

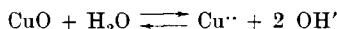
90. Über die Löslichkeitsprodukte der Oxyde und des Hydroxyds
von Kupfer und über die Löslichkeit von Kupferhydroxyd
in Natronlauge

von W. Feitknecht.

(30. III. 44.)

Zur Deutung der Ergebnisse einer Untersuchung über das anodische Verhalten von Kupfer in Natronlauge interessierten uns die Löslichkeitsprodukte des Hydroxyds sowie der Oxyde des Kupfers; ferner die Frage der Löslichkeit von Kupferhydroxyd und -oxyd in verdünnter Natronlauge.

1. Das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(II)-hydroxyds ist mehrmals bestimmt worden. Die von den verschiedenen Forschern erhaltenen Werte schwanken aber sehr stark. Während *Remy* und *Kuhlmann*¹⁾ $1,2 \times 10^{-12}$, *Jellineck* und *Gordon*²⁾ $1,7 \times 10^{-13}$ finden, geben *Allmand*³⁾ 1×10^{-19} und *Britton*⁴⁾ 1×10^{-20} dafür an. Für das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(I)-oxyds $L_{Cu,0} = [Cu^{\cdot}][OH^{\cdot}]$ berechnete *Allmand*³⁾ aus E.M.K.-Messungen einen Wert von 1×10^{-14} . Für das Löslichkeitsprodukt des Kupfer(II)-oxyds, das dem Gleichgewicht



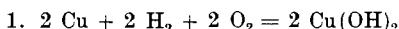
entspricht, fehlen Angaben in der Literatur.

Die Löslichkeitsprodukte lassen sich in einfacher Weise aus den Reaktionsarbeiten berechnen. Die Reaktionsarbeiten der in Frage kommenden Verbindungen sind in einer umfangreichen und kritischen Arbeit von *Randall*, *Nielsen* und *West*⁵⁾ ermittelt worden. Als Standard-Bildungsarbeiten geben sie die folgenden Werte als die wahrscheinlichsten an:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| a) $2 Cu + \frac{1}{2} O_2 = Cu_2O$ | $\Delta = - 34,99 \text{ kcal}$ |
| b) $Cu + \frac{1}{2} O_2 = CuO$ | $\Delta = - 30,30 \text{ ,}$ |
| c) $Cu + O_2 + H_2 = Cu(OH)_2$ | $\Delta = - 113,77 \text{ ,}$ |

Der Wert für Kupfer(II)-hydroxyd erschien uns zu hoch und wir haben eine Neuberechnung in folgender Weise durchgeführt.

Wir setzen die Reaktion



¹⁾ Z. anal. Ch. **65**, 178 (1924).

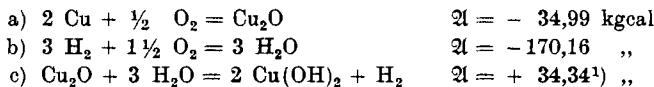
³⁾ Soc. **95**, 2151 (1909).

²⁾ Z. physikal. Ch. **112**, 212 (1924).

⁴⁾ Soc. **127**, 2799 (1925).

⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. **23**, 388 (1931).

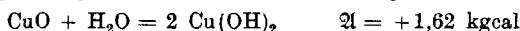
aus folgenden Einzelreaktionen zusammen, deren Reaktionsarbeiten bekannt sind:



1. ergibt sich aus a) + b) + c) = $- 34,99 - 170,16 + 34,34 = - 170,81$.

Die Bildungsarbeit von 1 Formelgewicht Kupferhydroxyd ist die Hälfte davon, also **- 85,41**.

Mit diesem Wert und mit der Bildungsarbeit von Wasser²⁾ von $- 56,72 \text{ kgeal}$ erhält man für die Reaktionsarbeit des Kupferhydroxyds aus Kupferoxyd und Wasser den folgenden Betrag:



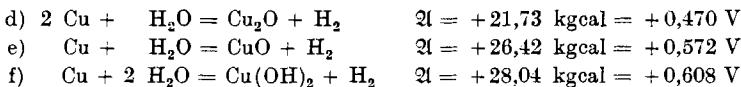
d. h. die freie Energie des Kupferoxyds ist um 1,62 kgeal kleiner als die des Hydroxyds; das Oxyd ist also im System Kupferoxyd/Wasser bei Zimmertemperatur die beständige Verbindung.

Das Löslichkeitsprodukt L des Hydroxyds oder Oxyds eines v -wertigen Metalls bei Raumtemperatur lässt sich aus der bekannten Beziehung berechnen:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{v} \log \frac{L}{[\text{OH}']} v \quad (1)$$

wobei E das Potential der Elektrode Metall/Metallhydroxyd bzw. Metalloxyd in einer Lösung von der Hydroxylionenaktivität $[\text{OH}']$ gegen die Normalwasserstoffelektrode und E_0 das Normalwasserstoffpotential des betreffenden Metalls bedeutet³⁾.

Zur Ermittlung von E berechnen wir zuerst die Bildungsarbeiten von Oxyd bzw. Hydroxyd aus Metall und Wasser, wozu wir die oben angegebenen Bildungsarbeiten aus den Elementen und die Bildungsarbeit des Wassers ($- 56,72 \text{ kgeal}$) benutzen. Rechnen wir sie in Volt um, so erhalten wir die folgenden Werte:



Das Normalwasserstoffpotential der Metall-Metalloxyd-Elektrode in Natronlauge mit der Wasserstoffionenaktivität $[\text{H}']$ ergibt sich aus der Formel

$$E = E_{\text{Me},0/\text{Me}} + 0,058 \log [\text{H}'] \quad (2)$$

Für 1-n. Natronlauge, für die wir die Aktivität der Hydroxylionen zu 0,668 annehmen, wird das zweite Glied von Formel (2)

¹⁾ Allmand, Soc. 95, 2151 (1909); 97, 603 (1910).

²⁾ Giauque und Ashley, Phys. Rev. 43, 81 (1932).

³⁾ Es kann dabei vernachlässigt werden, dass die Standardbildungsarbeiten für 25° gelten, das Löslichkeitsprodukt aber für 18° berechnet wird.

– 0,813. Mit diesem Wert erhält man die folgenden Werte für die Normalwasserstoffpotentiale der durch die Gleichungen d)–f) charakterisierten Kupfer-Kupferoxyd- bzw. -Hydroxyd-Elektroden in 1-n. Natronlauge.

$$E_d = -0,343; E_e = -0,241; E_f = -0,139$$

Setzt man für das Normalwasserstoffpotential der Cu·Cu-Elektrode 0,520¹⁾ und für dasjenige von Cu··/Cu den neuesten Wert von Müller und Reuther²⁾ von 0,340, so ergeben sich nach Formel (1) die gewünschten Löslichkeitsprodukte.

$$g) L_{\text{Cu}_2\text{O}} = [\text{Cu}^\cdot] [\text{OH}^-] = 1,26 \times 10^{-15}$$

$$h) L_{\text{CuO}} = [\text{Cu}^\cdot] [\text{OH}^-]^2 = 1,0 \times 10^{-20}$$

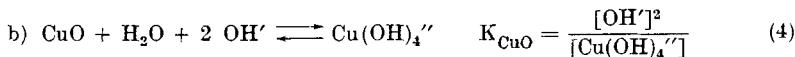
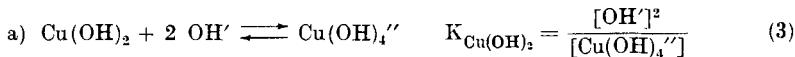
$$i) L_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = [\text{Cu}^\cdot] [\text{OH}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-19}$$

Allmand's Werte für $L_{\text{Cu}_2\text{O}}$ und $L_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ weichen von unsrern deshalb ab, weil er für das Cu·Cu-Normalwasserstoffpotential einen Wert von 0,454 einsetzte.

Die Löslichkeitsprodukte hängen bekanntlich von der Aktivität der Bodenkörper ab. Die oben angegebenen Werte beziehen sich auf inaktive Formen.

Das energieärmere Kupferoxyd besitzt ein kleineres Löslichkeitsprodukt als Kupferhydroxyd; trotzdem entsteht in wässriger Lösung primär meistens zuerst Hydroxyd, weil die Bildung des Oxydes komplizierter und deshalb stark gehemmt ist.

2. Kupferhydroxyd löst sich bekanntlich in Natronlauge auf. Nach E. Müller³⁾ ist infolge der geringeren Beständigkeit des Hydroxyds dieses wesentlich leichter löslich als das Oxyd. Aus Hydroxyd hergestellte Lösungen sind metastabil und scheiden nur sehr langsam und unregelmässig Kupfer(II)-oxyd aus. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Scholder, Felsenstein und Apel⁴⁾ können die sich einstellenden Gleichgewichte wie folgt formuliert werden:



Für $K_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ und K_{CuO} erhielt E. Müller annähernd konstante Werte bei Natriumhydroxydkonzentrationen zwischen 5- bis 15-n., wenn er für $[\text{OH}^-]$ die Hydroxydkonzentration einsetzte, und zwar im Mittel $6,0 \times 10^2$ bzw. 12×10^3 .

Es schien uns gewagt, von den Ergebnissen der Versuche mit diesen konzentrierten Lösungen auf die uns interessierenden Konzentrationen von 1-n. und niedriger ohne weiteres Rückschlüsse zu

¹⁾ Fenwick, Am. Soc. **48**, 860 (1926).

³⁾ Z. physikal. Ch. [A] **105**, 73 (1920).

²⁾ Z. El. Ch. **48**, 682 (1942).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **216**, 138 (1934).

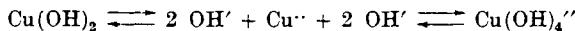
ziehen, und da Angaben über Löslichkeit von Kupfer(II)-hydroxyd bzw. Oxyd in diesen verdünnteren Lösungen fehlen, haben wir selber einige orientierende Versuche ausgeführt.

Wir versetzten Natronlauge mit wenig Kupfernitrat, so dass die Mutterlauge gerade 1-n. war und in einem Parallelversuch wenig Kupfernitrat mit soviel Lauge, dass ebenfalls eine an OH'-Ionen 1-n. Lösung entstand. Der Bodenkörper wurde sofort durch Zentrifugieren abgetrennt und in der blauen Lösung das Kupfer kolorimetrisch bestimmt.

Die nach der ersten Methode hergestellten Lösungen enthielten im Mittel 1,79 mMol im Liter, die nach der zweiten hergestellten 1,97 mMol, im Mittel nach beiden Methoden 1,88 mMol im Liter. Mit diesem Wert erhält man für $K_{Cu(OH)_2}$, $5,3 \times 10^2$, also eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Wert von *E. Müller*.

Aus diesen Lösungen schied sich, und zwar sehr verschieden rasch, Kupfer(II)-oxyd aus. Der Kupfergehalt der Lösungen wurde nach 4 Monaten nochmals bestimmt, und zwar kolorimetrisch als Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II). Im Mittel wurde 0,15 mMol im Liter gefunden, was ein K_{CuO} von $6,5 \times 10^3$ ergibt. Berücksichtigt man, dass *E. Müller* zu diesen Bestimmungen inaktives Oxyd verwendete, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

Zwischen den Konstanten $K_{Cu(OH)_2}$ bzw. K_{CuO} und den Löslichkeitsprodukten $L_{Cu(OH)_2}$, bzw. L_{CuO} besteht eine Beziehung. Das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung kann für das metastabile System mit Kupferhydroxyd folgenderweise formuliert werden:



Es gelten die folgenden Gleichgewichtsbedingungen:

$$[Cu^{..}] \cdot [OH']^2 = L_{Cu(OH)_2} \quad (5) \quad + \frac{[Cu^{..}] [OH']^4}{[Cu(OH)_4^{..}]} = K_{Cu(OH)_4^{..}} \quad (6)$$

$K_{Cu(OH)_4^{..}}$ entspricht der Komplexzerfallskonstanten; setzt man (5) in (6) ein, so wird:

$$K_{Cu(OH)_4^{..}} = \frac{L_{Cu(OH)_2} [OH']^2}{[Cu(OH)_4^{..}]} = L_{Cu(OH)_2} \cdot K_{Cu(OH)_2} \quad (7)$$

Für das stabile Gleichgewicht mit Kupferoxyd ergibt sich in analoger Weise:

$$K_{Cu(OH)_4^{..}} = K_{CuO} \cdot L_{CuO} \quad (8)$$

(7) und (8) führen zu der Beziehung

$$K_{CuO} : K_{Cu(OH)_2} = L_{Cu(OH)_2} : L_{CuO}$$

Für das Verhältnis der Konstanten ergibt sich 12,2:1, für dasjenige der Löslichkeitsprodukte 16:1. Berücksichtigt man, dass die Löslichkeitsprodukte für inaktive Formen berechnet sind, das Gleich-

gewicht mit den Cupritlösungen sich aber auf mehr oder weniger aktive Niederschläge bezieht, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

Formeln (7) und (8) gestatten die Komplexzerfalls- und die Komplexbildungskonstante des Kupfertetrahydroxo-ions zu ermitteln.

Man erhält aus (7)

$$K_{\text{Cu}(\text{OH})_4''} = 5,3 \times 10^2 \times 1,6 \times 10^{-19} = 8,5 \times 10^{-17}$$

aus (8)

$$K_{\text{Cu}(\text{OH})_4''} = 6,5 \times 10^3 \times 1,0 \times 10^{-20} = 6,5 \times 10^{-17}$$

und als Mittelwert $7,5 \times 10^{-17}$.

Die Komplexbildungskonstante ist dann

$$K'_{\text{Cu}(\text{OH})_4''} = \frac{1}{K_{\text{Cu}(\text{OH})_4''}} = 1,33 \times 10^{16}$$

Die Grösse dieser Konstanten zeigt, dass der Kupfertetrahydroxokomplex sehr fest ist; wenn sich Kupfer(II)-hydroxyd und -oxyd trotzdem nur schwer in verdünnter Lauge lösen, so ist dies auf die sehr grosse Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen.

Bern, Chem. Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

91. Über die anodische Passivierung von Kupfer in verdünnter Natronlauge¹⁾

von W. Feitknecht und H. W. Lenel.

(30. III. 44.)

I. Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit steht im Zusammenhang mit Versuchen über die Bedeutung der chemischen Natur und morphologischen Beschaffenheit der Deckschichten bei der Korrosion der Metalle²⁾ und bezweckt ähnlich wie dort diese Bedeutung für die Anodenvorgänge zu ermitteln. Dass beim anodischen Verhalten der Metalle, vor allem bei der Passivierung wie auch bei der Korrosion, Deckschichten eine massgebende Rolle spielen, ist allgemein bekannt.

¹⁾ Diese Untersuchung wurde 1938 auf Anregung von V. Kohlschütt von H. W. Lenel in Angriff genommen und nach dem Tode des ersten nach etwas anderen Gesichtspunkten unter Leitung von W. Feitknecht weitergeführt. Aus äusseren Gründen wurde die Fertigstellung verzögert, und es erwies sich als wünschenswert, die im Frühjahr 1942 als Dissertation eingereichten Ergebnisse durch weitere Versuche zu ergänzen.

²⁾ Vgl. Feitknecht, Schweiz. Archiv 6, 1 (1940); Feitknecht und Petermann, Korr. u. Metallschutz 19, 181 (1943).