

Naphthalin	Mol.-Gew. Gef.	$127,4 \pm 0,6\%$	Ber.	128,06
α -Oxybenzal-acetophenon	„ „ „	$220 \pm 2\%$	„	224,25
Mit Campher (Smp. 168^0 ¹⁾), K = 44,2) als Lösungsmittel.				
Azobenzol	Mol.-Gew. Gef.	$182,2 \pm 1\%$	Ber.	182,10
Phenanthren	„ „ „	$178,6 \pm 0,5\%$	„	178,08
Mit Borneol (Smp. 198^0 ¹⁾), K = 28,35) als Lösungsmittel.				
Phenanthren	Mol.-Gew. Gef.	$178,7 \pm 1\%$	Ber.	178,08
Naphthalin	„ „ „	$127,4 \pm 1\%$	„	128,06

Frl. G. Fleckenstein und Frl. U. Lauchenauer danken wir auch hier für experimentelle Mitarbeit.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

171. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

3. Mitteilung²⁾.

Über die Farbe anodisch erzeugter Zinkoxydschichten³⁾

von K. Huber.

(7. IX. 44.)

Metalle, die nur Ionen einer Wertigkeit liefern, oder bei denen doch eine Wertigkeitsstufe stark bevorzugt ist, zeigen bei der anodischen Passivierung folgendes Verhalten: Entweder bleibt, wenn nach Eintritt der Passivierung die angelegte Spannung weiter gesteigert wird, die Stromdichte auf einen kleinen Reststrom beschränkt; das Metall stellt dann eine Sperrelektrode dar, wie das beim Aluminium oder beim Tantal wohlbekannt ist. Oder die Stromdichte steigt bei steigender Badspannung wieder an, indem sich an der Elektrode Sauerstoff entwickelt; so verhalten sich viele Metalle, insbesondere solche, die dunkelfarbige Oxyde liefern, wie Eisen, Nickel, Kupfer und manche andere. Ob ein Metall bei der anodischen Beanspruchung zur Sperrelektrode wird, oder die Entwicklung von Sauerstoff ermöglicht, hängt ausser von der Natur des Metalles wesentlich von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten ab, der den chemischen Aufbau und die Struktur der die Passivierung verursachenden Deckschicht mitbestimmt.

Beim Zink beispielsweise können unter nur geringen Veränderungen der Badzusammensetzung Deckschichten entstehen, die dem Metall entweder die Eigenschaften einer Sperrelektrode verleihen⁴⁾

¹⁾ Techn. Produkt.

²⁾ 1. Mitt. Helv. **26**, 1037 (1943); 2. Mitt. Helv. **26**, 1253 (1943).

³⁾ Nach einem Vortrag, gehalten am 3. September 1944 an der Tagung der Schweiz. Chem. Ges. in Sils.

⁴⁾ A. Güntherschulze, Ann. Phys. **26**, 372 (1908); Z. El. Ch. **14**, 333 (1908).

oder die Entladung von Anionen verbunden mit Sauerstoffentwicklung zulassen. Im ersten Falle sind die Deckschichten hellgrau, im zweiten dunkelfarbig, braun bis blauschwarz. Zur elektrochemischen Charakterisierung sind in Fig. 1 die Stromdichte-Potentialkurven dargestellt; die anodische Stromdichte, die sich mit steigender Badspannung einstellt, ist dabei wie üblich gegen das Anodenpotential aufgetragen.

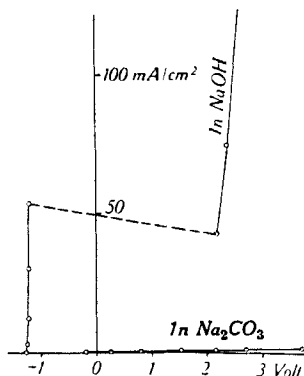


Fig. 1.

Stromdichte-Anodenpotentialkurve für eine sauerstoffentwickelnde und eine Sperr-Elektrode. Raumtemperatur.

Über die Struktur der dunklen Schichten wurde bereits vor einiger Zeit berichtet¹⁾. Die wichtigsten Ergebnisse seien in einigen Sätzen zusammengefasst.

1. Die dunklen Deckschichten bestehen aus dispersem Zinkoxyd. Dabei sind die Primärkryställchen sowohl in bezug auf die Metalloberfläche, wie auch in bezug auf die kristallographische Orientierung der Zinkkrystalle in der Elektrode völlig ungeordnet.

2. Aus der Formdoppelbrechung der Deckschicht folgt, dass die Schicht aus parallel gelagerten Zinkoxydstäbchen besteht, oder, anders ausgedrückt, von parallelen Poren durchzogen ist, wobei das Porenvolumen zu $\frac{1}{2}$ bis zu 1% geschätzt werden konnte. Die ausgezeichnete Richtung in der Deckschicht ist der C-Achse der darunter liegenden Zinkkrystallite parallel. Vgl. Bild 4 l. c.

3. Die Parallelstruktur der Deckschicht äussert sich in der Anordnung der Trocknungsrisse in der Deckschicht: auf Basisflächen des Zinks sind die durch die Risse abgetrennten Schollen rundlich. Vgl. Bild 2 l. c. Auf schiefen Anschnitten der Zinkkrystallite dagegen zeigen die Trocknungsrisse oft bevorzugte Richtungen, wie das aus Fig. 2 (Tafel I) hervorgeht. Aus der Optik der Deckschichten geht hervor, dass die bevorzugte Richtung der Risse derart mit der Stäbchenrichtung bzw. mit den kristallographischen Richtungen im Zinkkrystallit zusammenhängt, wie das in Fig. 2a (Tafel I) am Modell dargestellt ist.

Ähnliche dunkelfarbige Deckschichten, wie sie in reiner Natronlauge entstehen, können auch in natronlaugehaltigen Salzlösungen erhalten werden. Dabei variiert das Aussehen der Deckschichten in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung, ist aber durchaus reproduzierbar²⁾.

¹⁾ K. Huber, Z. El. Ch. **48**, 26 (1942).

²⁾ Vgl. 2. Mitt., l. c.

Ob dunkelgefärbte oder helle Deckschichten entstehen, scheint vor allem eine Frage des p_H sowie der Pufferung des Elektrolyten zu sein.

In Fig. 3 sind die p_H -Werte folgender Mischungen eingetragen, wobei das Gesamtvolumen stets 100 cm³ ausmachte: 1. 0,5-m. Na₂HPO₄ + 1-n. NaOH; 2a. 0,5-m. Na₂CO₃ + 1-n. NaOH; 2b. 0,5-m. Na₂CO₃ + 1-m. NaHCO₃; 3. 0,1-m. Na₂B₄O₇ + 0,2-n. NaOH. Helle Schichten mit Sperrwirkung bilden sich im Bereiche der ausgezogenen Kurven. Steigt das p_H über den Wert von ca. 12,5 hinaus an, so werden die Schichten dunkel und der Strom steigt im passiven Gebiet stark an. Ist das p_H zu niedrig, dann erscheint die helle Deckschicht von weissen, lockeren Abscheidungen durchbrochen, unter denen das Zink im aktiven Zustande verharret¹⁾. Diese Grenze liegt bei den Carbonat- und Boratmischungen mehr nach der sauren Seite verschoben, als bei den Phosphatmischungen; dies hängt offenbar mit der Pufferungskapazität zusammen; im anodischen Flüssigkeitsfilm strebt ja das p_H infolge der Entladung von OH⁻-Ionen nach niedrigeren Werten. Eine Vorstellung von der Gleichartigkeit der Erscheinungen in den drei Puffersystemen gibt Fig. 4 (Tafel I). Sie zeigt von oben nach unten je eine Elektrode mit dunkler, eine mit heller und eine mit heller, durchbrochener Deckschicht. Badzusammensetzung sowie p_H der entsprechenden Elektrolyte sind der Fig. 3 zu entnehmen (ausgefüllte Kreise: dunkle Deckschicht; leere Kreise: helle Deckschicht; leere Kreise mit Kreuz: helle Deckschicht, durchbrochen).

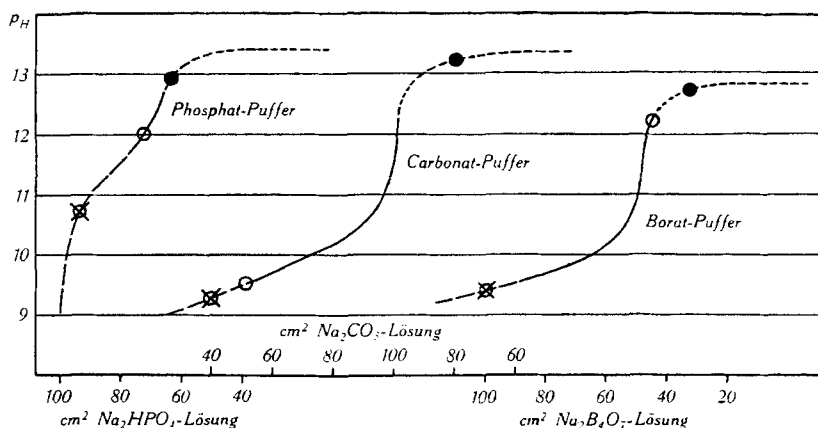


Fig. 3.

p_H -Kurven gepufferter Elektrolyte. Im Bereiche der ausgezogenen Kurven entstehen helle Deckschichten. Über die eingezeichneten Punkte vgl. Text und Fig. 4 (Tafel I).

Über die Sperrwirkung der Schichten aus Carbonatbädern vgl. Mitt. 2, 1. c. Die Stromdichte bei der abgebildeten hellen Sperrschicht aus dem Boratelektrolyten betrug in der früher verwendeten Versuchsanordnung bei 8 Volt Badspannung noch 0,5 mA/cm² nach einer Formierungsdauer von 6 Stunden. Die Sperrwirkung der Deckschichten aus den Phosphatbädern ist dagegen weniger gut.

Über die Ursache der Färbung der Deckschichten konnten seinerzeit nur Vermutungen ausgesprochen werden. Über neuere Versuche, die in diese Frage etwas mehr Licht gebracht haben, soll hier berichtet werden. Zu diesem Zwecke seien aus der Fülle der Abstufungen in der Ausbildung der Deckschichten drei Typen herausgegriffen und miteinander verglichen:

¹⁾ Vgl. 2. Mitt., 1. c.

1. die Deckschicht, die in 1-n. NaOH bei 2 Volt Badspannung entsteht. Sie wird im Folgenden nach ihrem Aussehen als „braune“ Deckschicht bezeichnet. Ihre Farbtiefe ist von der Orientierung der Zinkkrystallite unabhängig, ihre Dicke beträchtlich, 20–40 μ .

2. „Gelbe“ Deckschichten, entstanden in Natronlaugebädern, in denen ein geringerer Anteil der Natronlauge durch Natriumsulfat ersetzt ist, bei rund 1 Volt Badspannung. Hier geht die Färbung von leuchtend gelb bis schwarz, je nach der Orientierung der Zinkkrystallite in der Metallunterlage. Die Schichtdicke bleibt hinter der der braunen Schichten etwas zurück.

3. „Farblose“ Schichten mit Sperrwirkung, entstanden in Natriumhydrogencarbonat haltigen Natriumcarbonatbädern bei Badspannungen bis 6 Volt. Hydrogencarbonathaltige Bäder sind günstiger, als reine Carbonatbäder, denn sie liefern Schichten ähnlicher Dicke, wie die der braunen, während in reinen Carbonatbädern die Schichten äusserst dünn bleiben.

Nach der Untersuchung mit Röntgenstrahlen bestehen alle diese Schichten, trotz ihres verschiedenartigen Aussehens, nur aus Zinkoxyd. Die *Debye*-Diagramme unterscheiden sich lediglich dadurch, dass bei den gelben Schichten die Interferenzen stärker verbreitert sind als bei den anderen, so dass man für sie als Primärteilchen Plättchen von etwa 100 Å Durchmesser und 30 Å Dicke annehmen muss, gegen etwa 150 und 50 Å bei den braunen und farblosen. Die bei den braunen Schichten so auffallende Formdoppelbrechung findet sich auch bei den gelben, allerdings etwas weniger stark; sie fehlt dagegen ganz oder fast ganz bei den farblosen Schichten. Da die Formdoppelbrechung ceteris paribus durch das Volumverhältnis der beiden Phasen des dispersen Systems bestimmt wird, kann man annehmen, dass bei den farblosen Schichten das Porenvolumen wesentlich geringer ist als bei den gefärbten.

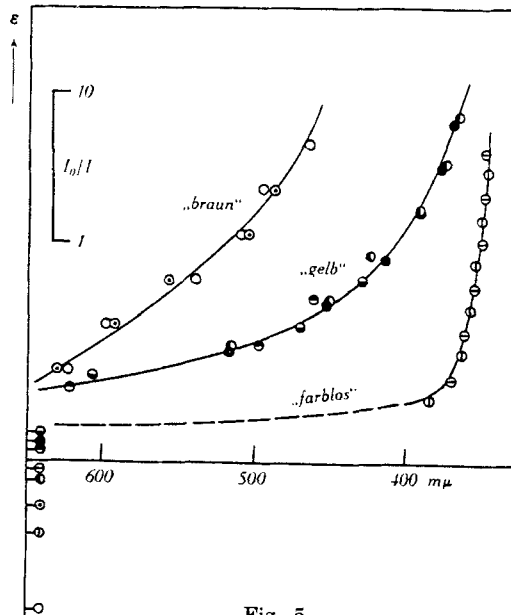


Fig. 5.
Absorptionskurven der Deckschichten.



Fig. 2. 75/1
1-n. NaOH, 2 V Badspannung, Raumtemperatur.
Orientierte Trocknungsrisse in der oxydischen
Deckschicht

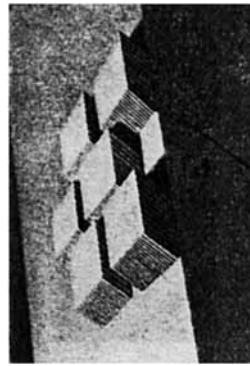


Fig. 2a.
Orientierung der Trocknungsrisse in Abhängig-
keit von der Stäbchen-Richtung, dargestellt
am Modell.

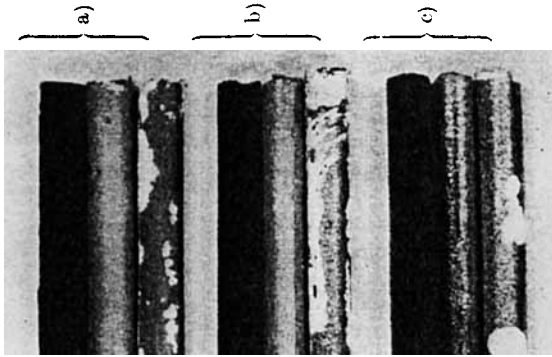


Fig. 4. 1/1,1
Deckschichten aus: a) Carbonatbädern,
b) Boratbädern, c) Phosphatbädern.
Vgl. Text und Fig. 3.



Fig. 6. 2,1/1
Zinkelektrode, bedeckt mit einer
„gelben“ Deckschicht. Steil seit-
liches Auflicht.



Fig. 6a. 2,1/1
Dieselbe Deckschicht, wie auf Fig. 6,
nach der Isolierung. Durchfall.
Licht.



Fig. 7. 7,5/1
Bruchstück der Deckschicht auf
Fig. 6a, durch Glühen entfärbt.



Fig. 8. 7,5/1
Bruchstück der Deckschicht auf
Fig. 6a, durch Glühen entfärbt und
durch Behandeln mit Zinkdampf
wiedergefärbt.

Fig. 5 bringt die Absorptionskurven¹⁾ der drei Deckschichten. Gegen die Wellenlänge ist die Extinktion ($\epsilon = \log I_0/I$) aufgetragen. Die einzelnen Messpunkt-reihen für braune, gelbe und farblose Schichten lassen sich zwanglos in drei Kurven zusammenfassen. Ergänzend ist beizufügen:

1. Zur Isolierung nach dem Quecksilberverfahren wurde die Deckschicht mittels Nitrocellulosekitt auf eine Cellophanfolie aufgeklebt. Meist gelangten derart aufgeklebte Schichten zur Untersuchung, deren Absorption mit derjenigen einer mit Kitt bestrichenen Cellophanfolie verglichen wurde. Für den Verlauf der Absorptionskurve scheint dies nicht von Bedeutung zu sein: die beiden Messpunkt-reihen für die braune Schicht stammen von einer aufgeklebten (ϵ_a) und einer völlig isolierten (ϵ_i) Schicht und lassen sich durch Verschieben in Richtung der Ordinate zur Deckung bringen ($\epsilon_i - \epsilon_a = 0,7$).

2. Für den Verlauf der Absorptionskurve scheint es keine Rolle zu spielen, ob isolierte oder noch auf dem Metall haftende Deckschichten untersucht werden. Im zweiten Falle wird das Licht an der Metallunterlage reflektiert und durchdringt nochmals die Deckschicht. Als Vergleichshelligkeit diente dabei die Reflexion an einem geätzten Zinkblech.

3. Absorptionskurven von hellen (ϵ_h) und dunklen Stellen (ϵ_d) in den gelben Deckschichten sind lediglich durch Verschieben in der Richtung der Ordinate zur Deckung zu bringen ($\epsilon_d - \epsilon_h = 0,1$ bis $0,2$). Die verschiedenen Stellen in der Deckschicht unterscheiden sich somit nicht im Farbton, sondern nur in der Farbtiefe.

Einen ersten Einblick in die Natur der Färbung gibt das Verhalten der isolierten dunklen Deckschichten beim Erhitzen an der Luft. Oberhalb 200° beginnt stets die Färbung langsam aufzuhellen; sie verschwindet bei 350° völlig in einer Viertelstunde, bei 500° sozusagen momentan. Abgesehen davon macht sich beim Erhitzen keine Veränderung bemerkbar; insbesondere bleibt die Doppelbrechung in vollem Umfange erhalten, d. h. die auf optischem Wege nachgewiesene disperse Struktur der Deckschicht wird noch nicht durch Rekristallisation zerstört. Das ist insofern zu erwarten, als die Entfestigungstemperatur des Zinkoxyds, gemäss der hohen Lage des Schmelzpunktes, höher als 500° liegen dürfte.

Farbe und Doppelbrechung gehen demnach auf verschiedene Ursachen zurück. *Halla* hat vor einiger Zeit²⁾ die Vermutung ausgesprochen, die dunkle Färbung der Deckschichten von Metallen, die an sich farblose Oxyde liefern, also z. B. der Deckschichten von Aluminium, die denen von Zink in diesem Punkte durchaus vergleichbar sind, könnte durch überschüssiges Metall bedingt, also der bekannten additiven Verfärbung der Alkalihalogenide verwandt sein. Diese Auffassung galt es experimentell zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wurde Zinkmetall im Hochvakuum sublimiert; die durch Glühen entfärbten Zinkoxydschichten wurden in die Kondensationszone gebracht. Dabei erhalten sie ihre braune Färbung zurück, und zwar um so intensiver, je näher die

¹⁾ Aufgenommen nach der *Henri*'schen Methode, wobei im Sichtbaren eine Punktlichtlampe, im angrenzenden UV der Eisenfunken als Lichtquelle diente. Der *Schwarzschild*-Effekt ist nicht berücksichtigt.

²⁾ *Fr. Halla, Z. El. Ch. 48, 618 (1942).*

Zinkdampfkonzentration der Sättigung liegt. Die stärkste Färbung finden wir nahe der scharfen Grenze, von welcher an sich Zink als Metallsublimat auf der Deckschicht niederschlägt. Einige Bilder, die eine gelbe Deckschicht betreffen, mögen das illustrieren. Fig. 6 (Tafel II; daselbst auch die Figg. 6a, 7 und 8) zeigt eine von einer „gelben“ Deckschicht bedeckte Elektrode in steil seitlichem Auflicht, Fig. 6a dieselbe Deckschicht nach der Isolierung im durchfallenden Licht. Fig. 7 zeigt ein Bruchstück dieser Deckschicht nach dem Glühen; es ist nahezu vollständig entfärbt. Fig. 8 gibt ein Bruchstück wieder nach dem Glühen und Behandeln im Zinkdampf. Die Färbung ist zurückgekehrt, sogar die Helligkeitsunterschiede in den einzelnen Feldern sind dieselben wie vorher.

Ebenso wie die gelben Schichten lassen sich auch die braunen entfärben und wiederfärben. Auffallenderweise werden aber auch die ursprünglich farblosen Deckschichten, die Sperrwirkung besitzen, durch die Behandlung mit Zinkdampf braun gefärbt, gleichgültig, ob sie isoliert seien oder noch im Kontakt mit dem Metall stehen.

Diese Versuche beweisen wohl, dass eine Zinkeinlagerung die Färbung der Oxydschicht verursacht. Zu diskutieren bleibt aber noch die Art, in welcher das Zink eingelagert ist. Auf präparativem Wege hergestelltes Zinkoxyd fluoresziert hellgrün im filtrierten Lichte der Quarzlampe, wenn es einen Zinküberschuss enthält¹⁾. Die braunen, also durch einen Zinküberschuss ausgezeichneten Deckschichten zeigen diese hellgrüne Fluoreszenz nicht, weder im Kontakt mit dem Metall, noch nach der Isolierung, im ursprünglichen Zustande oder nach dem Glühen und Wiederfärben mit Zinkdampf. Diese Tatsache könnte man dahingehend interpretieren, dass zwei Sorten von absorbierenden Zentren möglich sind: diejenigen im gewöhnlichen Zinkoxyd absorbieren im UV und fluoreszieren, diejenigen in der oxydischen Deckschicht dagegen absorbieren im Sichtbaren und fluoreszieren nicht. Letztere scheinen an Störstellen bestimmter Art, wie sie in den Deckschichten vorhanden sein können, gebunden. Die Absorptionskurven deuten darauf hin, dass sie kolloider Natur sind.

Zum Vergleich betrachten wir die Absorptionskurven von Zinkorganosolen, hergestellt mit Hilfe des Hochfrequenzbogens in Anlehnung an die von *Svedberg*²⁾ angegebene Methode (Fig. 9). Das Äthylalkosol ist ungeschützt, das Hexansol durch eine geringe Menge von Kautschuk stabilisiert³⁾. Denkt man sich den Zinkgehalt einer 1 cm dicken Schicht des Äthylalkosols von solcher Konzentration, dass die Farbtiefe der einer braunen Deckschicht entspricht, in kompakter Schicht ausgebreitet, so erhält man eine Schichtdicke von ca. 0,3 μ . Die kolloidalen Zinkteilchen dürften hier aber, nach Farbe des Sols und nach der Sedimentation beurteilt, wesentlich grösser sein als die in der Deckschicht. Für das Hexansol, das wahrscheinlich immer noch etwas gröber dispers ist, beträgt der entsprechende Wert 0,08 μ .

¹⁾ Die Fluoreszenz kann durch vorsichtiges Anreduzieren mit Wasserstoff, oder durch Behandeln mit Zinkdampf, oder endlich schon durch Glühen bei hohen Temperaturen hervorgerufen werden. (Vgl. auch Mitt. 2, Abschn. III). Eine merkliche Verfärbung nach dem Erkalten tritt dabei nicht auf, was aber möglicherweise auf die Feinteiligkeit der Produkte zurückzuführen ist.

²⁾ *The Svedberg*, B. 38, 3616 (1905); 39, 1705 (1906).

³⁾ *F. Haurowitz*, Koll. Z. 40, 139 (1926).

Diese Verhältnisse erinnern in der Tat an die gefärbten Alkalihalogenide. Auch dort existieren ja verschiedenartige Sorten von Farbzentren¹⁾²⁾. Ein Unterschied liegt darin, dass dort Absorptionsbanden auftreten, während sich bei den gefärbten Zinkoxydschichten die Absorption, vom Langwelligen gegen das Kurzwellige ansteigend, über das ganze sichtbare Gebiet des Spektrums erstreckt.

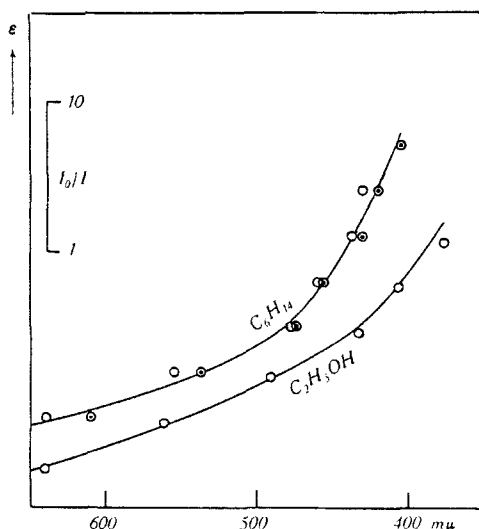


Fig. 9.

Absorptionskurven von Zinkorganosolen.

Wenn also, was nach dem Gesagten keinem Zweifel unterliegen kann, ein Metallüberschuss im Zinkoxyd die Färbung der Deckschicht verursacht, so bleibt doch die spezielle disperse Struktur der Deckschicht für das unmittelbare Aussehen der passivierten, dunklen Zinkelektroden nicht ohne Belang.

Erstens erscheint die Färbung, sofern sie überhaupt von der Krystallitorientierung im Zink abhängt, um so dunkler, je geringer der Winkel zwischen der Metalloberfläche und der Basisebene im Zinkkrystalliten. Hier wäre zwar auch denkbar, dass die Leichtigkeit, mit der Metall in die Deckschicht übertritt, von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche mitbestimmt wird. Vgl. weiter unten.

Zweitens ist die scheinbare Farbtiefe von der Richtung der Beleuchtung der Deckschicht und von der Richtung der Beobachtung abhängig. Dies zeigt bereits ein Vergleich der Bilder Fig. 6 und Fig. 6a (Tafel II). Besonders deutlich wird die Erscheinung an Deckschichten auf schiefen Anschnitten auf Zinkeinkrystallen. Sie ist in Fig. 10 schematisch dargestellt. Löst man die Deckschicht vom Metall ab, was mit Hilfe ammoniakalischer, durch Schütteln mit Zinkpulver von Sauerstoff befreiter Ammoniumchloridlösung ohne gleichzeitige Ätzung des Zinks erfolgen kann, so verschwinden diese

¹⁾ R. W. Pohl, Koll. Z. **71**, 257 (1935).

²⁾ R. Hilsch, Z. angew. Ch. **49**, 69 (1936).

Helligkeitsunterschiede; sie können also nicht auf dem Ätzrelief der unter der Deckschicht liegenden Metalloberfläche beruhen.

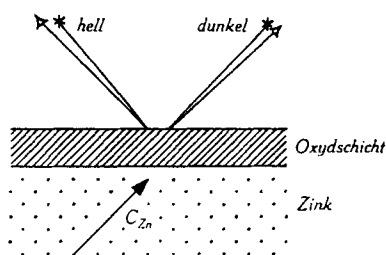


Fig. 10.

Die scheinbare Farbtiefe der Deckschicht ist von der Richtung der Beleuchtung und der Beobachtung abhängig.

Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt wahrscheinlich folgendes Modell: ein Bündel von Glasstäben erscheint auf der Endfläche dunkel, quer zur Stabrichtung aber hell. Da die Dispersität der Deckschicht unter der mikroskopischen Auflösung liegt, könnte ferner folgende Erscheinung eine Rolle spielen¹⁾: Nähert man der totalreflektierenden Fläche eines Körpers einen zweiten Körper mit hohem Brechungsindex, dann beginnt Licht durchzutreten, sobald der Abstand die Grösse der Lichtwellenlänge unterschreitet. Ausser von den Brechungsindices, der Wellenlänge und dem Abstand ist der Anteil des durchtretenden Lichtes noch vom Einfallswinkel abhängig. Darnach muss die Deckschicht für grosse Einfallswinkel zwischen der Einfallsrichtung des Lichtes und der Stäbchenrichtung lichtdurchlässiger sein als für kleine, bei denen Totalreflexion den Lichtweg verlängert.

Der genannte Effekt kann übrigens auch in den Deckschichten insofern eine selektive Absorption bewirken, als das Kurzwellige stärker geschwächt wird, als das Langwellige. Wie weit er neben der Eigenfarbe des Zinkoxydes für die Farbe der Schicht von Bedeutung ist, ist schwer zu entscheiden. Sicher ist sein Einfluss nicht sehr gross, denn 1. unterscheidet sich die Färbung verschiedener Felder bei den gelben Deckschichten wie erwähnt nur in der Farbtiefe, nicht im Farbton und 2. verschiebt Imbibieren der gelben Deckschichten mit einer hoch lichtbrechenden Flüssigkeit den Farbton höchstens sehr wenig nach grau.

Die Eigenschaften der Deckschicht, insbesondere auch ihre Farbe, beanspruchen ein Interesse im Hinblick auf das elektrochemische Verhalten des Zinks. Eingangs wurde ja erwähnt, dass dunkle Deckschichten zur Sauerstoffentwicklung führen, helle aber das Metall zur Sperrelektrode machen.

Im allgemeinen wird sich der Strom, der durch eine passivierte Elektrode fliesst, einerseits auf die elektrolytische Leitung in den Poren und andererseits auf die Stromleitung in der festen Substanz der Deckschicht verteilen. Da bei den dunklen Deckschichten das Porenvolumen grösser ist, würde man zunächst vermuten können, der Unterschied in der Stromdurchlässigkeit zwischen hellen und dunklen Schichten beruhe auf dem Anteil der Porenleitung.

¹⁾ Herrn Dr. W. Lotmar, in Fa. Kern, Aarau, bin ich für manche Anregung und Beratung in optischen Fragen zu grossem Dank verpflichtet.

Es bleibt aber zu bedenken, dass auch die Leitfähigkeit von Zinkoxyd je nach seiner Zusammensetzung variiert. Nach *C. Wagner*¹⁾ ist das Zinkoxyd Elektronenüberschuss-Leiter; seine Leitfähigkeit nimmt mit zunehmendem Metallgehalt über die stöchiometrische Zusammensetzung hinaus zu. Demnach wäre zu erwarten, dass das dunkle Zinkoxyd eine grössere Leitfähigkeit besitzt als das helle. Dabei handelt es sich, wie nochmals betont sei, nicht um die Leitfähigkeit der elektrolytdurchtränkten Deckschicht, sondern um die der sie aufbauenden festen Substanz. Um diese zu messen, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

Das oxydbedeckte Zink, welches die eine Elektrode bildete, tauchte in Quecksilber, welches die andere darstellte. Diese Zelle konnte in einen Gleichstromkreis eingeschaltet werden, der ausserdem noch ein hochohmiges Messinstrument enthielt. Aus dem Rückgang des Ausschlages am Instrument und aus dessen bekanntem inneren Widerstand ergab sich der Widerstand der Deckschicht. Auf die Resultate dieser Messungen im einzelnen einzugehen, ist noch verfrüht, da die Reproduzierbarkeit vorläufig noch zu wünschen übrig lässt²⁾. Sicher scheint aber jetzt schon zu sein, dass sich die Werte für die hellen und dunklen Schichten in dem erwarteten Sinne unterscheiden, wobei der Unterschied mehrere Grössenordnungen ausmachen kann³⁾.

Neben anderen Mechanismen kommen für die anodische Deckschichtbildung sicher Vorgänge in Frage, wie sie namentlich von *W. J. Müller* wiederholt hervorgehoben wurden. Danach vermögen Überführung und Diffusion nur einen Teil der von der Elektrode in die Lösung entsendeten Ionen aus dem Anodenraum abzutransportieren, so dass dort die Konzentration ansteigt, bis das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung dieser Metallionen erreicht ist; diese Verbindung scheidet sich nach Massgabe der Ionennachlieferung als Deckschicht auf dem Metall ab.

Ist diese Deckschicht praktisch ein Isolator, so wird die elektrolytische Leitung in den Poren weiterhin stark beansprucht und in

¹⁾ *H. H. v. Baumbach* und *C. Wagner*, Z. physikal. Ch. [B] **22**, 199 (1933).

²⁾ Von Einfluss ist die Art der Trocknung der Schichten (vgl. ähnliche Erfahrungen bei der Messung der Kapazität von Al_2O_3 -Schichten durch *W. D. Treadwell* und *A. Obrist*, *Helv.* **24**, 998 (1941)); ferner die schon mikroskopisch nachweisbaren Trocknungsrisse, die zwar meist nicht bis auf das Metall hinunterreichen. Findet ein metallischer Kontakt von Zink und Quecksilber statt, so merkt man das sofort an einem raschen Ansteigen der Leitfähigkeit sowie daran, dass nachher die Zinkelektroden an dieser Stelle von Quecksilber benetzt sind. Es ist beabsichtigt, diese Versuche fortzusetzen.

³⁾ Beiläufig sei erwähnt, dass die gemessene Grösse des Widerstandes davon abhängt, wie gross die verwendete Spannung ist (1,5 bis 30 Volt). Bei einer Schichtdicke von $10\ \mu$ entsprechen die verwendeten Spannungen schon Spannungsgefällen, bei denen das *Ohm'sche* Gesetz die Grenzen seiner Gültigkeit erreicht. Vgl. etwa *W. Schottky*, *Schweiz. Archiv* **7**, 20 (1941).

dem Masse verengen oder schliessen sich die Poren. Wird die Deckschicht dagegen leitend, dann übernimmt sie mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche einen immer grössern Anteil an der Gesamtstromleitung, indem sich auf der Lösungsseite Sauerstoff an ihr entwickelt. Die Poren werden entlastet und bleiben daher weiterhin in bestimmtem Umfange erhalten. Neben der Sauerstoffentwicklung geht dann immer noch Metall in Lösung, wie das bei den dunklen Schichten nachgewiesen werden konnte¹⁾.

Über die Stromleitung in der festen Substanz der Deckschicht, dem Zinkoxyd, sei das Schema Fig. 11 zur Diskussion gestellt, welches zugleich auch zu erklären vermag, auf welchem Wege die Zinkeinlagerung in die Deckschicht zustande kommt.

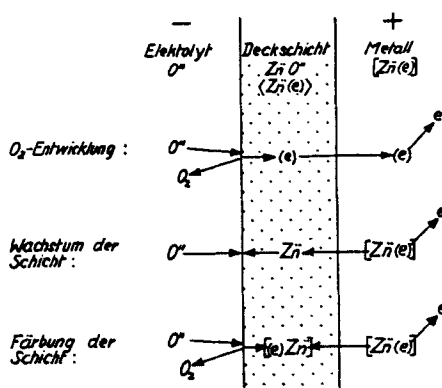


Fig. 11.

Schematische Darstellung der Vorgänge im Zinkoxyd der Deckschicht.

Wir betrachten das Zinkoxyd als stromleitenden Körper zwischen dem Elektrolyten, der als Kathode fungiert, und der Metallanode. O'' steht der Einfachheit halber an Stelle der verschiedenen Anionen, die im Elektrolyten auftreten. Im Ionengitter des Zinkoxyds besorgen überschüssige Zinkionen und eine äquivalente Menge von Elektronen den Stromtransport, wobei der Anteil der Elektronen infolge ihrer grösseren Beweglichkeit viel höher ist. Die Schreibweise für das Metall soll seinen Aufbau aus Atomrümpfen und quasi-freien Elektronen andeuten.

Bei der Sauerstoffentwicklung entladen sich die Anionen an der Grenzfläche Zink/Zinkoxyd. Die negative Ladung wandert durch die Deckschicht und wird vom Metall abgeleitet.

Zinkionen wandern in der Deckschicht in umgekehrter Richtung. Sie reagieren auf der Elektrolytseite mit den Anionen unter Zinkoxydbildung. Eine Anzahl von Elektronen, die den vom Metall in die Deckschicht übergehenden Zinkionen äquivalent ist, wird vom Metall abgeleitet.

¹⁾ Vgl. Mitt. 1, S. 1041, Anm. 3.

Greifen die beiden ersten Vorgänge ineinander, so führen sie, wie das unten auf Fig. 11 dargestellt ist, zur Zinkabscheidung in der Deckschicht. Die eckige Klammer soll wiederum andeuten, dass es sich um eine wirkliche Abscheidung von Metall — in kolloider Zerteilung —, nicht nur um die Einlagerung von Zinkionen und einer entsprechenden Anzahl von Elektronen in das Zinkoxydgitter handelt.

Zinkoxyd nimmt nach *C. Wagner* (l. c.) infolge der Abstossungskräfte der Zinkionen auf den regulären Gitterplätzen nur sehr wenig Zinkionen auf Zwischengitterplätzen auf ($< 0,02$ Atom-% bei $p_{O_2} = 10^{-26}$ bis 10^{-27} Atm.). Die Deckschicht enthält aber — sofern man dem Vergleich mit den Organosolen Glauben schenken will — wesentlich mehr Metall. Offenbar ist das Zinkoxydgitter mit überschüssigen Zinkionen (und einer entsprechenden Menge von Elektronen) gesättigt, und der die Sättigung übersteigende Anteil an Metall muss als solches ausgeschieden werden.

Wachstum und Färbung der Schicht stehen nach dem Schema Fig. 11 Reaktionen nahe, wie sie für die Anlaufvorgänge von Metallen massgebend sind. Diese Parallele führt vielleicht zu einer Erklärung, warum bei den gelben Schichten die Farbtiefe von der Krystallit-orientierung im Zinkmetall abhängig ist.

Es sei an folgendes erinnert: Nach *Thiessen* und *Schütza*¹⁾ ist die Anlaufgeschwindigkeit an Luft bei erhöhter Temperatur auf Anschliff-Flächen parallel 111 am Kupfereinkrystall kleiner als auf Anschliffen parallel 100 oder 110. Als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang kommt hier die Phasengrenzreaktion an der Trennungsfläche Metall/ Cu_2O in Frage. 111 ist die dichtest besetzte Fläche im Gitter des Cu-Krystalles.

Bei Metallen mit hexagonaler, dichtester Kugelpackung scheint ebenfalls die dichtest besetzte Fläche, die Basis, besonders inaktiv für chemische Angriffe zu sein²⁾. Doch ist auch schon das Gegenteil beobachtet worden³⁾.

Zur Abklärung der Frage, weshalb überhaupt im einen Falle gefärbte, im anderen farblose Deckschichten entstehen, sind möglicherweise Vorstellungen, wie sie von *Güntherschulze* und *Betz*⁴⁾ entwickelt wurden, von Belang. Doch kann vorläufig darauf nicht eingegangen werden.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

¹⁾ *P. A. Thiessen* und *H. Schütza*, *Z. anorg. Ch.* **233**, 35 (1937).

²⁾ Vgl. z. B. *I. N. Stranski*, *Naturwiss.* **30**, 425 (1942).

³⁾ *E. Schiebold* und *G. Seibel*, *Z. Phys.* **69**, 495 (1931).

⁴⁾ *A. Güntherschulze* und *H. Betz*, *Z. Phys.* **107**, 633 (1937).