0,5M) und beim niedrigeren Bereich des Sauerstoffdrucks (bis 0,1 MPa) wird im Verlauf der ersten vier Stunden Absinken der Lösungs-

geschwindigkeit und nach dieser Zeit ein im Gleichgewicht befindlicher Zustand mit konstantem Geschwindigkeitswert (Abb. 1, Kurve 1) beobachtet.

b) Bei höheren Temperaturen, bzw. konzentrierteren NaOH-Lösungen ($c > 0,5M$) oder bei höheren Sauerstoffdrücken zeigt die Abhängigkeit der gelösten Kupfermenge von der Zeit eine Gerade oder das Metall löst sich mit konstanter Geschwindigkeit praktisch von Beginn der Reaktionsuntersuchung (Abb. 1, Kurve 2–4) an.

Der erste Fall zeigt an, daß sich an der Oberfläche eine Schicht bildet, wodurch angedeutet wird, daß die Oxydationsgeschwindigkeit größer ist als die Lösungsgeschwindigkeit der Schicht. Mit der sich vergrößernden Schichtdicke erfolgt Verlangsamung der Reaktantendiffusion und die Oxydationsgeschwindigkeit gleicht der Lösungsgeschwindigkeit. In diesem Stadium wird das Lösen des Kupfers von der Geschwindigkeit des Schichtlösens gelenkt.

Einfluß von Natriumcarbonat und Kupfer(II)-ionen

Analysenreines Natriumhydroxid enthält maximal 1,5% Na_2CO_3 , also in einem Liter 1M-NaOH ist ungefähr $10^{-2}M-Na_2CO_3$ gelöst. Zur Bestimmung des Natriumcarbonateinflusses wird die Geschwindigkeit in einer frisch hergestellten, von Carbonat befreiten Natriumhydroxidlösung und dieselbe Geschwindigkeit unter Zugabe von $10^{-2}M-10^{-3}M-Na_2CO_3$ gemessen. Durch Zugabe von Carbonat in Mengen von $10^{-3}M$ wird die Geschwindigkeit um 10% verringert, die Zugabe in Mengen von $10^{-2}M$ ruft eine Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit bis um 30% hervor, die deutlich außerhalb des Experimentalfehlers liegt. Es ergibt sich demnach die Notwendigkeit, die Hydroxidlösungen ohne Carbonat herzustellen und für die minimale Berührung mit Luftkohlendioxid zu sorgen.

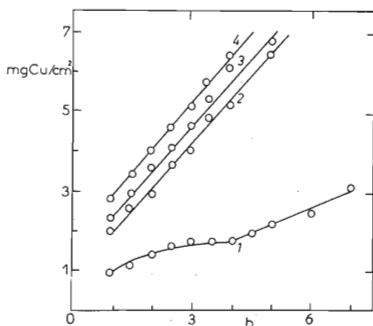


ABB. 1

Zeitablauf des Lösens von Kupfer in Natriumhydroxid

1 0,5M-NaOH, 25°C, $101,3 \cdot 10^3$ Pa, 2 1,5M-NaOH 45%, $101,3 \cdot 10^3$ Pa, 3 3,0M-NaOH, 25°C, $101,3 \cdot 10^3$ Pa, 4 1,5M-NaOH, 25°C, $506,6 \cdot 10^3$ Pa.

Zur Feststellung, bis zu welchem Maß die entstehenden Produkte die Reaktion beeinflussen, wird der Zeitverlauf beim Lösen des Kupfers in NaOH nach Zusatz mehrerer CuSO_4 -Mengen gemessen. Nicht in einem einzigen Fall wurde die Änderung der Lösungsgeschwindigkeit beobachtet.

Einfluß der Natriumhydroxidkonzentration

Die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers von der Hydroxidkonzentration wurde im Bereich von 0,1–7,0M-NaOH bei der Temperatur von 25°C und einem Sauerstoffdruck von 101325 Pa (Abb. 2, Kurve 1) untersucht. Zwecks Ausscheidung des Einflusses der Änderung der Sauerstofflöslichkeit in verschiedenen konzentrierten Lösungen, wurde die Korrektur an seiner Löslichkeit auf Grund der tabellarisierten Abgaben⁹ durchgeführt. Die korrigierte Abhängigkeit ist in Abb. 2, Kurve 2 angegeben. Auf ihrer Grundlage wurde die Ordnung gegenüber OH^- gleich eins bestimmt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, zeigt die Konzentrationsabhängigkeit ein Maximum der Lösungsgeschwindigkeit. In der vorliegenden Arbeit wird der steigende Kurventeil bis zur Konzentration von 3M quantitativ verarbeitet.

Einfluß des Sauerstoffdrucks und der Temperatur

Der Druckeinfluß wurde bei 25°C im Bereich von 0,1–0,7 MPa in 1,5M–4M-NaOH (Abb. 3) untersucht. Wie aus den Kurven 1 und 2a in der Abbildung ersichtlich ist, wird der Lösungsvorgang deutlich vom Sauerstoff beeinflusst. Wie aus der parabolischen Abhängigkeit hervorgeht, ist die Ordnung gegenüber Sauerstoff gleich 1/2. Die Lösungsgeschwindigkeit in 4M-NaOH ist vom Sauerstoffdruck nur in den ersten vier Stunden (Abb. 3, Kurve 2a) abhängig, nach dieser Zeit hat der Sauerstoff keinen meßbaren Einfluß (Abb. 3, Kurve 2b).

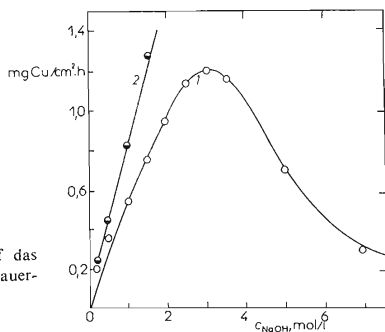


ABB. 2

Einfluß der NaOH-Konzentration auf das Lösen von Kupfer bei 25°C und beim Sauerstoffdruck $101,3 \cdot 10^3$ Pa

1 Gewogen, 2 korrigiert.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion wird im Bereich von 25–55°C bei zwei verschiedenen Natriumhydroxidkonzentrationen und zwei verschiedenen Werten des Sauerstoffdruckes gemessen. Zwecks Eliminierung der Änderung der Sauerstofflöslichkeit mit der Temperatur wird die Geschwindigkeit des Lösens beim Druck von 101325 Pa korrigiert. Wie aus der linearisierten Temperaturabhängigkeit in Abbildung 4 hervorgeht, richtet sich die Reaktion nach dem Arrhenius-Gesetz, wobei im Rahmen des untersuchten Temperaturintervalls Änderung des Lenkungsmechanismus erfolgt. Die Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie, die graphisch sowohl aus den gemessenen als auch aus den korrigierten Abhängigkeiten ausgewertet wurden, sind in Tabelle I angeführt.

Einfluß von Halogeniden

Halogenide beeinflussen sehr häufig den Verlauf von heterogenen Reaktionen. Im vorliegenden Fall wurde von uns der Einfluß von NaF, NaCl und NaBr in 1,5M-NaOH bei 25°C und einem Sauerstoffdruck von 101325 Pa untersucht. Die Salzkonzentration betrug 0,1 mol/l. Beim Chlorid wurde auch die Konzentrationsabhängigkeit in Grenzen von 0,1–1M-NaCl gemessen. Auch nicht in einem einzigen Fall zeigte sich ein Einfluß der zugebenen Salze und die Geschwindigkeit änderte sich höchstens im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Physikalisch-chemische Oberflächenstruktur und Analyse der Produkte

Die Struktur und Zusammensetzung der Kupferoberfläche bei der untersuchten Reaktion wurde optisch, diffraktometrisch und mittels der klassischen chemischen Analyse untersucht. Im untersuchten System können als Produkte Cu_2O , CuO

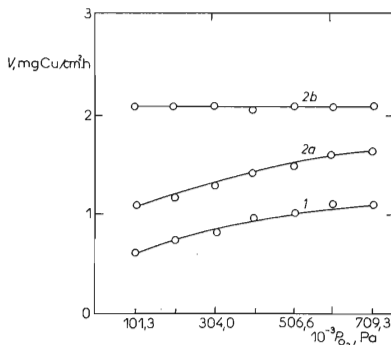


ABB. 3

Einfluß des Sauerstoffdrucks auf das Lösen des Kupfers in NaOH bei 25°C

1 1,5M-NaOH, 2a 4,0M-NaOH (die ersten 4 Stunden), 2b 4,0M-NaOH (nach 4 Stunden).

und $\text{Cu}(\text{OH})_2$, die sich direkt an der Schichtoberfläche finden können, vorausgesetzt werden. Der Einfluß der Produkte auf die Kinetik wird sich daher nicht als vernachlässigbar erweisen und es ist äußerst zweckmäßig, ihn bei der Gesamtbewertung des Prozesses in Betracht zu ziehen.

Die Oberfläche der untersuchten Probe ändert sich bezüglich der Farbe mit der Zeit und in Abhängigkeit von den Bedingungen. Die braune Oberfläche verschiedener Schattierungen (Cu_2O , CuO), die bei niedrigen Hydroxidkonzentrationen entstanden, ging bei 2 bis 3M-NaOH in Dunkelbraun über. In über 3M liegenden Lösungskonzentrationen zeigten sich an der Oberfläche schwarze Flecke (CuO). Diese erschienen auch in weniger konzentrierten Lösungen ($c < 3\text{M}$), wenn die Reaktion bei höherem Sauerstoffdruck, bzw. bei höherer Temperatur verlief. Mit der Zeit änderten sich die schwarzen Flecke in schmutzigrüne (Cu_2O , CoO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) und diese bedeckten in 4M-NaOH die gesamte Oberfläche. Die qualitative diffraktometrisch durchgeführte Analyse bestätigt die Gegenwart der vorausgesetzten Kupferoxide in der Schicht.

Bei der quantitativen Bestimmung der festen Reaktionsprodukte wurde bei höherer Hydroxid- und Sauerstoffkonzentration und höherer Temperatur allgemein eine Erhöhung des Gehaltes an zweiwertigem Kupfer an der Oberfläche beobachtet.

Das geometrische Relief wurde aus den Oberflächenbildern der Proben nach der Reaktion bewertet, die bei dreihundert- bis sechshundertfacher Bewertung hergestellt wurden und mit der visuellen Beobachtung und chemischen Identifizierung in Übereinstimmung standen.

Reaktionsmechanismus

Zur Beurteilung des im Konzentrationsbereich untersuchten Mechanismus, in dessen Rahmen die Lösungsgeschwindigkeit steigt, wurden von uns die durch Versuche belegten Tatsachen, namentlich der zeitliche Reaktionsverlauf, das Entstehen der Schicht der Produkte und deren Eigenschaften in Betracht gezogen.

Auf der Kurve des Zeitverlaufs (Abb. 1, Kurve 1) wird interessanterweise die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit nach einer bestimmten Zeit festgestellt, die

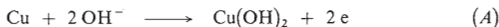
TABELLE I

Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie

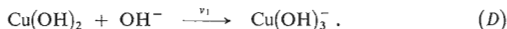
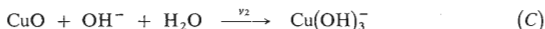
P_{O_2} (Pa)	101,3 · 10 ³		304,0 · 10 ³	
c_{NaOH} , mol l ⁻¹	1,5	4	1,5	
E kcal, mol ⁻¹	14,0	5,0	1,4	16,8
$E_{\text{kor.}}$, kcal mol ⁻¹	15,9	7,0	—	—

auch von den Autoren der Arbeit⁷ beobachtet und mit der Interaktion der gelösten Produkte mit der Kupferoberfläche erklärt wurde. Die beobachtete Erhöhung ist vom Druck, der Temperatur, sowie von der NaOH-Konzentration abhängig und in Abhängigkeit von diesen Faktoren ändert sich in charakteristischer Weise auch die Oberfläche. Die angeführte Erscheinung kann mit der nachfolgenden autokatalytischen Reaktion oder mit der Existenz paralleler Reaktionen erklärt werden. Auf Grund der Tatsache, daß die zugegebenen Cu^{2+} -Ionen die Geschwindigkeit des Lösens nicht beeinflussen, kann geschlossen werden, daß die autokatalytische Reaktion wenig wahrscheinlich ist. Es führt im Gegenteil der markante Einfluß der Sauerstoffkonzentration (mit Erhöhung des Sauerstoffdrucks wird die zum Erreichen der konstanten Geschwindigkeit erforderliche Zeit verkürzt) zur Alternative des Entstehens von Parallelreaktionen und der Zeitverlauf kann folgendermaßen erklärt werden:

Die Phasentrennungsfläche enthält verschiedene Komponenten und es kann wohl vorausgesetzt werden, daß sich an der Oberfläche eine Konkurrenzadsorption abspielt, bei der an einen Oberflächenteil Sauerstoff adsorbiert und die Reaktion sichergestellt wird, durch die Oxid entsteht, an einen weiteren Oberflächenteil werden OH^- -Ionen adsorbiert, durch die eine Parallelreaktion ermöglicht wird.



Beide Verbindungen, CuO und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sind in Hydroxid gelöst:



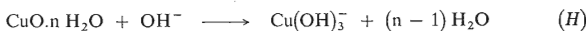
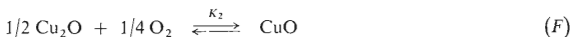
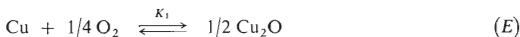
Die Reaktion (A) verläuft auf immer kleiner werdender Fläche und demnach sinkt auch die gemessene Lösungsgeschwindigkeit bis zur Einstellung des Zustandes I, dem der konstante, vom Reaktionsregime abhängige Geschwindigkeitswert entspricht. Der Geschwindigkeitsanteil der Reaktionen (C) an der Gesamtlösungsgeschwindigkeit ($v = v_1 + v_2$) erhöht sich im Gegenteil mit sich vergrößernder Oberfläche der Kupferbedeckung mit Oxid bis zur Einstellung des Zustands II. Der Zustand I und II wird im allgemeinen in dieser bestimmten Zeit nicht erreicht. Falls der Zustand I zuerst erreicht wird, wird am Zeitverlauf eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit beobachtet.

Wie aus der bestimmten Reaktionsordnung gegenüber OH^- und dem Sauerstoffdruck (1 und 0,5) hervorgeht, hat die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung

die Form

$$v = k \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (I)$$

Wie aus der Temperaturabhängigkeit (Abb. 4) ersichtlich ist, ist das Lösen mit einer Änderung der Lenkungskontrolle verbunden. Während bei niedrigeren Temperaturen und einem Sauerstoffdruck gleich 0,1 MPa der Leitvorgang in irgendeinem der elementaren Reaktionsschritte in der Trennfläche besteht, beschleunigt sich der chemische Prozeß bei höheren Temperaturen und kann zwischen die Reaktionen mit gemischter Lenkungskontrolle eingereiht werden. Im ersten Fall können die Prozesse an der Oberfläche des gelösten Metalls folgendermaßen ausgedrückt werden:



Die die Stufe bestimmende Geschwindigkeit kann mittels nachfolgender Erwägungen ermittelt werden. Wäre die Reaktion (E) die langsamste Reaktionsstufe, würde sich an der Oberfläche keine Produktschicht bilden; beim Schritt (F) wäre CuO nicht zugegen. Beide Oxide wurden jedoch nachgewiesen, woraus sich ergibt,

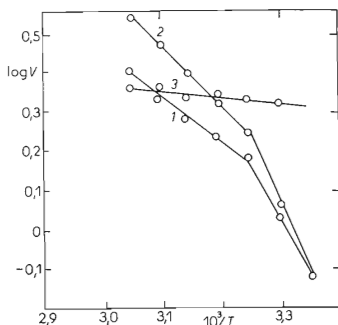


ABB. 4

Temperaturabhängigkeit des Lösen von Kupfer

- 1 1,5M-NaOH, 101,3 · 10³ Pa (gemessen),
 2 1,5M-NaOH, 101,3 · 10³ Pa (korrigiert),
 3 4,0M-NaOH 101,3 · 10³ Pa (gemessen).

daß die langsamste und damit die Geschwindigkeit bestimmende Stufe in der Reaktion (H) zu erblicken ist. Die Geschwindigkeit kann also mit

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

ausgedrückt werden. Wird c_{CuO} aus den Gleichgewichten (E)–(G) ausgedrückt, erhält man:

$$v = k \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (3)$$

($k = k' \cdot K_1 K_2 K_3$), also in Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Beziehung (I).

Wie aus den angedeuteten Stufen gleichzeitig hervorgeht, kann der Sauerstoff im Lösungsprozeß entweder dadurch einwirken, daß er sich an der Oberfläche chemisorbiert, wodurch Entstehen von Oxiden erfolgt (E), (F) oder daß er als Depolarisator wirkt.

LITERATUR

1. Bauer O., Vollenbruck O., Šikorr G.: Mitt. Materialprüfung, Sonderheft No. 19, 3 (1932); Zit. nach *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-No 60, Cu, S. 1242, GMBH (1953).
2. Perry A. S.: Ind. Eng. Chem. 29, 677 (1937).
3. Pourbaix J. N.: *Metaux Corros.* 13, 189 (1938); Zit. nach *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-No 60, S. 1242, GMBH (1953).
4. Chaplet A.: *Cuivre Laiton* 12, 277 (1939); Zit. nach *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, System-No 60, S. 1242, GMBH (1953).
5. Shishakov N. A.: Zh. Phys. Khim. 26, 106 (1952).
6. Dobrovolskaya V. P., Ugorec N. A., Baranik P. V.: Khim. Prom. (Moscow) 42, 392 (1966).
7. Semina O. I., Ugorec M. Z., Buketov E. A.: Trudy Khim. Met. Inst. Akad. Nauk KazSSR 3, 18 (1967).
8. Miadoková M., Tomková M.: diese Zeitschrift 37, 1974 (1972).
9. *Spravochnik Khimii*, Tom III, S. 318, Izd. Khimii, Moskau 1964.

Übersetzt von K. Grundfest.