

Kinetik der Entstehung des Zinktartrats

Von

Václav Frei und Josef Loub

Aus dem Institut für Anorganische Chemie an der Karlsuniversität in Prag

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Aus potentiometrischen Daten wurde die Konstante der Entstehungsgeschwindigkeit des Zinktartrates bei 18° berechnet. Ihr durchschnittlicher Wert beträgt $1,3 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ und der Wert der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante beläuft sich im Durchschnitt auf $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zinktartrat scheidet sich bekanntlich aus Lösungen, die Tartrat- und Zinkionen enthalten, langsam aus. *Pickering*¹ erklärt diese Erscheinung aus der vorübergehenden Bildung einer löslicheren Modifikation. Auch die Autoren dieser Arbeit beobachteten beim Studium der Lösungen² und bei den Präparationen³, daß Zinktartrat bei seinem Entstehen mehrfach übersättigte Lösungen liefert, deren Stabilität in einem umgekehrten Verhältnis zum Übersättigungsmaß steht. Die potentiometrische und pH-metrische Untersuchung der Lösungen zeigte, daß die Konzentration des entstehenden, nicht dissoziierten Zinktartrats zeitweilig sogar vierzigmal größer sein kann als seine Löslichkeit (die $4,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ beträgt); in diesen Lösungen tritt freilich innerhalb weniger Minuten durch das Zinktartrat Trübung ein².

Das langsame Auscheiden des Zinktartrats ist also offenbar nicht durch seine langsame Bildung verursacht. Trotzdem ging aber aus der Änderung einiger Eigenschaften (Potential der Zinkelektrode, optische Aktivität, Leitfähigkeit) frisch zubereiteter Lösungen von Zinksalzen und Alkalitartraten hervor, daß die Entstehung des Zinktartrats nicht augenblicklich abgeschlossen ist.

¹ S. U. *Pickering*, J. Chem. Soc. [London] **109**, 240 (1916).

² V. *Frei* und J. *Loub*, Coll. Czechosl. Chem. Comm., im Druck.

³ J. *Loub* und V. *Frei*, Chem. Zvesti **16**, 802 (1962)

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Es kamen die gleichen Chemikalien und Einrichtungen für die Potentiometrie mit einer Zinkelektrode, für die pH-Metrie mit einer Wasserstoffelektrode und für die polarimetrischen Messungen zur Anwendung wie in der vorhergehenden Arbeit². Die in der älteren Arbeit⁴ benützte Art der konduktometrischen Messungen wurde auch diesmal beibehalten.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Mischung gleicher Volumina von 0,05 m Zinksulfat- und Natriumtartratlösung gewonnen. Die Meßelektrode befand sich in der Sulfatlösung, in welche die Tartratlösung unter ständigem Mischen schnell hineingegossen wurde.

Tabelle 1. Konzentrationen der einzelnen Stoffe in einer Lösung, die durch Mischen gleicher Volumen von 0,05 m Zinksulfat und 0,05 m Natriumtartrat bei 18° entstand, in ihrer Abhängigkeit von der Zeit. Die Werte der Entstehungsgeschwindigkeitskonstante des Zinktartrats wurden einerseits durch Interpolation (A), andererseits durch Integration (B) berechnet

Minuten	[Zn ²⁺] · 10 ³	[ZnT] · 10 ³	[T ²⁻] · 10 ³	<i>k</i> ₁ · 10 ⁻²	
				A	B
1	1,78	13,42	11,58	1,13	1,46
2	1,53	14,57	10,43	1,13	1,87
4	1,24	15,98	9,02	0,975	1,10
8	1,16	16,44	8,56	0,99	1,31
14	1,13	16,57	8,43		
30	1,13	16,57	8,43		

Durchschnitt: 1,16 ± 0,19 1,43
± 0,22

Übersetzt von G. Barth.

In Tab. 1 sind die gefundenen Konzentrationen des Zinkkations in ihrer Abhängigkeit von der Zeit angeführt. Es wurden auch analoge konduktometrische und polarimetrische Messungen vorgenommen, doch waren infolge der geringen Empfindlichkeit dieser Methoden die Änderungen von Leitfähigkeit und Drehungsvermögen zu klein für eine quantitative Auswertung. Ihre Zeitdauer und Richtung aber gaben zu erkennen, daß sie der Bildung des Zinktartrats ebenfalls entsprechen (das molare Rotationsvermögen des Zinktartrats ist größer als das des Tartratanions²).

Diskussion

Die Berechnung der Konstante der Entstehungsgeschwindigkeit des Zinktartrats wurde durch zwei Faktoren erschwert: Es mußte sowohl damit gerechnet werden, daß ein Teil des Zinks als Sulfat vorliegt, als auch damit, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Zinktartrats durch

⁴ V. Frei und J. Podlahova, Coll. Czechosl. Chem. Comm., im Druck.

seine Zersetzung verlangsamt wird, weil der Endzustand das Gleichgewicht ist². Die in der vorgegangenen Arbeit² ermittelte Dissoziationskonstante des Zinksulfats beläuft sich für eine $2,5 \cdot 10^{-2}$ m-Lösung auf $2,75 \cdot 10^{-3}$. Der Gleichgewichtszustand zwischen Entstehung und Zerfall des Zinksulfats stellt sich praktisch augenblicklich ein, denn beim Verdünnen der Lösung aus dieser Substanz kommt es zu keinen meßbaren zeitlichen Änderungen der Eigenschaften. Die Hydrolyse des Zinkkations konnte in den gemessenen Lösungen (das pH betrug stets etwa 5) ganz vernachlässigt werden⁵.

Für die einzelnen Zeitangaben wurden die Konzentrationen aller Bestandteile der Lösung ausgerechnet. Die Berechnung ergab sich aus den Gleichungen (T^{2-} ist das Tartration $C_4H_4O_6^{2-}$):

$$2,5 \cdot 10^{-2} = [Zn^{2+}] + [ZnT] + [ZnSO_4],$$

$$2,5 \cdot 10^{-2} = [T^{2-}] + [ZnT],$$

$$2,5 \cdot 10^{-2} = [SO_4^{2-}] + [ZnSO_4],$$

$$2,75 \cdot 10^{-3} = [Zn^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] / [ZnSO_4]$$

Unbekannt sind darin die Konzentrationen $[ZnT]$, $[ZnSO_4]$, $[T^{2-}]$, $[SO_4^{2-}]$. Die errechneten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Entstehungsgeschwindigkeit des Zinktartrats $v_1 = k_1 \cdot [Zn^{2+}] \cdot [T^{2-}]$, die Zersetzungsgeschwindigkeit $v_2 = k_2 \cdot [ZnT]$. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 ist gleich der Dissoziationskonstante k des Zinktartrats. k wurde aus der Messung Nr. 6 berechnet und in Übereinstimmung mit den vorgehenden Resultaten² als $5,75 \cdot 10^{-4}$ festgestellt. Es ist also die resultierende Geschwindigkeit der Bildung des Zinktartrats demnach $v_1 - v_2 = k_1 ([Zn^{2+}] \cdot [T^{2-}] - 5,75 \cdot 10^{-4} [ZnT]) = d[ZnT]/dt = -d[T^{2-}]/dt$ (t bedeutet die Zeit). Dieser Ausdruck ist nicht gleich $-d[Zn^{2+}]/dt$, denn während des Sinkens der Konzentration der Zinkkationen bilden sich durch den Zerfall des Zinksulfats fortwährend neue Anteile davon.

Die Geschwindigkeitskonstante wurde zunächst durch lineare Interpolation ausgerechnet:

$$-([T^{2-}]_1 - [T^{2-}]_2) = k_1 \left(\frac{([T^{2-}]_1 + [T^{2-}]_2) \cdot ([Zn^{2+}]_1 + [Zn^{2+}]_2)}{2} \right) -$$

$$- 5,75 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{[ZnT]_1 + [ZnT]_2}{2} \cdot (t_1 - t_2)$$

Die gefundenen Werte der Konstante k_1 sind in Spalte A der Tab. 1 enthalten. Ihr Mittelwert beträgt $1,16 \cdot 10^2$; für k_2 ergibt sich dann $6,67 \cdot 10^{-2}$.

⁵ S. Chaberek, R. C. Courtney und A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5057 (1952).

Die auf diese Art gewonnenen Werte können nicht als ganz genau angesehen werden, da sich die Konzentration der einzelnen Substanzen zwischen den Meßpunkten nicht linear ändert. Auch durch Integrieren der Ausgangsgleichung ließ sich in diesem Falle kein ganz genaues Ergebnis erzielen. In dem Ausdruck:

$$-d [\text{T}^{2-}] = k_1 ([\text{Zn}^{2+}] [\text{T}^{2-}] - 5,75 \cdot 10^{-4} [\text{ZnT}]) \cdot dt$$

kann man die Konzentration $[\text{ZnT}]$ mit $2,5 \cdot 10^{-2} - [\text{T}^{2-}]$ ansetzen, doch ist es nicht möglich, die Konzentration der Zinkionen genau als Funktion von $[\text{T}^{2-}]$ darzustellen, weil sie auch von der Konzentration der Sulfationen abhängig ist. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß sich das Verhältnis $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{T}^{2-}] = a$ im Verlaufe der Messungen nur wenig ändert, weshalb bei der Integration a als konstant angesehen wurde, bei der Substitution jedoch wurden für die einzelnen Messungen a -Werte benützt. So gelangte man zu dem Ausdruck:

$$-d [\text{T}^{2-}] = k_1 (a \cdot [\text{T}^{2-}]^2 + 5,75 \cdot 10^{-4} [\text{T}^{2-}] - 1,44 \cdot 10^{-5}) \cdot dt.$$

Durch Auflösung der quadratischen Gleichung erhält man:

$$\left(\frac{1/\sqrt{z}}{[\text{T}^{2-}] - \frac{-5,75 \cdot 10^{-4} + \sqrt{z}}{2a}} - \frac{1/\sqrt{z}}{[\text{T}^{2-}] - \frac{-5,75 \cdot 10^{-4} - \sqrt{z}}{2a}} \right) \cdot \frac{-d [\text{T}^{2-}]}{k_1} = dt$$

wobei $\sqrt{z} = \sqrt{3,25 \cdot 10^{-7} + 5,76 \cdot 10^{-5} a}$. Integriert man nun von $[\text{T}^{2-}]_1$ nach $[\text{T}^{2-}]_2$ und von t_1 nach t_2 , dann ist das Resultat:

$$\frac{1}{\sqrt{z}} \left(\lg \frac{2a_1 [\text{T}^{2-}]_1 + 5,75 \cdot 10^{-4} - \sqrt{z}}{2a_1 [\text{T}^{2-}]_1 + 5,75 \cdot 10^{-4} + \sqrt{z}} - \lg \frac{2a_2 [\text{T}^{2-}]_2 + 5,75 \cdot 10^{-4} - \sqrt{z}}{2a_2 [\text{T}^{2-}]_2 + 5,75 \cdot 10^{-4} + \sqrt{z}} \right) = k_1 (t_2 - t_1)$$

Substitution ergibt die in der Spalte B der Tab. 1 aufgeführten Werte der Konstante k_1 . Im Durchschnitt ist $k_1 = 1,43 \cdot 10^2$ und $k_2 = 8,23 \cdot 10^{-2}$.

Die Differenz zwischen den beiden Werten k_1 ist sichtlich nicht viel größer als ein Experimentierfehler. Der Wert der Konstante der Entstehungsgeschwindigkeit des Zinktartrats ist also annähernd gleich $1,3 \cdot 10^2$ und jener der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante $7,5 \cdot 10^{-2}$.

Die vorgenommene kinetische Messung bestätigt, daß das langsame Ausscheiden des Zinktartrats aus Lösungen von Zinksalzen und Tartraten vor allem durch die Bildung übersättigter Lösungen und nur zu einem geringen Teile durch das langsame Entstehen des nicht dissoziierten Stoffes hervorgerufen wird.

Die meßbare Entstehungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Komplexe ist bei den Tartraten der verschiedenen Metalle eine übliche Erscheinung. Am öftesten war eine Mutarotation der Ebene des polarisierten Lichtes ihrer Lösungen bei der Änderung der Konzentration oder des pH oder beim Mischen der Ausgangslösungen zu bemerken.