

## 104. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

I. Mitteilung.

### Über das anodische Verhalten von Zink in Natronlauge als Badflüssigkeit

von Kurt Huber.

(24. IV. 43.)

#### I. Einleitung.

Beim Studium der elektrochemischen Vorgänge an Metallanoden erkannte man schon sehr früh die Bedeutung der unter bestimmten Bedingungen auf der Anodenoberfläche entstehenden Niederschläge für das gesamte, anodische Verhalten des Metalles, besonders für die Entwicklung des Anodenpotentials und für die Löslichkeit der Anode, sowie für die Wertigkeit der Ionen, welche die Anode in den Elektrolyten entsendet. Eine grössere Anzahl von Arbeiten aus der Zeit nach der Jahrhundertwende führt uns dies deutlich vor Augen, wie zum Beispiel die Untersuchungen über das anodische Verhalten des Bleis, die aus praktischen Gründen, im Hinblick auf die Arbeitsweise und auf die Formierung der Platten des Bleiakкумуляtors gefördert wurden. Untersuchungen an Thallium<sup>1)</sup>, Zinn<sup>2)</sup>, Kupfer<sup>3)</sup>, Magnesium<sup>4)</sup> und Zink betrafen das Verhalten der Metalle in alkalischen Lösungen, das auch den Gegenstand der vorliegenden Arbeit darstellt.

In allen diesen Fällen erzeugt der anodische Angriff auf der Metalloberfläche sichtbare Niederschläge. *Foerster*<sup>5)</sup> fasste das durch solche sichtbare Niederschläge bedingte elektrochemische Verhalten der Metallanoden unter dem Begriffe der mechanischen Passivität zusammen, im Gegensatz zur chemischen Passivität, die ähnliche elektrochemische Verhältnisse erkennen liess, ohne dass auf der Anodenoberfläche Deckschichten sichtbar wurden. Der neueren Zeit blieb vorbehalten zu zeigen, dass auch die chemische Passivität im Sinne *Foerster's* auf dem Vorhandensein anodischer Deckschichten, wenn auch sehr geringer Dicke, beruht, und nachzuweisen, dass der Unterschied zwischen mechanischer und chemischer Passivität nur eine Frage der Deckschichtdicke ist, so dass die alte Streitfrage über die Ursache der Passivität heute wohl weitgehend zugunsten der Annahme *Faraday's* entschieden erscheint. Zu den ersten gesicherten Ergebnissen ist die Isolierung der in Berührung mit dem Metall nicht wahrnehmbaren Deckschicht durch *Evans*<sup>6)</sup> zu rechnen, sowie der optische Nachweis solcher Deckschichten durch *Freundlich*, *Patscheke* und *Zocher*<sup>7)</sup> und durch *Tronstad*<sup>8)</sup>,

<sup>1)</sup> *W. J. Müller*, Z. El. Ch. **11**, 755 (1905).

<sup>2)</sup> *H. Goldschmidt* und *M. Eckardt*, Z. physikal. Ch. **56**, 389 (1909); *F. Foerster* und *M. Dolch*, Z. El. Ch. **16**, 599 (1910).

<sup>3)</sup> *E. Müller*, Z. El. Ch. **13**, 133 (1907).

<sup>4)</sup> *G. Baborovsky*, Z. El. Ch. **11**, 465 (1905).

<sup>5)</sup> *F. Foerster*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl. *Barth*, Leipzig 1923, S. 415ff.

<sup>6)</sup> *U. R. Evans*, Soc. **1927**, 1020; *U. R. Evans* und *J. Stockdale*, Soc. **1929**, 2651.

<sup>7)</sup> *H. Freundlich*, *G. Patscheke* und *H. Zocher*, Z. physikal. Ch. **128**, 321 (1927); **130**, 289 (1927).

<sup>8)</sup> *L. Tronstad*, Z. physikal. Ch. [A] **142**, 241 (1929); **158**, 369 (1932); *L. Tronstad* und *T. Höverstad*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 172 (1934).

der die Methode der zuletzt genannten Forscher auf anodisch passivierte Metallproben übertrug.

Ebenfalls aus neuerer Zeit erst stammen Versuche, die Entstehung der passivierenden Deckschichten quantitativ zu erfassen. Vor allem *W. J. Müller*<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter haben sich um die Ableitung und experimentelle Verifizierung von Gesetzmässigkeiten, welche Anfangsstromdichte, Passivierungszeit, Schichtdicke usw. verknüpfen, bemüht<sup>2)</sup>. *W. J. Müller* hat, neben *Hedges*<sup>3)</sup>, auch mit Erfolg an der Aufklärung des Mechanismus der Passivierung gearbeitet, der in einem Ineingreifen zeitlich sich folgender Deckschichten von verschiedenen physikalischen Eigenschaften und von verschiedener chemischer Zusammensetzung gegeben ist.

Bei der Fülle der Beobachtungen über das anodische Verhalten der Metalle und den vielen Versuchen, dieses theoretisch zu deuten<sup>4)</sup>, und bei der Bedeutung der auf der Metalloberfläche sich abscheidenden Niederschläge für das anodische Verhalten der Metalle, ja für das Verhalten elektrolythaltigen Lösungen gegenüber überhaupt<sup>5)</sup>, ist es verwunderlich, dass nicht häufiger versucht wurde, die Deckschichten im allgemeinen, besonders aber die in sichtbarer Dicke entstehenden, im Sinne *Foerster's* mechanisch passivierenden sorgfältiger zu untersuchen. Modernere Möglichkeiten der Stoff-Charakterisierung, wie z. B. die Untersuchung mittels Röntgenstrahlen, aber auch die von *V. Kohlschütter* entwickelte, subtile genetische Betrachtungsweise der Stoffe erscheinen erst in geringem Masse ausgenützt. Je nach den verwendeten Metallen und den übrigen Versuchsbedingungen wurden lediglich „weisse“ oder „dunkle“ oder andersfarbige Anodenniederschläge registriert. Deren Struktur und Chemismus wurde nur selten genauer erforscht; die meisten Arbeiten gehen über die summarische Feststellung, dass Oxyde<sup>6)</sup>, Hydroxyde, basische Salze<sup>7)</sup>, neutrale Salze und deren Hydrate<sup>8)</sup> auftraten, nicht hinaus.

Immerhin fehlt es an Untersuchungen, die die genannten Gesichtspunkte berücksichtigen, nicht völlig; unter der älteren Literatur sei z. B. an die schon erwähnte Arbeit *E. Müller's* über das anodische Verhalten des Kupfers in Natronlauge erinnert, die später von *V. Kohlschütter* und *Tüscher* aufgegriffen und, freilich mit etwas abgeänderter Zielsetzung, weitergeführt wurde<sup>9)</sup>. Aus Bedürfnissen der Praxis heraus ist dann in den letzten Jahren vor allem ein Fall, nämlich das anodische Verhalten des Aluminiums,

1) Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei *W. J. Müller*, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Verl. Chemie, Berlin 1933.

2) Die Gedankengänge *W. J. Müller's* sind wiederholt scharf angegriffen worden, zuletzt durch *R. Weiner* und *Fr. Halla*, Z. El. Ch. **48**, 361 (1942).

3) *E. S. Hedges*, Soc. **1928**, 969.

4) Es kann nicht der Zweck dieser einleitenden Bemerkungen sein, einen Überblick über das grosse Gebiet der Arbeiten über das anodische Verhalten der Metalle zu geben, zumal zusammenfassende Darstellungen schon wiederholt erschienen sind, z. B. *F. Foerster*, l. c.; *R. Kremann*, Hdb. der Experimentalphysik Bd. 12, Teil 2, S. 228 ff., Akad. Verl. - Ges., Leipzig 1933; *C. Wagner*, Hdb. der Metallphysik Bd. 1, Teil 2, S. 167 ff., Akad. Verl. - Ges., Leipzig 1940.

5) Vgl. z. B. *G. Masing* in: Die Korrosion metallischer Werkstoffe Bd. 1, S. 5 ff., Hirzel, Leipzig 1936; *U. R. Evans*, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Deutsch von *E. Pietsch*. Springer, Berlin 1939.

6) Auch gemischte Oxyde sind beschrieben worden, z. B. ein Zwischenoxyd aus SnO und SnO<sub>2</sub> (*F. Foerster* und *M. Dolch*, l. c.) oder ein Eisen(II, III)-oxyd (*G. Grube* und *H. Gmelin*, Z. El. Ch. **26**, 459 (1920)).

7) *Z. B. N. Isgarischew* und *A. Obrutschewa*, Z. El. Ch. **29**, 428 (1923); *E. Liebreich* und *W. Wiederholt*, Z. El. Ch. **31**, 6 (1925); *E. S. Hedges*, l. c.; *W. J. Müller* und *W. Machu*, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festbd. 687 (1931).

8) *Z. B. W. J. Müller*, Z. El. Ch. **30**, 401 (1924); **33**, 401 (1927); **M. 48**, 61 (1927). Vgl. auch das Buch.

9) *V. Kohlschütter* und *J. L. Tüscher*, Z. anorg. Ch. **111**, 206 (1920).

besonders eingehend bearbeitet worden. Ergebnisse<sup>1)</sup>, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung von Interesse sind, betreffen den Aufbau der anodischen Deckschicht, an welchem eine dichtere, härtere Innenschicht und eine aufgelockerte, weichere Aussenschicht beteiligt sein können, dann den chemischen Aufbau, an dem Aluminiumoxyd, dessen Struktur durch Röntgen- und Elektronenstrahlen ermittelt wurde, und basische Salze teilnehmen, ferner die Bildungsweise — in gewissen Fällen lässt sich nachweisen, dass das Dickenwachstum auf der dem Metall anliegenden Seite der Deckschicht erfolgt —, den Grad der Porosität, welche durch das Gesamtporenvolumen, Durchmesser und Abstand der einzelnen Poren, Richtung und Anordnung der Poren charakterisiert wird, und anderes mehr.

Gerade diese Ergebnisse bei den Eloxalschichten vermögen zu zeigen, welche Fragen sich bei anodisch erzeugten Niederschlägen und Deckschichten ergeben, und wie weit ihre Erforschung geführt werden kann.

Diese Sachlage fordert dazu auf, das anodische Verhalten der Metalle und das Problem der Passivität vom Standpunkte der Morphologie der Anodenprodukte aus auf breiterer Grundlage zu erforschen. Die hier verfolgte Absicht besteht also darin, in erster Linie die auf der Anode entstehenden Niederschläge zu charakterisieren und weiterhin zu versuchen, aus der morphologischen Betrachtung Schlüsse auf die Anodenvorgänge selbst zu ziehen.

Als Beispiel wurde das anodische Verhalten von Zink in alkalischen und neutralen Lösungen gewählt, welches für diesen Zweck mehrere Vorteile bietet:

Erstens liegen die Verhältnisse besonders einfach, weil das Metall nur Ionen einer einzigen Wertigkeit bildet. Im Sinne *W. J. Müller's* gibt es demnach beim Zink keine chemische, sondern lediglich Bedeckungspassivität<sup>2)</sup>.

Zweitens entstehen auf Zinkanoden in den verwendeten Bädern sowohl im aktiven, als auch im passiven Zustande<sup>3)</sup> fast stets Deckschichten sichtbarer Ausmasse, deren Untersuchung auch mit relativ einfachen Hilfsmitteln möglich ist.

Drittens gehen die Verbindungen des Zinks leicht in den kristallisierten Zustand über, jedenfalls leichter als etwa die Verbindungen des Aluminiums. Da die Chemie der Zinkverbindungen weitgehend erforscht ist, ermöglichen Röntgendiagramme eine einfache Identifizierung der Anodenprodukte.

<sup>1)</sup> Eine neuere, zusammenfassende Darstellung haben *H. Röhrig* und *L. Lux* verfasst (Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Bd. 3, S. 486 ff., *Hirzel*, Leipzig 1940). Seither u. a.: *A. Roth*, *Z. anorg. Ch.* **244**, 48 (1940); *W. Herrmann*, *Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderh.* **1940**, 188; *Koll. Z.* **102**, 181 (1943); *H. Mahl*, *Korros. und Metallschutz* **17**, 1 (1941); *G. Hass* und *H. Kehler*, *Koll.-Z.* **97**, 27 (1941); *H. Fischer* und *F. Kurz*, *Korros. und Metallschutz* **18**, 42 (1942).

<sup>2)</sup> *W. J. Müller*, Buch I. c.

<sup>3)</sup> Die Passivität des Zinks in alkalischen Lösungen ist unvollkommen, denn auch im passiven Zustande des Metalles gelangen Zinkionen in Lösung, wobei allerdings noch nicht entschieden ist, ob ein direktes Inlösengehen des Zinks als Ion, oder bloss eine rein chemische Auflösung des durch den anodischen Angriff entstandenen Zinkoxyds durch die Badflüssigkeit stattfindet.

Schliesslich stehen Erfahrungen aus der Praxis zum Vergleich zur Verfügung, einmal über die Korrosion von Zink und verzinkten Metallen<sup>1)</sup>, bei denen das Zink infolge seines unedlen Potentials zur Anode wird, so dass die Korrosion weitgehend einem anodischen Angriff gleichzusetzen ist, sodann über gewisse Verfahren zur Oberflächenveredelung, zur anodischen Erzeugung schützender und dekorativer Oberflächenschichten<sup>2)</sup>, und über Verfahren zur elektrolytischen Glanzung des Zinks<sup>3)</sup>.

Ältere, elektrochemische Daten, ergänzt und erweitert durch eigene Messungen, sind zur Herstellung des Anschlusses an die früheren Untersuchungen der chemisch-morphologischen Betrachtung vorangestellt.

## II. Versuche mit Natronlauge als Elektrolyt.

### A. Elektrochemisches.

#### 1. Versuchsanordnung.

In einem rechteckigen Glastroge ( $3 \times 5 \times 7,5$  cm), welcher jeweils  $80 \text{ cm}^3$  Elektrolytlösung enthielt, tauchten im Abstände von 4 cm zwei stabförmige Zinkelektroden<sup>4)</sup> gerade so weit ein, dass die benetzte Oberfläche  $10 \text{ cm}^2$  betrug. Sie wurden vor Versuchsbeginn mit konzentrierter Salzsäure ( $d = 1,12$ ) abgeätzt, mit destilliertem Wasser abgespült und noch nass in die Zelle eingesetzt, befanden sich also in einem aktiven Zustande<sup>5)</sup>. Die elektrische Schaltung bestand aus einem als Potentiometer geschalteten Widerstand von 108 Ohm, der an eine Akkumulatorenbatterie von 8 Volt angeschlossen war. Stromstärke und Badspannung wurden in der üblichen Weise mit Präzisionsinstrumenten gemessen. Zur Verfolgung der anodischen und kathodischen Einzelpotentiale diente eine *Haber-Luggin'sche* Kapillare, die mit dem verwendeten Elektrolyten gefüllt war und über ein Gefäss mit gesättigter Kaliumchloridlösung mit einer n. Kalomelektrode in Verbindung stand. Die gemessenen Potentiale sind durchwegs auf die n. Wasserstoffelektrode umgerechnet. Das Bad wurde kräftig durchgerührt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt und die Temperatur protokolliert. Ein besonderer Schutz der Zelle gegen das Kohlendioxyd der Luft bestand nicht<sup>6)</sup>.

2. Einen Überblick über das anodische Verhalten des Zinks in Natronlauge verschiedener Konzentration verschaffen die Strom-

<sup>1)</sup> In den letzten Jahren waren mehrere Untersuchungen dem sogenannten weissen Zinkrost („white rust“, „bloom“), dem Korrosionsprodukt von Zink und verzinkten, anderen Metallen gewidmet. Durch Röntgenuntersuchungen gestützte Resultate bringt neben einer kritischen Würdigung älterer Arbeiten *F. R. Morral* (Tr. Elektrochem. Soc. **77**, 279 (1940)). Neben undefinierbaren Röntgendiagrammen traten vor allen Dingen die von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCO}_3$  und basischem Carbonat der Zusammensetzung  $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  auf, wobei das gegenseitige Mengenverhältnis von den örtlichen Bedingungen der Korrosion abhängig war.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. A.P. 1953997, A.P. 1953998.

<sup>3)</sup> *W. J. H. Vernon* und *E. G. Stroud*, Nature **142**, 477 (1938).

<sup>4)</sup> Reinstzink in Stangen von 6 mm Durchmesser. Gegenüber Zinkblech bot dieses Elektrodenmaterial den Vorteil einer größeren Krystallitstruktur, so dass das Verhalten der verschiedenen orientierten Einzelkrystallite beobachtet werden konnte.

<sup>5)</sup> *Centnerszwer* und *Drucker*, J. chim. phys. **13**, 188 (1915).

<sup>6)</sup> Eine geringe Carbonatisierung des Bades bringt keine wesentlichen Änderungen mit sich, wie in einer späteren Mitteilung noch ausgeführt werden wird.

dichtepotentialkurven Fig. 1. Das Ruhepotential liegt bei rund  $-1,24$  Volt<sup>1)</sup>. Schon sehr kleine anodische Stromdichten (etwa  $1 \text{ mA/cm}^2$ ) bewirken eine Veredlung des Anodenpotentials um ca.  $0,03$  Volt. Weiter ansteigende Stromdichte, wie sie sich beim Steigern der Badspannung einstellt, bringt nur noch eine sehr geringe

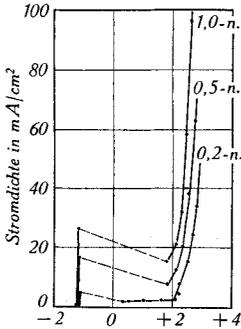


Fig. 1. -

Stromdichte/Anodenpotential.  
 $1,0\text{-n.}, 13^\circ$ ;  $0,5\text{-n.}, 15^\circ$ ;  $0,2\text{-n.}, 15^\circ$ .

Verschiebung nach der positiven Seite hin. Erst wenn eine bestimmte Mindeststromdichte erreicht ist, ändert sich das Anodenpotential sprunghaft, im Verlaufe weniger Sekunden um mehr als  $3$  Volt; die Zinkanode wird „passiv“ und Sauerstoffentwicklung setzt ein.

Bei erneuter Steigerung der Stromdichte nimmt das Anodenpotential vorerst noch etwas stärker, dann immer weniger zu, und scheint auch für Bäder verschiedener Konzentration einem ähnlichen Endwert zuzustreben<sup>2)</sup>.

3. Da das Verhalten des Zinks bei kathodischer Polarisierung leicht zu übersehen ist — schon sehr geringe Stromdichten bringen es infolge der Wasserstoffüberspannung auf rund  $-2,0$  Volt, worauf es annähernd konstant bleibt —, können zur Beschreibung des anodischen Verhaltens auch Kurven dienen, welche die Abhängigkeit der Badspannung von der Stromdichte darstellen. Dabei ergibt sich der Vorteil, dass die erforderlichen Messungen kürzere Zeit beanspruchen als Potentialmessungen nach der Kompensationsmethode. Da an der Anode unter allen Umständen mehr oder weniger Zink als Zinkat in Lösung geht<sup>3)</sup>, sind die Messungen, wenn das Verhalten des Zinks in möglichst zinkfreier Lösung untersucht werden soll, rasch durchzuführen.

Fig. 2 zeigt derartig ermittelte Stromspannungskurven. Der Anlauf der aktiven Kurvenäste ist fast ausschliesslich auf die kathodische Polarisierung zurückzuführen, ihr Abreißen auf die Passivierung der Anode.

<sup>1)</sup> N. T. M. Wilsmore, Z. physikal. Ch. **36**, 93 (1901), fand für  $1\text{-n. KOH}$ :  $-1,236$ , für  $1\text{-n. KOH} + 0,01\text{-m. K}_2\text{ZnO}_2$ :  $-1,243$  V.

<sup>2)</sup> Stromdichtepotentialkurven für Zinkanoden in  $1\text{-n. NaOH}$  ( $25^\circ$ ) haben schon vor einiger Zeit Fr. Jirsa und K. Loris (Z. physikal. Ch. **113**, 235 (1924)) gegeben. Der aktive Kurvenast deckt sich befriedigend mit dem in Fig. 1 dargestellten. Die Passivierung tritt aber bei den genannten Autoren erst bei höheren Stromdichten ein, da sie eine höhere Versuchstemperatur benutzten. Den passiven Kurvenast fanden sie um mehr als  $1$  Volt unedler.

<sup>3)</sup> Die Sauerstoffentwicklung in  $1\text{-n. NaOH}$  bei  $13^\circ$  betrug bei einer Badspannung von  $3; 4; 5$  Volt  $2; 30; 70\%$  der dem gesamten Stromdurchgang entsprechenden Menge. Da die Stromdichte gleichzeitig stark zunimmt, steigt auch der auf das Inlösunggehen von Zink entfallende Stromanteil mit steigender Badspannung an.

Messungen von *Hedges*<sup>1)</sup>, welcher eine ähnliche Versuchsanordnung benutzte, ordnen sich dem Sammeldiagramm Fig. 2 befriedigend ein. *Hedges* hat ausserdem gezeigt, dass für NaOH-Konzentrationen zwischen 1-n. und 4-n. die Stromdichte, bei welcher momentane Passivierung<sup>2)</sup> eintritt, linear mit der Konzentration ansteigt (Fig. 3, nach *Hedges*).

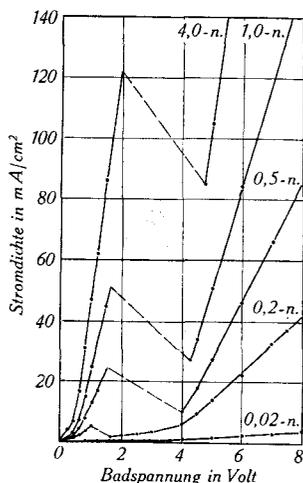


Fig. 2.

Stromdichte/Badspannung.  
Kurven für verschiedene Badkonzentrationen.

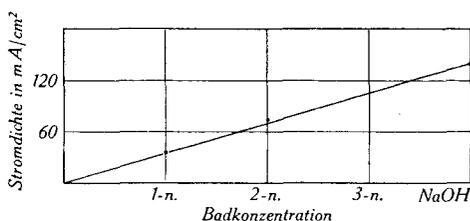


Fig. 3.

(nach *Hedges* l. c.). Lineare Abhängigkeit zwischen Badkonzentration und passivierender Stromdichte.

Mit sinkender Badspannung bleibt der passive Zustand an der Anode bis zu Stromdichten erhalten, die erheblich unter den zur Passivierung notwendigen liegen, und erst bei niedrigen Werten kehrt der aktive Zustand zurück. *W. J. Müller*<sup>3)</sup> hat schon vor langer Zeit ein derartiges Verhalten an Zinkanoden in natriumsulfathaltigen Natronlauge-Bädern beschrieben. Die Stromspannungskurven für steigende und fallende Badspannung decken sich daher nur zum Teil und weisen für ein mittleres Spannungsgebiet ein hysteretisches Verhalten auf. Dies geht auch aus den Messungen *Hedges*' deutlich hervor. *Hedges* stellte weiter fest, dass bei sorgfältiger Verminderung der Badspannung an der Anode Oszillationen zwischen dem passiven und dem aktiven Zustande auftreten, die in verdünnterer Lauge (1-n., 2-n.) nach einer Induktionsperiode einsetzen und einer raschen Dämpfung unterliegen, in konzentrierterer (4-n.) aber stundenlang anhalten können.

Geht man bei den Versuchen zu Fig. 2 nach Eintritt der Passivierung mit der Badspannung beispielsweise auf 1 Volt zurück, so wird die Anode in 4-n. NaOH sofort wieder voll aktiv, in 1-n. und 0,5-n. erreicht sie einen Zwischenzustand, und in 0,2-n. NaOH bleibt sie passiv. Dieses Gebiet der Zwischenzustände, welches seine Bedeutung für die anodische Glanzung besitzt (vgl. unten), ist dadurch charakterisiert, dass in seinem Bereiche die Stromdichte nahezu un-

<sup>1)</sup> *E. S. Hedges*, Soc. 1926, 1533, 2580.

<sup>2)</sup> *W. J. Müller* (vgl. z. B. Die Bedeckungstheorie usw., S. 10) hat nachdrücklich darauf hingewiesen, dass es eine passivierende Stromdichte schlechthin nicht gibt, indem die passivierende Stromdichte mit der Passivierungszeit in Beziehung steht.

<sup>3)</sup> *W. J. Müller*, Z. El. Ch. 11, 755 (1905).

abhängig von der angelegten Badspannung ist, dass also das Anodenpotential die Stromdichte selbst reguliert.

4. Die bisherigen Ausführungen sind insofern noch unvollständig, als die Zeit nicht in Rechnung gestellt wurde. Es ist daher noch kurz auf die Veränderungen von Bad und Elektrodenpotential bei laufender Elektrolyse einzugehen.

Wenn die Elektrolyse längere Zeit dauert, so tritt Passivierung noch bei Stromdichten ein, die unterhalb jener für momentane Passivierung liegen. Man wird beachten haben, dass in den Figg. 1 und 2 die aktiven Kurvenäste nicht bei derselben Stromdichte abbrechen. Dies rührt davon her, dass Potentialmessungen mehr Zeit beanspruchen als eine Ablesung der Badspannung. Der zeitliche Einfluss ist in erster Linie eine Folge der Veränderung der Badzusammensetzung, in geringerem Masse auch eine Folge anodischer Niederschlagsbildung.

Fig. 4 veranschaulicht die Zunahme der Zinkkonzentration während der Elektrolyse. Nach 5 Minuten entspricht der Konzentrationsanstieg noch dem gesamten Stromdurchgang, wie die Planimetrierung

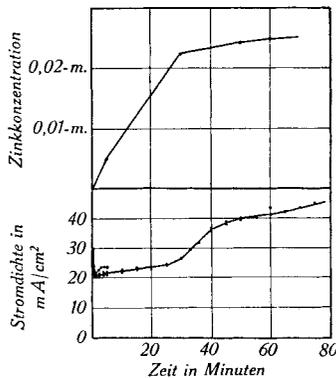


Fig. 4.

Elektrolyse bei konstanter Badspannung von 1,3 Volt in 1-n. NaOH bei 16°. Obere Kurve: Zunahme der Zinkkonzentration im Elektrolyten. Untere Kurve: Stromdichte/Zeit.

der Stromdichtezeitkurve unter Berücksichtigung der Anodenoberfläche ergibt. An der Kathode wird vorerst nur Wasserstoff abgeschieden. Nach 30 Minuten beträgt die in Lösung befindliche Zinkmenge noch 80 % der anodisch gelösten, nach 50 Minuten noch 45 % und nach 60 Minuten nur noch 33 %. Gleichzeitig nimmt die Wasserstoffentwicklung an der Kathode erst langsam, dann schneller ab, und an ihre Stelle tritt eine schwammige Zinkabscheidung. Zum Schluss arbeitet die Zelle ohne Gasentwicklung. Die Verschiebung des Kathodenpotentials nach der unedlen Seite infolge der Wasserstoffüberspannung geht daher bis nahe an den Ausgangswert zurück.

Das Anodenpotential wird sofort nach dem Anlegen der Badspannung um 0,03—0,04 Volt edler (Fig. 5), behält hierauf seinen Wert unverändert bei, solange die Wasserstoffentwicklung an der Kathode noch andauert, und steigt sodann bis zum Eintritt des Passivierungssprunges noch langsam um 0,06 Volt an. Nach dem Sprunge wird es noch etwas edler, scheint aber einem Endwert zuzustreben.

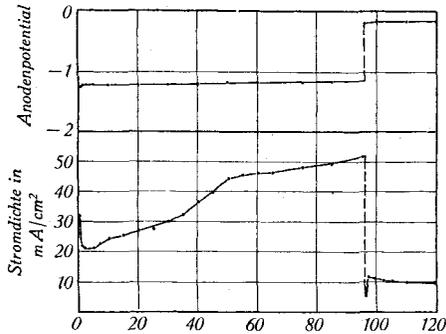


Fig. 5.

Elektrolyse bei konstanter Badspannung von 1,3 Volt in 1-n. NaOH bei 14,5°. Obere Kurve: Gang des Anodenpotentials während der Elektrolyse. Untere Kurve: Stromdichte/Zeit.

Während der aktiven Periode kann sich auf der Anode ein Niederschlag absetzen, wie im nächsten Abschnitt noch ausführlicher dargestellt wird. Da dieser die Anode in der Regel nur zum kleineren Teile bedeckt, und ausserdem wenig dicht ist, beeinflusst er das Anodenpotential kaum<sup>1)</sup>. Deshalb gibt eine frische Anode im gebrauchten, zinkhaltigen Bad dasselbe Potential wie die gebrauchte, aber noch nicht passivierte Anode. Ist jedoch in einer Zelle einmal Passivierung eingetreten, so wird bei den gleichen Spannungsverhältnissen auch eine frische Anode sofort oder doch in sehr kurzer Zeit passiv. Man wird daher annehmen dürfen, dass bis zum Passivierungssprunge die unbedeckte, freie Anodenoberfläche sich nur ein wenig verkleinert, im übrigen aber nicht verändert, und dass auch die elektrochemischen Vorgänge, die an ihr stattfinden, dieselben bleiben.

### B. Zur Chemie und Morphologie der Anodenprodukte.

Nachdem bisher, wenigstens in den Umrissen, ein Bild vom anodischen Verhalten des Zinks in Natronlauge vom elektrochemischen Standpunkte aus gegeben worden ist, sollen nun die sichtbaren Veränderungen an der Anode untersucht werden. Allgemein gilt: Zinkanoden im aktiven Zustande werden stark angeätzt; falls sich auf ihnen Reaktionsprodukte abscheiden, handelt es sich stets um lockere Niederschläge, die erst, wenn sie in grösserer Menge auftreten,

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Verlag Chemie, Berlin 1933.



Fig. 6

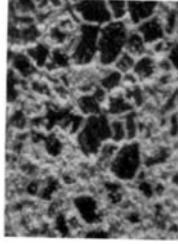


Fig. 7



Fig. 9

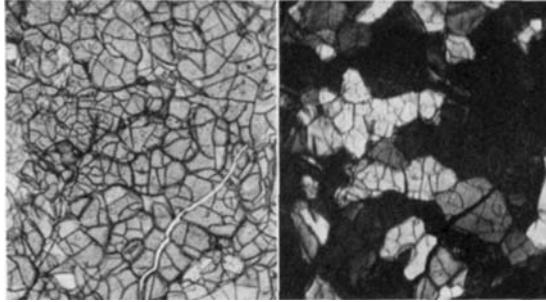


Fig. 10

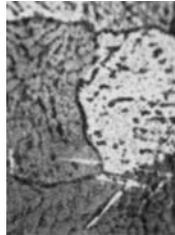


Fig. 14

Fig. 6 (100/1). Treppenförmige Ätzung der Zinkkristallite. 1-n. NaOH, 17,5°, Badspannung 1 V, 15 Minuten.

Fig. 7 (25/1). Abscheidung von  $\gamma$ -Zinkhydroxyd auf den Krystallitgrenzen des Zinks. 0,9-n. NaOH, 14°, Badspannung 0,5 V, 45 Minuten.

Fig. 9 (25/1). Geschlossene Schicht von  $\gamma$ -Zinkhydroxyd. Die Krystallitgrenzen des darunter liegenden Zinks sind deutlich sichtbar. Dieselbe Elektrode wie auf Fig. 7, an einer anderen Stelle.

Fig. 10 (50/1). Oxydische Deckschicht, isoliert nach dem Quecksilberverfahren. Links im gewöhnlichen, rechts im polarisierten Licht. 1-n. NaOH, 16°, Badspannung 2 V, 145 Minuten.

Fig. 14 (100/1). Oxydische Deckschicht. Kontraktionsrisse gaben Anlass zu der löcherigen Anätzung des unter der Deckschicht liegenden Zinkmetalles. 0,5-n. NaOH, 18°, 1,7—1,8 V, 15 Minuten.

zusammenhängende Schichten bilden. Im passiven Zustande bleibt der Angriff auf das Metall gering; die Anode überzieht sich mit einem zuerst kaum sichtbaren, zusammenhängenden oxydischen Film.

### 1. Die Niederschlagsbildung auf der aktiven Anode.

Beim anodischen Angriff in Natronlauge und unter Bedingungen, die nicht zur Passivierung führen, werden die Krystallite des Zinkmetalles in einzelnen Schichtpaketen abgetragen, so dass die Krystallitoberfläche gestuft erscheint<sup>1)</sup> (Fig. 6, Tafel I). Einen besonders starken Angriff erleidet die Zinkanode auf den Krystallitgrenzen, welche vertieft und ausgeweitet werden. Nach einiger Zeit, die zwischen einer Viertelstunde und einer Stunde schwankt, beginnt auf der Anode die Abscheidung eines weissen Niederschlages, der nach der Röntgenuntersuchung hauptsächlich aus  $\gamma$ -Zinkhydroxyd besteht; bisweilen enthält er dazu geringere Mengen weisses Zinkoxyd. Stets nimmt die Niederschlagsbildung ihren Ausgang von Vertiefungen in der Anodenoberfläche, insbesondere von den vertieften Krystallitgrenzen aus, unzweifelhaft deshalb, weil dort, infolge der geringeren Durchmischung des Elektrolyten durch die Rührung, die Zinkkonzentration in der Lösung am grössten ist und die Übersättigung am ersten erreicht wird. Auf der Oberfläche der Anode entsteht so ein Netz von Zinkhydroxyd, welches den Krystallitgrenzen der metallischen Unterlage folgt (Fig. 7, Tafel I). Immerhin entsteht das Hydroxyd nicht frei im Spaltenraum, sondern als typische, wenn auch lockere Deckschicht, denn die Hydroxydstreifen sind meistens deutlich zweireihig, wie das der schematische Schnitt senkrecht zur Metalloberfläche (Fig. 8) andeutet.

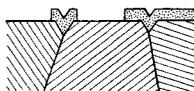


Fig. 8.

Schematischer Schnitt durch die Hydroxydstreifen auf den Krystallitgrenzen. Schraffiert: Zink, punktiert:  $\gamma$ -Zinkhydroxyd.

Von den Spalten aus wachsen die Hydroxydschichten weiter, bis sie schliesslich die Krystallite ganz bedecken, aber noch auf der geschlossenen Schicht erkennt man infolge der geschilderten Bildungsweise die Krystallitgrenzen des darunter liegenden Zinkmetalles (Fig. 9, Tafel I). Erst wenn die Schicht dicker geworden ist, verschwindet diese Oberflächenstruktur.

<sup>1)</sup> Als Ätzflächen treten am Zink vor allem (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) auf. Vgl. *G. Aminoff*, Z. Kryst. **65**, 23 (1927); *Buntaro Fujita*, Mem. Coll. Science Kyoto Imp. Univ. [A] **12**, 159 (1929), C. **1929**, II, 1344 und besonders *M. Straumanis*, Z. Kryst. **75**, 430 (1930).

Über den Lamellenbau als allgemeingültiges Bauprinzip der Metallkrystalle hat unlängst *Ludw. Graf* eine Arbeit veröffentlicht (Z. El. Ch. **48**, 181 (1942)).

Da es nicht möglich ist, das Bad völlig gleichmässig durchzuführen, herrschen nicht überall auf der Oberfläche der Anode genau dieselben Bedingungen. Man beobachtet daher meist die einzelnen Stadien der Bedeckung gleichzeitig auf ein und derselben Anode an verschiedenen Stellen. Falls grosse Anteile der Oberfläche bedeckt werden, findet Passivierung bei kleinerer Gesamtstromdichte statt, weil die effektive Stromdichte an den freien Oberflächenstellen entsprechend anwächst. Eine gänzliche Bedeckung der Anode durch die Hydroxydschicht wurde nie beobachtet.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf Bäder mit 1-n. NaOH. In wesentlich konzentrierteren Bädern, z. B. in 4-n. NaOH trat in der Versuchsdauer von einigen Stunden keine Hydroxydabscheidung auf der Anode mehr ein; das Lösungsvermögen des Bades für Zinkhydroxyd war offenbar zu gross geworden. Hydroxydabscheidung aus konzentrierten Bädern ist noch möglich, wenn man von vornherein von stark zinkhaltigen Bädern ausgeht, doch soll dieser Fall ausser Betracht bleiben. Die Anätzung der Zinkkrystallite verläuft ähnlich, wie in 1-n. NaOH, auf den Krystallitgrenzen, dagegen bleiben oft sehr dünne, metallische Wände wabenartig stehen; wahrscheinlich ist das verwendete Metall nicht so rein, dass sich nicht *Tammann'sche* Zwischenschichten hätten bilden können, die in weniger konzentrierten Laugen Anlass zu verstärktem Angriff auf den Krystallitgrenzen geben, in konzentrierten aber wenigstens teilweise ungelöst zurückbleiben.

In wenig verdünnteren Laugen als 1-n., z. B. 0,5-n. NaOH verhalten sich die Anoden hinsichtlich der Ätzung und der Hydroxydbedeckung ähnlich wie in 1-n. NaOH. In stärker verdünnten ist der aktive Zustand so wenig haltbar, dass Hydroxydabscheidung kaum möglich ist.

Von den bekannten Modifikationen des Zinkhydroxydes<sup>1)</sup> tritt somit als Anodenniederschlag in Natronlauge stets nur jenes auf, welches nach dem herrschenden Bildungsmilieu zu erwarten ist, nämlich das  $\gamma$ -Hydroxyd. Geringe Unterschiede in den Röntgendiagrammen der einzelnen Niederschläge, namentlich in den innersten Linien, scheinen darauf hinzuweisen, dass in den Bildungsvorgang noch andere, vorläufig nicht übersichtbare Faktoren eingreifen. Doch treten derartige Unterschiede gelegentlich auch bei auf nicht-elektrochemischem Wege hergestellten Präparaten von  $\gamma$ -Hydroxyd auf.

---

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Feitknecht*, *Helv.* **13**, 314 (1930); *G. F. Hüttig*, in *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, *Hydroxyde und Oxyhydrate*, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1937, S. 408.

Von den übrigen, bekannten Modifikationen des Zinkhydroxydes wurde bei den beschriebenen Versuchen nur noch das  $\delta$ -Hydroxyd angetroffen, und zwar nicht als Niederschlag auf der Anode, sondern als Badsediment (Badzusammensetzung 0,125-m. Zinkat (als  $\text{NaHZnO}_2$  gerechnet) + 0,75-n. freie NaOH, Badspannung 0,5 Volt.

Neben dem Zinkhydroxyd enthält der Anodenniederschlag bisweilen merkliche Mengen Zinkoxyd, das an den Röntgendiagrammen sowie an der orangen Lumineszenzfarbe<sup>1)</sup> leicht zu erkennen ist.

## 2. Die oxydische Deckschicht auf der passiven Anode.

Stromspannungswerte, die dem Stromanstieg im passiven Zustande, sowie den horizontalen Kurvenstücken für 0,5-n. NaOH (vgl. Fig. 5) und verdünntere Laugen entsprechen, rufen auf der Anode die Abscheidung einer dichten, dunkelfarbigem, oxydischen Deckschicht hervor. Unmittelbar nach dem Passivierungssprunqe ist die Anode noch hell und metallisch glänzend; die Deckschicht, die in den Bereich des Sichtbaren tritt, wächst auf der Anode erst nach bereits vollzogener Passivierung heran. Die anschliessenden Betrachtungen beziehen sich in erster Linie auf den chemischen Aufbau und auf die Struktur der Deckschicht, während auf den Vorgang der Passivierung erst in der nächsten Mitteilung eingegangen wird.

Die auffallendste Eigenschaft der Deckschicht ist ihre dunkle Färbung<sup>2-5)</sup>, da einfache Zinkverbindungen mit so starker Lichtabsorption sonst nicht bekannt geworden sind<sup>6)</sup>. Ausser Zweifel steht, dass die Färbung nicht durch Verunreinigungen bedingt ist, denn Elektroden aus besonders gereinigtem Metall<sup>7)</sup> färben sich genau so, wie die in den vorliegenden Untersuchungen meist verwendeten Zinkstangen. Auch gröbere Relikte von metallischem Zink oder eine Verzahnung von Deckschicht und Elektrodenmetall können nicht die Ursache der Färbung sein, denn man kann in der gefärbten Deckschicht Bezirke finden, die, soweit das Auflösungsvermögen des Mikroskopes reicht, völlig homogen sind, und unter der Deckschicht ist die Metalloberfläche spiegelnd glatt, wie leicht festzustellen ist, wenn die Deckschicht nur geringe Dicke aufweist. Über die Farbtöne, die bei der Entstehung der Deckschicht durchlaufen werden, orientiert Tabelle 1, der noch folgende Ergänzungen beizufügen sind:

a) In 4-n. NaOH tritt keine völlige Schwärzung mehr ein. Ausserdem ist in Bädern dieser und höherer Konzentration die Färbung von der Durchmischung des Elektrolyten abhängig; starkes Rühren verhindert die Anfärbung ganz.

<sup>1)</sup> Zinkhydroxyde erscheinen im filtrierten Licht der Quarzlampe hellgrau bis dunkel, basisches Carbonat, das allenfalls noch in Frage käme, hell bläulichweiss (*A. Kutzelnigg, Z. anorg. Ch.* **201**, 323 (1931)). Dagegen zeigen gewisse Zinkoxyde die beobachtete, orangegelbe Lumineszenzfarbe (*E. Beutel und A. Kutzelnigg, M.* **61**, 69 (1932)).

<sup>2)</sup> *E. Newbery, Soc.* **109**, 1066 (1916).

<sup>3)</sup> *E. S. Hedges, Soc.* **1926**, 2580.

<sup>4)</sup> *H. Fischer und N. Budiloff, Z. Metallkunde* **32**, 100 (1940).

<sup>5)</sup> *K. Huber, Z. El. Ch.* **48**, 26 (1942).

<sup>6)</sup> Über farbige Zinkoxyde vgl. *E. Beutel und A. Kutzelnigg, M.* **61**, 69 (1932).

<sup>7)</sup> Reinigung durch Umsublimieren.

Tabelle 1.

Badkonzentration	4,0-n.	1,0-n.	0,5-n.
Färbung der Anode	hell braungelb hell braun	hell beige violettbraun violettschwarz	hell grauviolett braunviolett blauschwarz

b) Nach der Seite der kleinen Badkonzentrationen hin konnte Dunkelfärbung noch bei der geringsten angewendeten Konzentration festgestellt werden; nach mehrstündiger Elektrolyse mit 6 Volt Badspannung färbte sich die Anode noch in 0,02-n. NaOH blauschwarz. Immerhin erscheint dann die dunkle Schicht von einem dünnen farblosen Film bedeckt, und auf der Vorderseite der Elektrode scheiden sich auf dem dunklen Grunde weisse Warzen und lockere glasige Häute von amorphem Zinkhydroxyd ab, dessen Röntgendiagramm bloss zwei sehr verwachsene „amorphe“ Ringe erkennen lässt.

c) In den Zwischentönen ist die Tiefe der Anfärbung in 1-n. NaOH und konzentrierteren Bädern von der Orientierung der Zinkkristallite wenig abhängig, in 0,5-n. und verdünnteren Laugen dagegen deutlich. Versuche mit Zinkkriställchen, welche durch Sublimation im Hochvakuum gezüchtet worden waren, scheinen darauf hinzuweisen, dass namentlich die Basisflächen des Zinks dunkler werden als die übrigen.

Die Untersuchung der Deckschicht mittels Röntgenstrahlen ergab — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen *Fischer's* und *Budiloff's* — lediglich das Vorhandensein von Zinkoxyd. Die genannten Forscher haben die Deckschicht quantitativ analysiert. Da der Zinkgehalt (74 %) zwischen dem von ZnO (80,34 %) und dem von ZnO<sub>2</sub> (67,1 %) lag, und da die dunkle Schicht in Kaliumjodid-Stärkelösung eine merkliche Blaufärbung gibt<sup>1)</sup>, schlossen sie, dass ein Teil des Zinks in der Schicht als Peroxyd vorhanden sei. Abgelöste Splitter der Deckschicht<sup>2)</sup> erzeugen jedoch beim Eintragen in Titanschwefelsäure keine Spur von Gelbfärbung, während auf chemisch-präparativem Wege<sup>3)</sup> hergestelltes, schwach gelbliches Zinkperoxyd, oder der dünne, glasige Film, der auf Zinkmetall in Wasserstoffperoxyd-haltiger Zinkchlorid-Lösung entsteht<sup>4)</sup>, und dessen Röntgendiagramm mit dem auf präparativem Wege hergestellten Zinkperoxyd übereinstimmt, alsbald kräftig gelb färben. Die zahlreichen Röntgendiagramme der anodischen Deckschicht wurden daher sorgfältigst durchsucht, ohne dass aber Linien des Zinkperoxyds hätten entdeckt werden können. Zinkperoxyd scheint demnach nicht Bestandteil der

1) Vgl. aber *A. Klemenc*, Z. El. Ch. **49**, 141 (1943).

2) Über die Isolierung der Deckschicht vgl. *K. Huber*, l. c.

3) *Z. B. G. Cogne*, C. r. **206**, 1119 (1938).

4) Vergleichspräparate verdanke ich Hrn. cand. chem. *Petermann*.

Deckschicht zu sein. Der gegenüber Zinkoxyd zu kleine Zinkgehalt lässt sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, dass die Deckschicht neben Zinkoxyd auch amorphes Zinkhydroxyd enthält. Es wurde oben erwähnt, dass in sehr verdünnten Bädern die Abscheidung von amorphem Zinkhydroxyd sichtbar wird, und auch in konzentrierteren Bädern scheint die Hydroxydbildung noch möglich zu sein, denn die dunklen Anoden sind oft deutlich von einem weissen Hauch überzogen, der ihnen ein bläuliches Aussehen verleiht. Ungeändert bleibt das Oxydationsvermögen gegen Kaliumjodidlösung.

Zinkoxyde mit Sauerstoffüberschuss erhielt *J. J. Thomson*<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von durch Ringentladung angeregtem Sauerstoff auf Zinkoxyd, doch ist die chemische Natur des entstandenen Produktes nicht näher erläutert und keine Angabe über seine Färbung mitgeteilt.

Für das Oxydationsvermögen der Deckschicht fiele ferner eine Wasserstoffsperoxydbildung durch Zinkeinschlüsse in Betracht, doch müssten diese, da sie weder mikroskopisch noch röntgenographisch erkannt werden, hochdispers und nur in kleiner Menge vorhanden sein.

Endlich könnte die Oxydationswirkung adsorbiertem Sauerstoff zuzuschreiben sein.

Besonders bemerkenswert ist die Struktur der Deckschicht. Diesbezügliche Ergebnisse sind bereits veröffentlicht<sup>2)</sup> und werden daher nur in einigen Sätzen zusammengefasst. Das Zinkoxyd, welches die Deckschicht aufbaut, ist sehr feinteilig. Die Deckschicht schrumpft daher beim Trocknen. Dickere Schichten werden dabei durch Absonderungsrisse in Schollen typischer Umgrenzung unterteilt (Fig. 10, Tafel I), und die entstandenen Schollen biegen sich schalenartig auf (Fig. 11).

Optisch äussert sich die Dispersität in der Formdoppelbrechung der Deckschicht, und zwar handelt es sich um einachsige positive oder Stäbchendoppelbrechung<sup>3)</sup>; demnach ist die Deckschicht aus parallel gelagerten Zinkoxydstäbchen aufgebaut. Unter vereinfachenden Annahmen<sup>4)</sup> kann aus den optischen Daten die Porigkeit der Schicht abgeschätzt werden. Man errechnet ein Porenvolu-

---

<sup>1)</sup> *J. J. Thomson*, Proc. Physic. Soc. London **40**, 79 (1928).

<sup>2)</sup> Vgl. *K. Huber*, l. c.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *Ambrom-Frey*, Das Polarisationsmikroskop, Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1926.

<sup>4)</sup> Die *Wiener'sche* Formel gilt nur exakt für durchgehende Stäbchen und ideale parallele Ausrichtung derselben. Beide Bedingungen dürften in der Deckschicht nur annähernd erfüllt sein. Vgl. ferner *K. Huber*, l. c., S. 28.

Beobachtungen über die Optik der in Frage stehenden Schichten sind unlängst auch von anderer Seite mitgeteilt worden (*L. Capdecombe* und *M. Orliac*, C. r. **213**, 383 (1941), auf die ich jedoch nicht näher eintreten kann, da mir infolge der Zeitumstände nur das Zentr.-Bl.-Referat zugänglich war. Sicher ist z. B. die Deckschicht auf der Basisfläche des Zinks nicht isotrop, wie die Autoren angeben, sondern optisch einachsige (Achsenbild!), aber die optische Achse steht senkrecht auf der Schichtfläche, so dass die Schicht zwischen + *Nicols* nicht aufhellt.

men von 0,8%, was in guter Übereinstimmung mit dem relativ geringen Schutzwert der Schicht<sup>1)</sup> steht.

Es erheben sich nun zwei weitere Fragen, die nach der Orientierung der Stäbchen in der Deckschicht und die nach dem Aufbau der Stäbchen selbst.

Die erste konnte anhand von Versuchen mit Zinkeinkrystallen<sup>2)</sup> beantwortet werden, auf deren Basisspaltflächen die optische Achse in der Deckschicht senkrecht steht. Die Stäbchenrichtung verläuft mithin parallel zur c-Achse des Zinkkrystalles, wie dies schematisch in Fig. 11 dargestellt ist. Auf beliebig orientierten Zink-

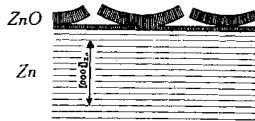


Fig. 11.

Schema für die Stäbchenstruktur einer Basisflächendeckschicht. Angedeutet ist auch das Abblättern der Schicht und die schalige Aufbiegung der einzelnen Schollen.

oberflächen dagegen steht die optische Achse in der Deckschicht unter einem bestimmten Winkel zur Normalen auf die Metalloberfläche, und wiederum scheint die Stäbchenachse parallel zur c-Achse des Zinkkrystalles zu liegen. Sicher ist, dass die Projektion der optischen Achse auf die Metalloberfläche (= Richtung der kleineren optischen Elastizität in der Deckschicht) senkrecht zur Spur der Basis des Zinkkrystalles in der Metalloberfläche steht. Man erkennt die Abhängigkeit der Orientierung von der Unterlage sehr schön an den Deckschichten von polykrystallinem Material; die Bezirke gleicher Doppelbrechung entsprechen genau den verschiedenen orientierten Kristalliten des Zinks, auf dem sich die Deckschicht gebildet hat.

Was die zweite Frage anbelangt, so ist es wahrscheinlich, dass die stäbchenförmigen Gebilde, deren Existenz aus den optischen Eigenschaften erschlossen ist, nicht auch einheitliche Teilchen im Sinne eines röntgenographischen Kohärenzbereiches darstellen. Allerdings ergab die röntgenographische Teilchengrössenermittlung eine gewisse Anisometrie, beispielsweise für die Primärteilchen der auf Fig. 10 abgebildeten Schicht ein Verhältnis der Ausdehnungen der a-Richtung des hexagonalen Zinkoxydes zur c-Richtung von rund 130:50 Å<sup>3</sup>). Jedoch geht die Doppelbrechung der Schicht bei Annäherung des Brechungsindex des Imbibitionsmittels an den des Zinkoxydes gegen Null, während, wenn eine Hauptgitterrichtung des selbst doppelbrechenden Zinkoxydes als Stäbchen-

<sup>1)</sup> H. Fischer und N. Budiloff, l. c.

<sup>2)</sup> Hergestellt nach dem Bridgman-Verfahren (P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Sci. **60**, 305 (1925)).

<sup>3)</sup> Näheres darüber steht in der folgenden Mitt.

achse bevorzugt wäre, eine endliche Restdoppelbrechung verbleiben müsste. Ausserdem gab ein optisch einheitlich orientiertes Teilstück der Deckschicht kein Faserdiagramm<sup>1)</sup>.

### 3. Zur anodischen Glänzung des Zinks in Natronlauge<sup>2)</sup>.

Die beiden vorangehenden Abschnitte gaben ein Bild von den chemischen und morphologischen Erscheinungen, welche sich an Zinkanoden abspielen, wenn diese dem Einflusse des Stromdurchganges unter Bedingungen unterstehen, unter welchen sie entweder im aktiven oder im passiven Zustande verharren. Es bleibt noch auf die Erscheinungen einzugehen, welche den elektrochemischen Bedingungen des dazwischen liegenden Gebietes entsprechen. Dieses Gebiet deckt sich annähernd mit dem der anodischen Glänzung. Abweichungen wurden schon berührt: in verdünnteren Natronlauge, in 0,5-n. NaOH und kleineren Konzentrationen, findet unter Bedingungen, die dem horizontalen Stück der Stromspannungskurven entsprechen, noch anodische Deckschichtbildung statt, wie man an der auftretenden Schwärzung erkennt, und in den konzentrierten Bädern (4-n. NaOH) kann die Deckschichtbildung auch noch bei Stromspannungswerten, die dem passiven Stromanstieg angehören, ausbleiben.

Es wurde auch schon erwähnt, dass in dem Gebiete der Zwischenzustände zwischen aktivem und passivem Zustand sich eine bestimmte Stromdichte, die von der Badspannung nahezu unabhängig ist, einstellt. Hält man umgekehrt nach Aufhebung des aktiven Zustandes an der Anode durch einen kurzen Stromstoss die Stromdichte konstant, so sinkt, falls die Stromdichte etwas zu klein gewählt wird, die Badspannung ab, und die Anode wird aktiv, was man an der Anätzung sofort erkennt, und steigt, wenn die Stromdichte etwas zu hoch ist, an unter gleichzeitiger Dunkelfärbung der Anode. Dies zeigt Fig. 12 für eine Badkonzentration von 1-n. NaOH: der aktive und der passive Kurvenast sind nach Fig. 2 eingezeichnet; die Pfeile geben an, wie sich die Badspannung in der Zeit von 15 Minuten bei konstant gehaltener Stromdichte verändert.

Die für das elektrolytische Polieren des Zinks in Natronlauge geeigneten Versuchsbedingungen haben *Vernon* und *Stroud*<sup>3)</sup> herausgearbeitet. Als Elektrolyt wird 25-proz. Kalilauge verwendet, die Stromdichte beträgt 16 Amp./dm<sup>2</sup>, die Polierung wird bei Raumtemperatur ausgeführt und dauert, wenn die Probe mit Schmirgelpapier 0000 vorbehandelt ist, eine Viertelstunde.

<sup>1)</sup> Vgl. *K. Huber*, l. c.

<sup>2)</sup> Glänzung ist auch in sauren Elektrolyten am Zink durchführbar (*E. Raub* und *B. Wullhorst*, Mitt. Forsch.-Inst. Edelmetalle, Staatl. höh. Fachsch. Schwäbisch Gmünd **6**, 1 (1941)).

<sup>3)</sup> *W. H. J. Vernon* und *E. G. Stroud*, *Nature* **142**, 477 (1938).

Die von den genannten Autoren mitgeteilten Stromspannungskurven zeigen jenen typischen Verlauf, der stets<sup>1)</sup> zu beobachten ist, wenn eine elektrolytische Zelle anodische Glänzung zulässt.

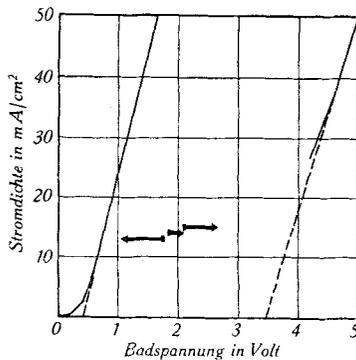


Fig. 12.

Veränderung der Badspannung bei konstant gehaltener Stromdichte in Gebiete zwischen dem aktiven und dem passiven Zustande.

Das Kurvenbild ist leicht zu verstehen: man erkennt, beispielsweise an der Kurve für einen Elektrodenabstand von 2,5 mm nach *Vernon* und *Stroud* (Fig. 13) den ersten, steilen Stromanstieg, der dem aktiven Kurvenast entspricht, dann, nach dem Absinken der Stromdichte infolge der Aufhebung des aktiven Zustandes, das horizontale Kurvenstück, welches die elektrochemischen Bedingungen für die Glänzung kennzeichnet, und schliesslich den erneuten Anstieg der Stromdichte, welcher den passiven Kurvenast repräsentiert.

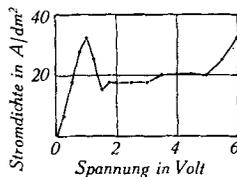


Fig. 13.

(nach *Vernon* und *Stroud*)

Elektrodenabstand 2,5 mm. Die übrigen Bedingungen s. Text.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, den Mechanismus der anodischen Glänzung abzuklären. In vielen Fällen, z. B. bei der Glänzung von Kupfer in Phosphorsäure, erwies sich, wie schon *Jacquet* (l. c.) bemerkte, der der Anode anhaftende Flüssig-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *P. A. Jacquet*, *Rév. métall.* **35**, 41 (1938). Einen Überblick über sämtliche wichtigen Arbeiten für alle untersuchten Metalle und verwendeten Bäder seit der Einführung des Verfahrens um 1930 bis Mitte 1940 bringt *P. A. Jacquet*, *Rév. métall.* **37**, 210, 244 (1940).

keitsfilm als ausschlaggebend. Nach *Elmore*<sup>1)</sup> ist elektrolytische Polierung dann zu erwarten, wenn die Geschwindigkeit der anodischen Auflösung des Metalls durch den Konzentrationsgradienten um die Anode begrenzt ist. Denn dieser ist grösser an Vorsprüngen, die sich daher rascher lösen, so dass eine Einebnung der Anodenoberfläche zustande kommt. Die metallische Struktur der Anode findet in der Art der Metallauflösung keinen Ausdruck, weil der konzentrierte, anodische Flüssigkeitsfilm allein die Auflösungsgeschwindigkeit bestimmt.

In andern Fällen, z. B. beim Aluminium<sup>2)</sup>, regelt die anodisch entstehende Deckschicht den Metallabtrag. Die Oxydschicht bildet sich namentlich in den vertieften Stellen der Oberfläche, Spitzen und Grate ragen heraus und unterliegen einer verstärkten Auflösung. Das elektrolytische Polieren entfernt somit stets nur die Rauigkeiten der Oberfläche, es vermag aber die Fläche selbst nicht plan zu machen und bedarf daher immer eines Vorschleifens.

Die elektrolytische Glänzung des Zinks in Natronlauge ist sehr wahrscheinlich ebenfalls mit der Bildung einer anodischen Deckschicht, nämlich der im passiven Zustande sichtbar werdenden Oxydschicht, verknüpft. Der Zwischenzustand zwischen aktiven und passiven Verhalten der Anode, welcher sich morphologisch durch die Glänzung äussert, ist durch die Konkurrenz der Entstehung der anodischen Deckschicht und ihrer Wiederauflösung in der als Elektrolyt dienenden Natronlauge<sup>3)</sup> bedingt. In verdünnteren Laugen, von 0,5-n. an abwärts, ist Glänzung offenbar deshalb nicht mehr möglich, weil deren Lösegeschwindigkeit für Zinkoxyd zu klein ist. Auf die Bedeutung der oxydischen Deckschicht für die Glänzung weist auch die folgende Beobachtung hin: Behandelt man eine Zinkanode in 0,5-n. NaOH bei Bedingungen des horizontalen Kurvenstückes der Stromspannungskurve, so bedeckt sich das Anodenmetall, wie weiter oben beschrieben, mit einer Deckschicht. Unter Kontraktionsrissen, die in dieser Schicht entstehen, und durch sie in der Anordnung festgelegt, erscheinen im Metall Reihen von runden bis ovalen Gruben (Fig. 14, Tafel I). Solche reihenweise angeordnete Gruben können aber auch dann auftreten, wenn im übrigen die Bedingungen für die Glänzung gegeben sind, wenn also die anodische Deckschicht nicht sichtbar wird.

---

<sup>1)</sup> *W. C. Elmore*, *Appl. Physics* **10**, 724 (1939).

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung der technisch verwendeten Verfahren findet sich bei *H. Röhrig* und *L. Lux*, *Oberflächenschutz des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen*, in *Die Korrosion metallischer Werkstoffe*, Bd. III, *Hirzel*, Leipzig 1940, S. 522 ff.

<sup>3)</sup> Auch dickere Deckschichten lösen sich bei längerem Stehen der Elektroden in der offenen Zelle auf. Damit wird deutlich, dass die Oxydschicht einem stationären Zustande entspricht. (Vgl. *F. Foerster*, *Elektrochem. etc.*, S. 228, 432.)

### III. Zusammenfassung.

1. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, den anodischen Angriff und die anodische Niederschlags- und Deckschichtenbildung auf Zinkmetall in Abhängigkeit vom elektrochemischen Verhalten des Metalles zu untersuchen.

2. Wie schon länger bekannt, können Zinkanoden in Natronlaugen verschiedener Konzentration je nach den herrschenden Stromspannungsbedingungen einen aktiven oder einen passiven Zustand annehmen.

3. Auf der aktiven Anode entsteht als Niederschlag neben geringen Mengen von weissem Zinkoxyd vorwiegend  $\gamma$ -Zinkhydroxyd. Besonders kennzeichnend ist dessen morphologische Ausbildung auf der Elektrode.

4. Auf der passiven Anode entsteht eine dunkelfarbige, oxydische Deckschicht von eigenartiger Struktur. Unter Umständen können daneben auch geringe Mengen von amorphem Zinkhydroxyd entstehen.

5. Sehr dünne, oxydische Deckschichten scheinen auch massgebend zu sein für die anodische „Glänzung“ des Zinks, die bei Bedingungen stattfindet, welche zwischen denen des aktiven und des passiven Zustandes liegen.

6. Eine ausführlichere Diskussion von Chemismus und Struktur der anodischen Niederschläge und Deckschichten folgt in einer zweiten Mitteilung, welche dem anodischen Verhalten des Zinks in natriumsalzhaltigen Natronlaugen gewidmet ist.

Bern, Chemisches Institut der Universität,  
Anorganische Abteilung. April 1943.

---

### 105. Recherches sur l'absorption des gaz nitreux par le gel de silice et par les hydroxydes de calcium et de glucinium

par E. Briner et E. Löwy.

(28 IV 43)

Les articles précédents<sup>1)</sup> ont mis en évidence les particularités de l'absorption de l'oxyde d'azote et des gaz nitreux par le gel de silice. Il a été reconnu dans ces recherches que l'on pouvait facilement retenir dans le gel de silice les gaz nitreux, même dilués, et les libérer à nouveau ensuite à l'état plus ou moins concentré en chauffant le gel. Ainsi, le gel de silice peut servir d'agent pour la récupé-

<sup>1)</sup> E. Briner et B. Sguaitamatti, Helv. **24**, 421 (1941) et B. Sguaitamatti, Thèse, Genève 1941.