

148. CdO auf Cadmiumanoden in Alkalihydroxidlösungen?

von **K. Huber** und **S. Stucki**

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

(13. VI. 68)

Summary. Anodic films formed potentiostatically in 1M NaOH on Cadmium electrodes were examined by means of electron diffraction under carefully controlled conditions. Glancing incidence electron diffraction indicates the presence of $\text{Cd}(\text{OH})_2$ on the electrolyte side of the film and of CdO on the metal side. Transmission electron diffraction of thin isolated films indicates only $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in films formed below the Flade-potential of the CdO electrode, but CdO along with $\text{Cd}(\text{OH})_2$ above the Flade-potential. In these films selected area diffraction reveals spots consisting exclusively of a very thin oxid layer.

Einleitung. In einem Vortrag im Jahre 1952 [1] wurde auf Grund von elektronenmikroskopischen und -diffraktographischen Untersuchungen dargelegt, dass sich auf einer Cadmiumelektrode nach der Passivierung in Alkalilauge neben Cadmiumhydroxid auch Cadmiumoxid nachweisen lässt. Der Vergleich mit anderen Metallen, insbesondere mit Zink, führte zur Auffassung, dass nach Eintritt der Passivierung das Metall nicht mehr aktiv in Lösung geht, sondern in einer fest-fest-Reaktion eine kristalline Oxidschicht bildet, die sich ihrerseits, da das Oxid im herrschenden Milieu gegenüber dem Hydroxid instabil ist, in einer chemischen Folgereaktion in Hydroxid umwandelt.

In der Folgezeit ist das Vorhandensein von kristallinem Oxid unter den erwähnten Bedingungen teils bestätigt, mehrheitlich aber aus Gründen, die nicht stichhaltig erscheinen, bestritten worden [2] [3] [4].

Merkwürdigerweise ist der Einwand nie erhoben worden, das nachgewiesene Oxid könnte im Diffraktographen selbst aus Hydroxid entstanden sein. Hydroxid ist im Vakuum der Elektronenstrahlgeräte metastabil und kann sich unter dem Elektronenbeschuss umwandeln. Tatsächlich führten wir seinerzeit die Versuche ohne besondere Vorsichtsmassnahmen durch. Aus diesem Grunde und weil wir heute über bessere experimentelle Hilfsmittel verfügen¹⁾ – erwähnt seien Präparatenkühlung und Feinstrahluntersuchungen – haben wir die Frage noch einmal aufgenommen.

Die Präparate dieser Arbeit wurden aus reinstem (99,99%) Cadmium-Walzblech, also polykristallinem Material, hergestellt. Fig. 1 zeigt die für die Formierung der Cadmiumanoden verwendete Schaltung, Fig. 2 die Elektrolysezelle. Als Elektrolyt diente 4-proz., d. h. ca. 1M NaOH, als Bezugs- (RE) und Gegenelektrode (GE) eine HgO-Elektrode in einer NaOH-Lösung derselben Konzentration, über die Hähne A und B konnte der Elektrolyt vor dem Versuch durch Durchleiten von Reinststickstoff entlüftet werden. Die Testelektroden (TE) wurden in Anlehnung an die Literatur, speziell an die Arbeit von BREITER und VEDDER [3] vorbereitet: Ätzen mit konzentrierter Salpetersäure, chemisches Glänzen in einer Mischung von Eisessig und 30-proz. Wasserstoffsuperoxid-Lösung. Nach Anbringen der Zuleitung und Abdecken der Oberfläche bis auf eine Fläche von 3 × 3 mm mittels Teflonklebstreifen erfolgte unmittelbar vor dem Versuch während einiger Minuten eine kathodische Belastung bei –1,5 V gegen die HgO-Elektrode, um allfällige Oxide auf der Cadmiumoberfläche zu reduzieren. Von grösster Wichtigkeit ist,

¹⁾ SIEMENS Elmiskop I; HITACHI HU-11.

dass unmittelbar nach Beendigung der Formierung die Elektrodenoberfläche der Einwirkung des Elektrolyten entzogen wird, da Cadmiumoxid sich in Natronlauge – um so rascher je höher die Konzentration [5] – in Hydroxid umwandelt. Dies wurde wie folgt bewerkstelligt: Während der Elektrolyse schon ist die Zelle über den zunächst geschlossenen Hahn A an die Vakuumleitung angeschlossen. Öffnen des Hahns A bewirkt, das gleichzeitig der Elektrolyt abgezogen und über Hahn B *n*-Butanol aus dem untergestellten Kolben angesaugt und gegen die Elektrodenoberfläche gespritzt wird, wodurch diese sehr rasch in ein wasserfreies Milieu gebracht und der Strom unterbrochen wird. Butanol wurde verwendet, weil niedrigere Alkohole zu rasch verdampfen, wobei die Gefahr bestünde, dass sich auf der Elektrode Kondenswasser bildet.

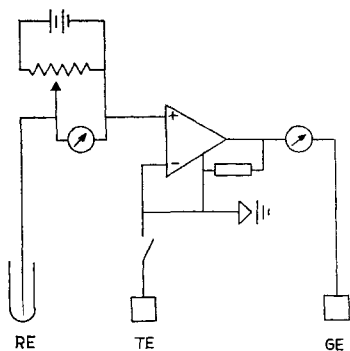


Fig. 1. Verwendete Schaltung

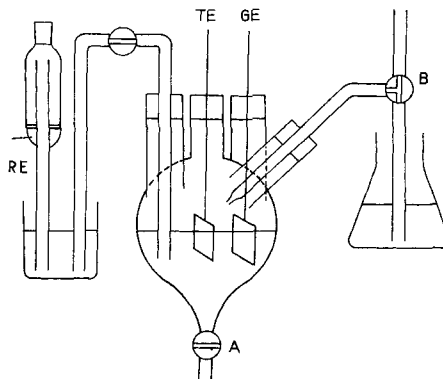


Fig. 2. Elektrolysezelle

Die Vorbereitung zur Elektronenbeugung erfolgte auf 3 Weisen:

1. Untersuchung der Deckschichtaussenseite. Die formierten und sorgfältig getrockneten Bleche wurden unmittelbar verwendet.

2. Untersuchung der isolierten Deckschichten im durchfallenden Elektronenstrahl. Es ist dies die früher [1] verwendete Untersuchungsmethode. Da die Isolierung der Schichten zu Kritik Anlass geben könnte, sei sie hier nochmals diskutiert.

Auf die Schicht wird ein Tropfen von etwas über seinen Schmelzpunkt erwärmtem Paraffin gegeben. Dies bewirkt eine kurzfristige Erwärmung der Aussenseite der Deckschicht, während auf der Metallseite, wo das Metall die Wärme ableitet, die Erwärmung wesentlich geringer bleiben dürfte. Da nun das Hydroxid auf der Schicht-Aussenseite sich nicht zersetzt, darf man wohl annehmen, dass das Oxid auf der thermisch weniger beanspruchten Metallseite nicht durch Zersetzung von Hydroxid entstanden ist. Nach der Auflösung des Cadmiums in Quecksilber bei Zimmertemperatur wird der Paraffintropfen mit der anhaftenden Deckschicht auf ein Bronzenetzchen gelegt, das seinerseits auf einem wassergekühlten Kupferkühler liegt, und in Chloroformdampf von 30–40° eingehängt ist. Chloroform kondensiert sich am Kühler und extrahiert etwa im Laufe einer Stunde das Paraffin. Auch bei diesem Vorgang dürfte das Präparat kaum auf eine Temperatur erwärmt werden, die zur Zersetzung von Cadmiumhydroxid führt. Jedenfalls wird auch hier das Hydroxid auf der Schichtaussenseite nicht zersetzt.

Dickere Schichten lassen sich freitragend präparieren, nur die dünnsten müssen auf kohle-foliespannten Trägernetzchen präpariert werden.

3. Untersuchung der Metallseite der Deckschicht im streifenden Elektronenstrahl. Eine Präparierung ohne jegliche Erwärmung ist möglich, wenn man so dicke Schichten erzeugt, dass sie manipulierbar sind. Nach Auflösung des Cadmiums in Quecksilber werden die Schichten zwecks Gewährleistung des thermischen und elektrischen Kontaktes mittels «Leitsilber» (HERAEUS, Hanau) auf den als Halter dienenden, kühlbaren, L-förmig gebogenen Kupferblechstreifen aufgeklebt, derart, dass die Metallseite der Deckschicht freiliegt.

Ergebnisse der Elektronenbeugung und Vergleich mit der Literatur

1. Die Untersuchung der Elektrolytseite der Deckschicht im streifenden Elektronenstrahl zeigt, wie neuerdings auch ARMSTRONG *et al.* [4] gefunden haben, nur Hydroxid an. Das ist auch gar nicht anders zu erwarten; auch wenn sich primär Oxid bildet, so beginnt sich dieses doch alsbald in Hydroxid umzuwandeln, indem es als komplexes Ion vom Typ $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ in Lösung geht, aus der sich nach Erreichen der Sättigungskonzentration auf der keimbildend wirkenden Oxidoberfläche Hydroxid abscheidet, und zwar wie elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Autoren [1] [3] [4] zeigen, in Form vorstehender, idiomorpher Kriställchen, die vom streifenden Elektronenstrahl allein erfasst werden.

An Präparaten dieser Art wurde auch die Zersetzlichkeit des Cadmiumhydroxids unter den Bedingungen der Elektronenbeugung untersucht. Bei einer Strahlspannung von 75 bis 100 KV und einem Strahlstrom von $30 \mu\text{A}$ blieb Cadmiumhydroxid auch ohne Objektkühlung während mehreren Minuten unverändert. Erhöhung des Strahlstromes auf $100 \mu\text{A}$ führte ohne Objektkühlung innert einer halben Minute zu merklicher und innert einer Minute zu vollständiger Zersetzung in Oxid. Hohe Strahlströme waren daher zu vermeiden. Ausserdem wurden die Präparate bei allen entscheidenden Versuchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

2. Im Potentialbereich der Sauerstoffentwicklung – z. B. zwischen $+3,5$ und $+4$ V, bezogen auf eine Wasserstoffelektrode im selben Elektrolyten – darf nur wenige Sekunden formiert werden, wenn Oxid neben Hydroxid nachweisbar bleiben soll. Wie seinerzeit wurden Deckschichten mit «Fenstern» erhalten (vgl. [1], Fig. 10), d. h. die Deckschichten sind im Elektronenmikroskop grossenteils undurchstrahlbar, dazwischen aber finden sich Stellen, die offensichtlich nur mit einer dünnen Haut überspannt sind, auf welcher einzelne, ebenfalls undurchstrahlbare Kristallite liegen.

Die Feinbereichsbeugung an diesen Fenstern ergab im allgemeinen Diagramme von Oxid und Hydroxid nebeneinander. Eine Stelle, wo im Bereich des Feinstrahls (\varnothing ca. 1μ) keine Kristallite auf der dünnen Haut lagen, ergab ein reines Oxiddiagramm (Fig. 3). Alle diese Feinbereichsbeugungen lieferten ausgesprochene «Faserdiagramme», deuten also auf eine ziemlich strenge Orientierung von Oxid und Hydroxid auf dem Metall.

LANGE und OHSE [6] [7] haben angenommen, Oxid entstehe sekundär zwischen dem Elektrodenmetall und einer primär gebildeten Hydroxidschicht. Die Tatsache, dass es in der Deckschicht Bezirke gibt, wo nur Oxid vorhanden ist, spricht gegen diese Auffassung.

Von besonderem Interesse war nun das Verhalten einer Cadmiumanode dicht unterhalb und oberhalb des FLADE-Potentials der CdO-Elektrode (betr. die verschiedenen Potentiale siehe [7]).

Dicht unterhalb ist die Bildung von Cadmiumoxid thermodynamisch unmöglich. Oxid darf daher nicht auftreten. Dicht oberhalb ist seine Bildung möglich, wenn es auch gegenüber dem Hydroxid metastabil ist. Genau das zeigen aber die Untersuchungen mittels Elektronenbeugung.

Bei $+0,04$ V (bezogen auf eine Wasserstoffelektrode im selben Elektrolyten) entstand auch in 10 Minuten keine zusammenhängende Deckschicht. Im elektronenmikroskopischen Bild waren Kriställchen mit z. T. deutlich hexagonalem Umriss und

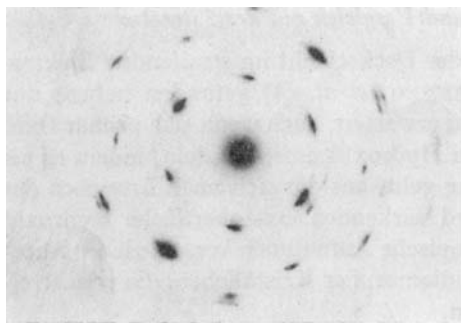


Fig. 3. Feinbereichsbeugung

Herstellung des Präparates: 1M NaOH; Cd-Elektrode 3,9V pos. bezogen auf H₂-Elektrode im selben Elektrolyten; 5 Sekunden
 HITACHI 100 KV, 30 μ A; Präparat mit flüssigem N₂ gekühlt

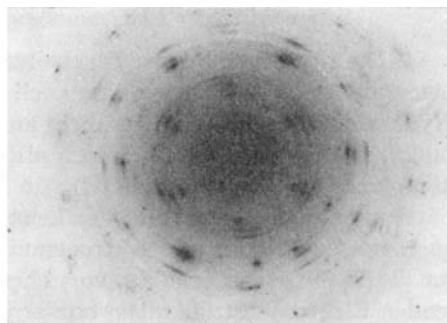


Fig. 4. Elektronenbeugung

Herstellung des Präparates: 1M NaOH; Cd-Elektrode 0,07 V pos. bezogen auf H₂-Elektrode im selben Elektrolyten; 12 Minuten
 SIEMENS 80 KV, 6 μ A

einem Durchmesser bis zu 1 μ zu erkennen, im Beugungsbild nur Hydroxidinterferenzen. Bei +0,07 V dagegen zeigte das Beugungsbild schon Oxid neben Hydroxid an, Fig. 4.

Die Annahme liegt nahe, dass unterhalb des FLADE-Potentials Cadmium aktiv in Lösung geht und sich nach Erreichen der Sättigung als Hydroxid ausscheidet, was zu einer «Salzpassivität» führen kann, dass es oberhalb aber oxidiert wird und eine Oxidpassivität erreicht.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von ARMSTRONG *et al.* [4] von grossem Interesse, welche fanden, dass unterhalb des FLADE-Potentials die Cadmiumhydroxidkristallite mit der Basis parallel zur Elektrodenoberfläche aufwachsen, dass hingegen oberhalb echte Epitaxie vorliegt, d. h. dass die Hydroxidkristallite in bezug auf das Metallgitter orientiert sind. Die Gitterdimensionen der beteiligten Stoffe betragen:

	<i>a</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>c</i>
Cd (hex.)	2,973 Å	5,605 Å		β -Cd(OH) ₂ (hex.)	3,48 Å
CdO (kub.)	4,69 Å				4,71 Å

Die Kantenlänge der Masche in der (111)-Fläche von CdO beträgt somit 3,32 Å und ist demzufolge 11,5% grösser als a_{Cd} . Dagegen ist $a_{\text{Cd(OH)}_2}$ ca. 17% grösser als a_{Cd} . Ausserdem ist bekannt [8], dass CdO epitaktisch auf Cd aufwachsen kann. Für die Ergebnisse von ARMSTRONG *et al.* ergibt sich daher zwanglos folgende Deutung: Unterhalb des FLADE-Potentials tritt keine echte Epitaxie auf, weil die Gitterdimensionen von Metall und Hydroxid zu verschieden sind. Oberhalb bildet sich auf dem Metall zunächst eine epitaktische Oxidschicht, auf welcher nun Hydroxid epitaktisch aufwachsen kann, da die Gitterdimensionen ähnlich genug sind. Es liegt also eine doppelte Epitaxie Cd/CdO/Cd(OH)₂ vor.

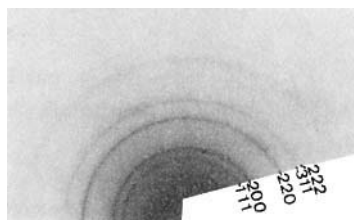
3. Die Ergebnisse der Untersuchung der Metallseite der Deckschicht lassen sich kurz zusammenfassen: Von mehreren Präparaten zeigten alle mit einer Ausnahme

nur Oxidinterferenzen (Fig. 5). Die Diagramme deuten kaum auf eine Textur hin; das ist verständlich, da der streifende Elektronenstrahl einen ausgedehnten Bereich der Deckschicht eines polykristallinen Bleches abtastet.

Fig. 5. *Elektronenbeugung*

Herstellung des Präparates: 1M NaOH, Cd-Elektrode 3 V pos. bezogen auf H₂-Elektrode im selben Elektrolyten; 30 Minuten

HITACHI, 75 KV, 30 μ A; Präparat mit flüssigem N₂ gekühlt



Schluss. Wenn auf die besonderen Bildungs- und Existenzbedingungen des kristallinen Cadmiumoxids bei der anodischen Polarisierung von Cadmium in Natronlauge Rücksicht genommen wird, lässt es sich in reproduzierbarer Weise elektronendiffraktographisch nachweisen. Die sorgfältige Vorbereitung der Elektroden und die variierten und schonenden Untersuchungsmethoden gewährleisteten, dass die erhaltenen Oxiddiagramme tatsächlich einem Anodenprodukt zuzuschreiben sind, nicht irgend einem Artefakt (z. B. Relikte von Oxid, das durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstanden ist; Zersetzungsprodukte bei der Präparierung oder im Diffraktographen). Art und Ort des Auftretens von Oxid scheinen keine andere Interpretation zuzulassen, als die seinerzeit [1] vorgetragene.

Selbstverständlich geben die beschriebenen Ergebnisse keinen Aufschluss über die Ursache des Eintritts der Passivierung. Es erscheint durchaus plausibel, dass in der Konkurrenz zwischen Anlagerung von Hydroxyl-Ionen und Inlösunggehen des Cadmiums als komplexes Ion vom Typ Cd/(OH)₃⁻ Passivierung gerade dann eintritt, wenn eine monomolekulare Lage von Hydroxyl oder Sauerstoff auf der Metalloberfläche erreicht wird, wodurch das weitere Inlösunggehen des Cadmiums blockiert werden könnte (vgl. [9]). Solange die Spannung für die Sauerstoffentwicklung nicht ausreicht, dürfte jetzt der gesamte Strom zur Bildung einer Oxidschicht dienen, deren Dicke, da gleichzeitig über die Lösung die Umwandlung in Hydroxyl einsetzt, einem stationären Wert zustreben wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. HUBER, *J. electrochem. Soc.* **100**, 376 (1953).
- [2] P. C. MILNER & U. B. THOMAS, *Advances Electrochemistry electrochem. Engineering* **5**, 1 (1967); M. W. BREITER & J. L. WEININGER, *J. electrochem. Soc.* **113**, 651 (1966); M. W. BREITER, *Electrochim. Acta* **12**, 679 (1967); J. P. HARIVEL, G. F. LAURENT, G. KRÄMER & F. PETERS, *Chem.-Ing.-Techn.* **40**, 498 (1968).
- [3] M. W. BREITER & W. VEDDER, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1042 (1967).
- [4] R. D. ARMSTRONG, E. H. BOULT, D. F. PORTER & H. R. THIRSK, *Electrochim. Acta* **12**, 1245 (1967).
- [5] S. YOSHIZAWA & Z. TAKEHARA, *Electrochim. Acta* **5**, 240 (1961).
- [6] E. LANGE & R. OHSE, *Naturwiss.* **45**, 437 (1958).
- [7] R. OHSE, *Z. Elektrochem.* **64**, 1171 (1960).
- [8] F. BOUILLON & M. JARDINIER-OFFERGELD, *C. r. hebd. Séances Ac. Sci.* **252**, 2566 (1961).
- [9] K. SCHWABE, *Werkstoffe Korrosion* **18**, 961 (1967).