

UEBER DIE AUFLÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT DER METALLE.

Von M. TARLÉ.

Eingegangen am 20. Dezember 1929. Ausgegeben am 28. Februar 1930.

Ueber den Mechanismus der Auflösung unedler Metalle bestehen trotz mannigfacher Untersuchungen noch ziemliche Meinungsverschiedenheiten. Ein Uebersicht über die diesbezüglichen Arbeiten befindet sich in den Abhandlungen von Ericson-Aurén und Palmaer,⁽³⁾ und Centnerszwer.⁽⁴⁾

(3) *Z. physik. Chem.*, **39** (1902), 1; **45** (1903), 182.

(4) *Z. physik. Chem.*, **141** (1929), 297.

Die vorliegenden Versuche sind vor mehreren Jahren ausgeführt worden und hatten hauptsächlich zum Ziele die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Dissoziation der Säuren und der Auflösungsgeschwindigkeit. Der Apparat, in welchem die Versuche ausgeführt worden sind, bestand aus einem runden Kolben von ca. 250 c.c. Inhalt, mit einem breiten Hals, welcher einen eingeschliffenen Stöpsel hatte. Durch diesen Stöpsel gingen das Rohr, in welchem der Glasrührer sass, und das Gasableitungsrohr. Der Kolben hatte ferner ein seitliches Rohr, ebenfalls mit eingeschliffenem Stöpsel, durch welches die Zinkstückchen hineingeworfen wurden. Die Verbindungsstellen des Gasableitungsrohres und der Gasbürette waren mit Quecksilber abgedichtet. Vor jedem Versuch musste durch die ganze Anordnung Wasserstoff durchgeleitet werden, weil das Gummifett, mit welchem der Rührer und die Schiffe abgedichtet waren, beträchtliche Mengen Wasserstoff absorbierte, und da die sich entwickelnde Wasserstoffmenge gemessen wurde, konnte diese Absorption Fehler verursachen.

Das Zink, mit welchem die Versuche ausgeführt worden sind, wurde in Stäben von 5 mm. Durchmesser bezogen und war chemisch rein. Die kleinen Zinkzylinder wurden glatt poliert, mit Schmirgelpapier abgerieben, mit Salzsäure angeätzt und schliesslich mit der Versuchslösung abgespült. Das verwendete Magnesium enthielt etwas Blei, Eisen und Kieselsäure (spurenweise). Es scheint, dass diese Beimischungen nicht viel schaden, da bei einem Versuch, wo Magnesium, mit Platindraht verbunden, verwendet wurde, d.h. wo die Bedingungen für die räumliche Trennung der Bildung von Metall-, und der Entladung von Wasserstoffionen von vornherein gegeben sind, der Wasserstoff sich nicht am Platin, sondern am Magnesium abschied und ferner die Gegenwart von Platin keine erkennbare Vergrösserung der Auflösungsgeschwindigkeit verursacht. Uebrigens tritt, wenn 30–40% der Säure verbraucht sind, auch am Platindraht eine Gasentwicklung ein.

Gerührt wurde mit 300 Touren in der Minute. Das Auflösungsgefäss befand sich im Thermostat bei 25°. Es wurden immer 100 c.c. der Lösung angewendet. Alle Voluminadaten sind auf 760 mm. und 20° reduziert. Da das Zink mit den schwachen Säuren ziemlich träge reagiert, wurde das Verhalten des Magnesium gegen Säuren verschiedener Dissoziationskonstanten untersucht. Die Auswahl der Säuren, welche ich gebrauchen konnte, war nicht gross, da dieselben im Wasser löslich sein müssen und durch Wasserstoff nicht reduziert werden dürfen. Aus diesen Gründen mussten z. B. die Versuche mit den Chloressigsäuren, Citronensäure, Adipinsäure ausfallen. Verwendet wurden 1:2:5-Dioxybenzoesäure, beta-Resorcyssäure, Tricarbaldehydsäure, Essigsäure und Salzsäure. Diese Stoffe

geben eine gute Skala von Säuren mit verschiedenen Dissoziationskonstanten. Der kinetische Verlauf der Auflösung lässt sich durch die bekannte Formel ausdrücken:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \dots\dots\dots (1)$$

Es bedeuten: t =Zeit in Minuten, x =das entwickelte Wasserstoffvolumen in c. c., a =das Wasserstoffvolumen, welches durch die angewendete Säuremenge bei $t=\infty$, entwickelt wird.

Falls die menge der Säure im Verhältniss zur Menge des sich lösenden Zinks im grossen Ueberschuss vorhanden ist, so bekommen wir

$$\frac{dx}{dt} = K_1, \dots\dots\dots (2)$$

was mit den Versuchen von Ericson-Aurén⁽¹⁾ gut übereinstimmt.

Bei unseren Versuchen war die Menge des Metalls gross im Verhältniss zu der Säuremenge. Dies hatte den Vorteil, dass die Grösse der Oberfläche des Metalls während des Versuchs praktisch konstant blieb.

Tabelle 1.
Magnesium. 0.02 n. Salzsäure.

t	x	K
20	5.4	0.0127
40	9.8	0.0131
60	12.8	0.0125
80	15.3	0.0126
100	17.2	0.0127
120	18.7	0.0125
150	20.5	0.0128
∞	24.04	—
Mittelwert		0.0127

Tabelle 2.
Magnesium. 0.02 n. Tricarbalylsäure.

t	x	K
10	1.3	0.00557
20	2.2	0.00480
40	4.2	0.00481
60	6.0	0.00478
80	7.7	0.00487
100	9.1	0.00477
∞	24.04	—

(1) *Z. anorg. Chem.*, **27** (1901), 209.

Tabelle 3.

Magnesium. 0.02 n. 2:5-Dioxybenzoesäure.

t	x	K
20	3.4	0.00762
40	6.4	0.00774
60	8.9	0.00770
80	11.0	0.00793
100	12.8	0.00768
120	14.5	0.00768
150	16.7	0.00791
∞	24.04	—

Tabelle 4.

Magnesium. 0.02 n. 2:4-Dioxybenzoesäure.

t	x	K
20	2.5	0.00549
40	4.6	0.00531
60	6.5	0.00525
80	8.3	0.00528
100	9.7	0.00516
120	11.0	0.00509
160	13.3	0.00503
200	15.4	0.00511
∞	24.04	—
Mittelwert		0.00518

In der Tabelle 6 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die entsprechenden Dissoziationskonstanten zusammengestellt. Wie wir sehen, gehen die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten den Diss.-konstanten parallel. Eine Proportionalität besteht nicht. Die Dissoziationskonstante wächst viel schneller, als die Auflösungsgeschwindigkeit.

Tabelle 5.

Magnesium. 0.02 n. Essigsäure.

t	x	K
20	2.3	0.00503
40	4.1	0.00467
60	5.8	0.00460
80	7.3	0.00452
100	8.6	0.00443
120	9.8	0.00436
160	12.0	0.00432
200	14.8	0.00432
300	17.5	0.00434
∞	24.04	—
Mittelwert		0.00449

Tabelle 6.

	K	Dissoziat.-konstante
Salzsäure	0.0125	?
2:5-Dioxybenzoesäure	0.0077	0.00108
2:4-Dioxybenzoesäure	0.0051	0.000515
Tricarballoylsäure	0.0049	0.000220
Essigsäure	0.0045	0.0000186

Der Parallelismus besteht, aber, auch bei anderen Konzentrationen.

Tabelle 7.

Säure	Auflösungsgeschwindigkeitskonstante		
	Konzentration		
	0.1 n.	0.05 n.	0.02 n.
Salzsäure	0.0112	0.0114	0.0127
Essigsäure	0.00405	0.00436	0.00449
Tricarballoylsäure	0.00436	0.00482	0.00493

Die Auflösungsgeschwindigkeit ist nicht unabhängig von der Konzentration. Dies kann durch die Beeinflussung des Vorgangs durch das sich bildende Salz erklärt werden. Auch der schwache Gang der Konstante, welcher in einigen Fällen (Tab. 2 und 5) auftritt, lässt sich durch diese Beeinflussung erklären. Die Wirkung der Neutralsalze ist recht kompliziert und setzt sich aus verschiedenen Faktoren verschiedenen Vorzeichens zusammen. Die wichtigsten Faktoren sind vermutlich: (1) Beeinflussung des Dissoziationszustandes der Säure (2) Beeinflussung der Löslichkeit des sich bildenden Salzes (3) Auflösende Wirkung der Neutralsalzlösung.

Die nachstehende Tabelle 10 giebt die Resultate der Versuche mit den Neutralsalzen wider. Um (bei den Versuchen mit Zink) die Induktionsperiode auszuschliessen und die Reaktionsgeschwindigkeitsformel anwenden können, wurde Zink, verbunden mit Platindraht aufgelöst. Der Platindraht war 12 cm. lang, 2 mm. stark, als Spirale gebogen, hatte an einem Ende ein Gewinde und mittelst dessen wurde er in den Zinkzylinder fest eingeschraubt. Der Platindraht musste vor jedem Versuch mit Chromsäure gewaschen und frisch platinirt werden, wobei darauf zu achten war, dass das Platinieren immer dieselbe Zeit (1-2 Min.) dauerte. Das Zink wurde aus einer HgCl_2 -Lösung amalgamiert. Dass Amalgamieren hatte den Vorteil, dass immer eine konstante und reine Zinkoberfläche vorhanden war.

Tabelle 8 zeigt die Anwendung der Formel (1) auf die Auflösung von Zink mit Platin, sowie von reinem Zink, nachdem das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit erreicht ist.

Tabelle 8.
0.1 n. Salzsäure.

Zeit	Zink mit Pt. c.c. Wasserstoff	K	Zink ohne Pt. c.c. Wasserstoff	K
10	4.2	0.00355	—	—
50	18.9	0.00342	—	—
100	35.2	0.00346	—	—
150	47.1	0.00391	—	—
200	58.5	0.00358	—	—
300	78.0	0.00349	39.0	0.00131
400	91.1	0.00355	46.9	0.00124
500	98.3	0.00341	58.2	0.00132
600	103.3	0.00307	68.4	0.00140
800	—	—	80.5	0.00138
1000	—	—	90.1	0.00138
1500	—	—	102.9	0.00129

Aehnliche Versuche mit Magnesium zeigten, dass der Wasserstoff sich nicht am Platin, sondern am Magnesium abshied und ferner die Gegenwart von Platin keine erkennbare Vergrößerung der Auflösungsgeschwindigkeit verursacht, wie die Tabelle 9 zeigt.

Tabelle 9.
0.1 n. Salzsäure.

Zeit	Magnesium ohne Pt. c.c. Wasserstoff	Magnesium mit Pt. c.c. Wasserstoff
10	5.2	5.0
20	9.4	9.4
60	26.0	26.1
100	40.0	39.7

Nun zeigte es sich dass die Neutralsalze KCl, ZnCl_2 und MgCl_2 in den Konzentrationsbereich 0.1–0.7 n. beeinflussen die Auflösung der Zn-Pt Zylinders nicht wesentlich. Bei Magnesium ist der Einfluss von diesen und anderen Neutralsalzen viel stärker.

Tabelle 10.
Magnesium.

Säure	Salz	K
0.1 n. HCl	—	0.0112
„ „	0.1341 n. MgCl_2 *	0.0125
„ „	0.2682 n. MgCl_2	0.0131
0.1 n. Essigsäure	0.1 n. Mg-acetat	0.00366
„ „	0.2 n. „	0.00326
„ „	0.2 n. MgSO_4	0.00416
„ „	0.2 n. Na_2SO_4	0.00454
„ „	0.2 n. Na-acetat	0.00441
0.1 n. H_2SO_4	—	0.0115
„ „	0.1341 n. KCl	0.0143
„ „	0.1341 n. KBr	0.0164
„ „	0.1341 n. KI	0.0148

* Die Lösung war in Bezug auf $1/2 \text{ MgCl}_2$ 0.1341 normal.

Die Anionen in Konzentration 0.1–0.2 n. wirken also in der Reihenfolge $\text{Br}' > \text{J}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4' > \text{CH}_3\text{COO}'$.

Der eigentümlicher Einfluss des Br' entspricht der stark beschleunigender Wirkung von HBr-säure auf die Auflösung des Zinks, welche von Spring und Aubel beobachtet wurde⁽¹⁾.

Zur Zeit sind die Neutralsalzeffekte noch nicht hinreichend aufgeklärt als dass schon eine bestimmte Vorstellung über den Mechanismus der Auflösung entwickelt werden können. Auch die Versuche von W. Wittand⁽²⁾ über den Einfluss von Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums lassen sich vorläufig nicht in einer eindeutiger Weise erklären. Es ist, aber, unzweifelhaft dass eine gewisse Analogie zwischen den Einfluss der Neutralsalze auf die Auflösung der Metalle einerseits, und auf die Löslichkeit der Metallhydroxyde anderseits, vorhanden ist. Die Auflösung von Metallen in Neutralsalzlösungen verläuft vermutlich in zwei Stufen. Das Metall reagiert zunächst mit Wasser, indem eine Hydroxydschicht sich auf seiner Oberfläche bildet; hiernach wird das gebildete Hydroxyd durch die Neutralsalzwirkung weggelöst. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass dieselbe Auffassung auch auf andere Fälle (z.B. Auflösung von Aluminium und Zink in Alkalilösungen) ausgedehnt werden könnte.

Mandschurisches Arsenal,
Mukden, China.

(1) *Z. physik. Chem.*, **1** (1887), 477.

(2) M. Centnerswer, *Z. Elektrochem.*, **35** (1929), 695.