

# Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VIII

## Über das anodische Verhalten von Zink in schwefelsauren Elektrolyten

Von

Wolf J. Müller und Ludwig Holleck

Aus dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 15 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In einer früheren Arbeit des einen von uns<sup>1)</sup> waren Beobachtungen über die Passivität der Zinkanoden mitgeteilt worden. Es war dort gezeigt, daß das Zink in sauren Elektrolyten sich vollständig normal verhält, daß aber Passivitätserscheinungen (anormale Polarisation) eintreten, wenn neutrale oder schwach alkalische Elektrolyte zur Anwendung kamen. Durch spätere Beobachtungen am Thallium<sup>2)</sup> war es wahrscheinlich geworden, daß diese Erscheinungen primär durch eine Bedeckung der Zinkanode mit schwer löslichen Salzen hervorgerufen werden.

Bei Anwendung einer geschützten Elektrode zeigt das Zink, wie in der Arbeit mit Löwy<sup>3)</sup> kurz mitgeteilt, auch in sauren Lösungen typische Passivitätserscheinungen, deren Studium und Aufklärung der Zweck vorliegender Arbeit ist.

Für die Untersuchung von Passivitätserscheinungen nach den kinetischen, in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden kommen hauptsächlich diejenigen Beziehungen zur Anwendung, welche sich theoretisch für die anodische Bedeckung eines Metalls in vielen Fällen als gültig erwiesen haben. Es sind dies

### 1. das Zeitgesetz der Flächenbedeckung:

$$t = C + A \left[ -\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right],$$

$$\text{wo } C = \frac{s}{k(1-u)} \frac{\partial F_0}{\partial u} \text{ und } A = \frac{s \delta^2}{z k(1-u) w_0} \text{ ist;}$$

<sup>1)</sup> W. J. Müller, Über das anodische Verhalten von Zink und Mangan, Z. Elektrochem. 11, 1905, S. 755 ff.

<sup>2)</sup> W. J. Müller, Über das elektromotorische Verhalten des Thalliums als Anode, Z. physikal. Chem. 69, 1909, S. 460.

<sup>3)</sup> W. J. Müller u. O. Löwy, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 47.

## 2. Das Zeitgesetz der Tiefenbedeckung:

$$t - t_0 = B \left( \frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right).$$

3. Die Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit, welche die zahlenmäßige Bestimmung der passivierenden Eigenschaften eines Elektrolyten ermöglicht:

$$t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^n.$$

Die qualitative Beobachtung des Verhaltens der geschützten Zinkanode in n. Schwefelsäure ergab folgendes: Wird eine normal abgeschliffene Zinkanode von 1  $cm^2$  Fläche, welche in bekannter Weise durch einen überzogenen Gummischlauch geschützt ist, in n. Schwefelsäure mit einer Stromdichte von etwa 0.5 A anodisch polarisiert, so beobachtet

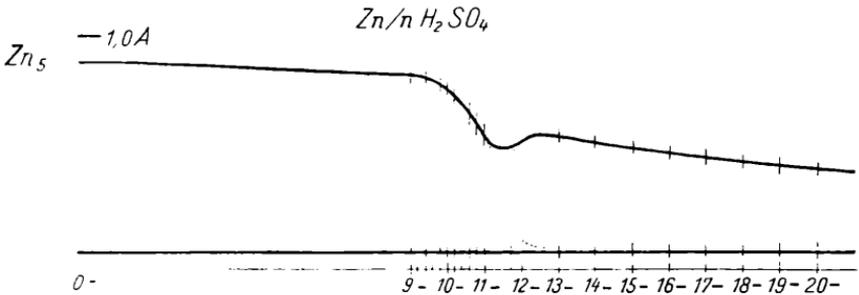


Fig. 1.

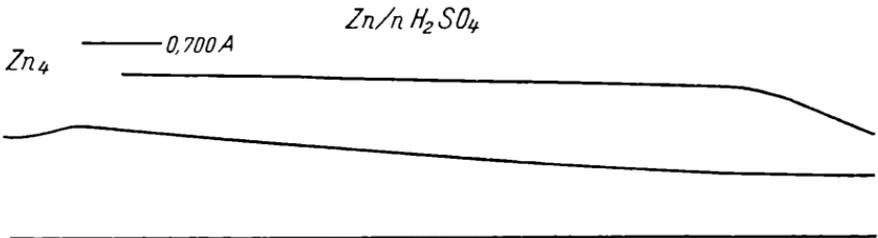


Fig. 2.

man, daß die anfänglich diffus reflektierende Elektrode nach einigen Sekunden — die Zeit hängt von der angewandten Stromdichte ab — plötzlich blank wie Quecksilber wird. Gleich darauf bemerkt man, daß vom Rand nach der Mitte zu die Oberfläche der Elektrode trüb wird. Das Blankwerden der Elektrode ist von einem starken Abfall der Stromstärke begleitet, diese steigt beim Trübwerden wieder an, um dann langsam wieder abzufallen. Dieses Verhalten in normaler Säure ist in Fig. 1 und 2, welche oszillographisch aufgenom-

mene Strom-Zeitkurven in normaler Schwefelsäure darstellen, wiedergegeben. Wird die Konzentration der Säure gesteigert, z. B. auf 5 n., erhält man Strom-Zeitkurven, in welchen der schnelle Abfall wesentlich ausgeprägter ist, und wo der

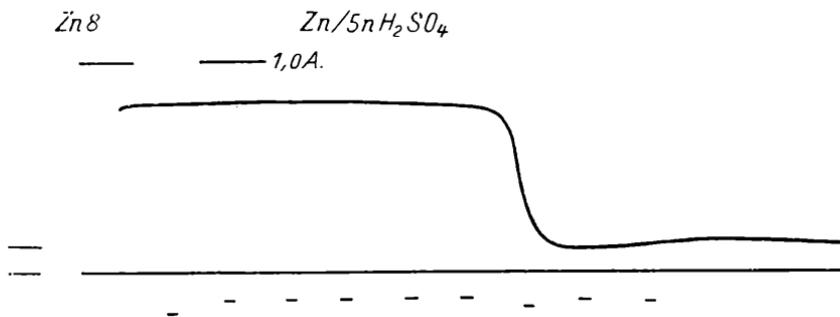


Fig. 3.

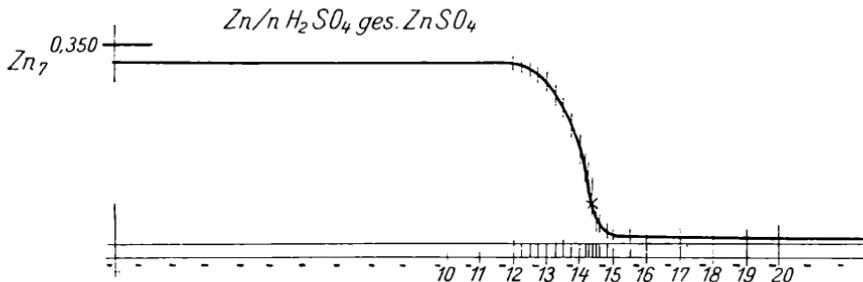


Fig. 4.

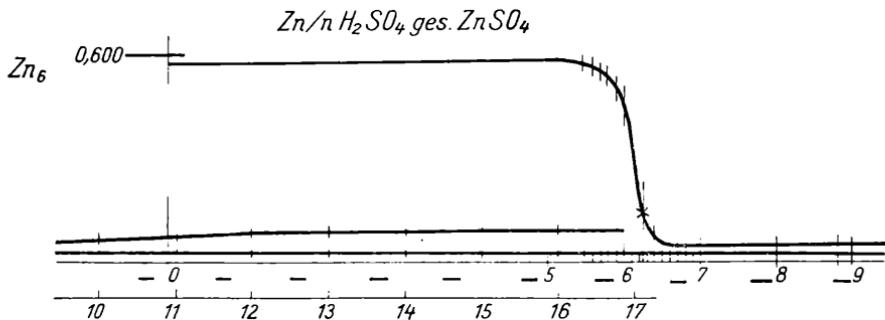


Fig. 5.

Wiederanstieg erstens nicht auf so hohe Stromstärken und zweitens wesentlich langsamer erfolgt. (Fig. 3.) Auch hier sind die optischen Erscheinungen dieselben. Beim schnellen Abfall ist die Elektrode blank wie Quecksilber, beim Wiederanstieg tritt vom Rande aus Trübung ein.

Verwendet man als Elektrolyt n. Schwefelsäure, die mit Zinksulfat gesättigt ist (Fig. 4 und 5), so wird bei gleicher Stromdichte die Zeit bis zum schnellen Abfall wesentlich kürzer. Der Wiederanstieg, welcher mit denselben optischen Erscheinungen nur im schwächeren Maße verbunden ist, tritt wesentlich später ein, auch ist die erreichte Endstromstärke wesentlich kleiner. Werden die Versuche in 5 n. Schwefelsäure, die mit Zinksulfat gesättigt ist (Fig. 6 und 7), ausgeführt, bleibt die Elektrode blank, die zweite Umwandlung tritt nicht ein. Gasentwicklung wurde bei diesen Versuchen kaum beobachtet. In manchen Fällen zeigten sich am Ende des Blankwerdens in der Mitte der Elektrode einige kleine Gasbläschen, welche wahrscheinlich aus Wasserstoff bestanden, der durch die Bedeckung weggeschoben war.

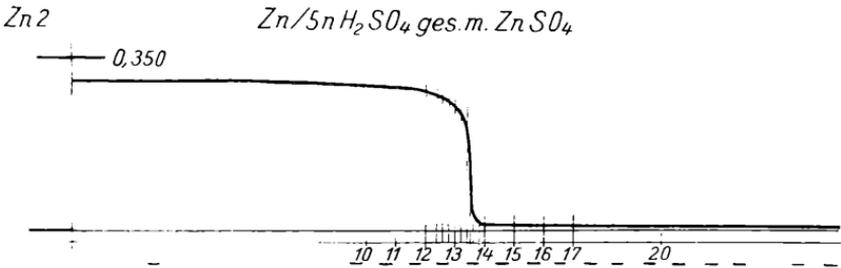


Fig. 6.

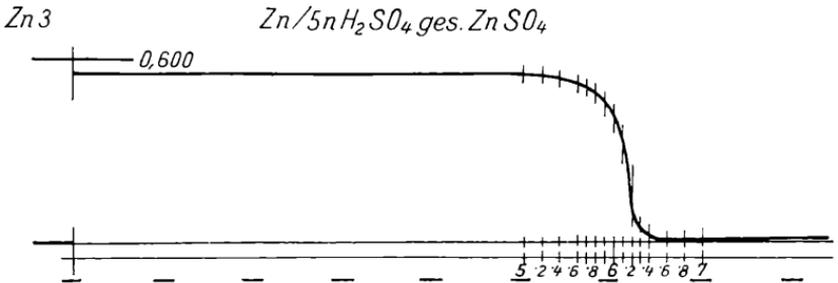


Fig. 7.

Das qualitative Bild, welches diese Passivierungserscheinung zeigt, entspricht vollständig den Erscheinungen, die wir beim Kupfer beobachtet haben und welche in der vorherigen Arbeit mitgeteilt wurden, nur sind hier diese Vorgänge bei der Farblosigkeit der Lösungen leichter zu beobachten; es liegt hier ebenfalls eine Deckschichtenpassivierung vor, welche nur durch die Umwandlung der primären Bedeckung modifiziert wird.

#### Optische Feststellung an der Natur der Deckschichten.

Bei Eisen und Kupfer hat es sich gezeigt, daß die normale primär entstehende Deckschicht dem normalen Hydrat



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.

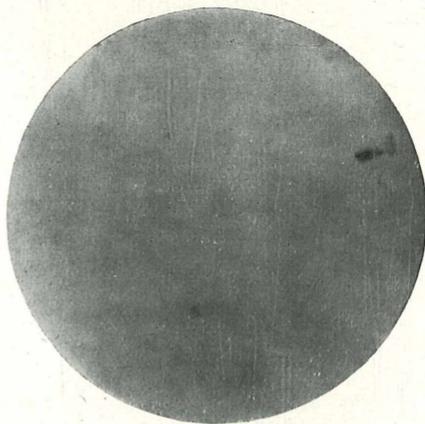


Fig. 11.



der betreffenden Sulfate entspricht, was sich einmal aus der nach Strom-Zeitkurven berechneten Leitfähigkeit in der Deckschicht ergab, und was andererseits durch mikroskopische Untersuchungen in polarisiertem Licht bestätigt werden konnte. Auch beim Zink ergab sich, wie nachstehend gezeigt werden wird, in Elektrolyten, in welchen eine nachträgliche Umwandlung der Bedeckung nicht mehr stattfindet, die Leitfähigkeit in den Poren der Schicht in der Größenordnung der Leitfähigkeit einer gesättigten Zinksulfatlösung ( $= 468 \cdot 10^{-4}$ ). Das Bedeckungsbild für diesen Fall wurde daher in einem derartigen Elektrolyten (5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt) aufgenommen. Das Bild der umgewandelten Deckschicht wurde in n. Schwefelsäure aufgenommen. Fig. 8 zeigt die Aufnahme der reinen Zinkoberfläche im auffallenden polarisierten Licht. Hier zeigt sich deutlich die Eigenpolarisation bei Reflektion des Lichtes an den verschiedenen gelagerten Zinkkristalliten. Fig. 9 zeigt das Bild der Bedeckung im hoch glänzenden Zustand; man sieht, daß diese Deckschicht aus sehr stark doppelbrechenden, nadelförmig ausgebildeten Kristallen besteht, welche mit den Kristallen des Zinkvitriols identisch sind. Fig. 10 zeigt solche Zinksulfatkristalle bei gleicher Vergrößerung, wie sie aus einer Zinksulfatlösung auf einem Objektglas auskristallisierten. Fig. 11 zeigt eine Aufnahme nach Umwandlung der Schicht in eine schwach diffus brechende Schicht, welche ebenfalls die Eigenpolarisation des Zinks vollständig bedeckt.

#### Die $i_0/t$ -Kurven.

Der Feststellung von  $i_0/t$ -Kurven bei verschiedenen Konzentrationen von reiner Schwefelsäure standen folgende Umstände hindernd im Wege. Versuchte man die Passivierungszeit bei niedrigen Stromdichten und niedrigen Säurekonzentrationen festzustellen, so konnte man schon mit dem Auge bemerken, daß sich die erste Bedeckung und die Umwandlung der Schicht überlagern. Da die Umwandlung der Schicht, wie aus Fig. 1 hervorgeht, eine Steigerung der Stromstärke mit sich bringt, so wird durch die Überlagerung der Abfall der Stromstärke so schleppend, daß eine genaue Feststellung der Passivierungszeit unmöglich ist. Eine derartige Kurve bei etwas niedrigerer Stromstärke in n. Schwefelsäure ist in Fig. 2 dargestellt, doch verwischen sich die beiden Vorgänge bei noch niedrigeren Stromstärken weit mehr. Bei höheren Stromdichten kommt diese Erscheinung in Wegfall. Nimmt man als Passivierungszeit die Zeit an, welche bis zum Wiederanstieg verläuft, so erhält man in n. Schwefelsäure eine Kurve, die, in Fig. 12 (Tabelle 1) in doppelt-logarithmischem System dargestellt, eine Gerade ergibt. Bei höher konzentrierter Schwefelsäure tritt an der Elektrode so starke Wasserstoffentwicklung auf, daß bei niedrigen Stromdichten das Bild

vollständig vernichtet wird. Es lassen sich dagegen Kurven in konzentrierten Säuren aufnehmen, wenn man dieselben vorher mit Zinksulfat sättigt. Fig. 13 (Tabelle 2) und Fig. 14 (Tabelle 3) zeigen die entsprechenden Kurven für 1 n. Schwefel-

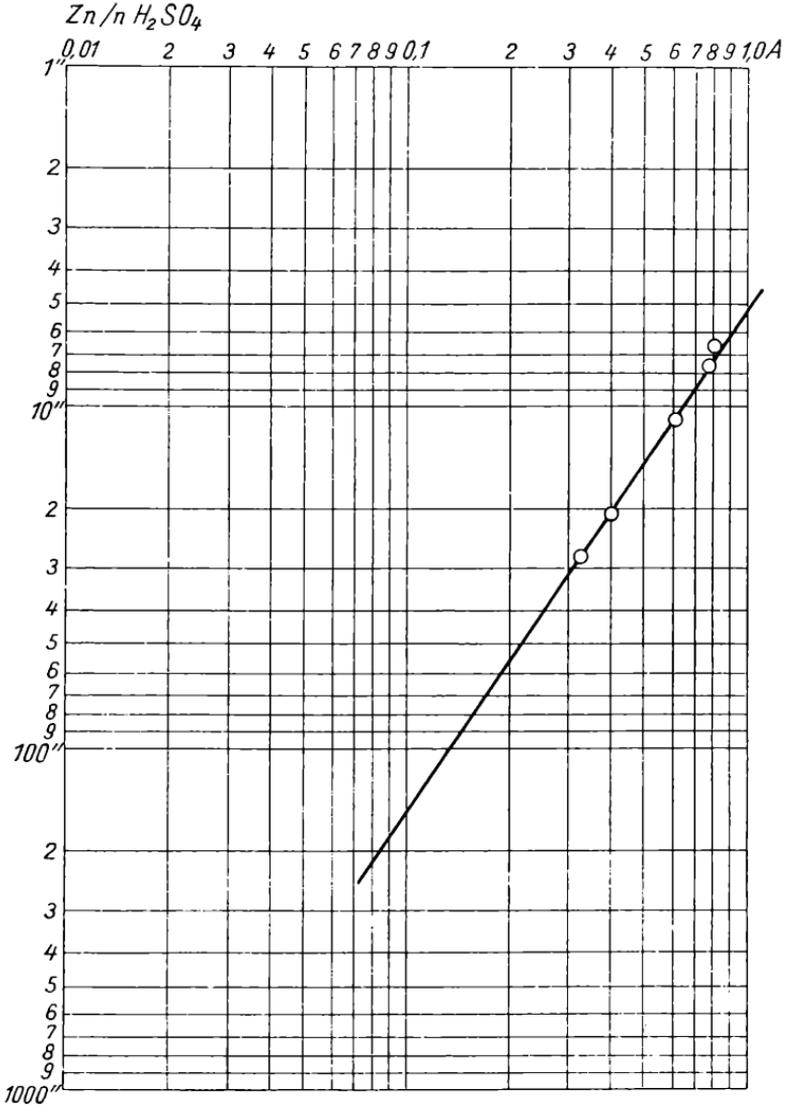


Fig. 12.

Tabelle 1.

$Zn/n\ H_2SO_4$

ang. EMK.	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit	ang. EMK.	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
V	A/cm <sup>2</sup>	Sek.	V	A/cm <sup>2</sup>	Sek.
9.2	0.805	6.56	5	0.400	20.8
9	0.788	7.56	4	0.327	28.0
7	0.606	10.8			

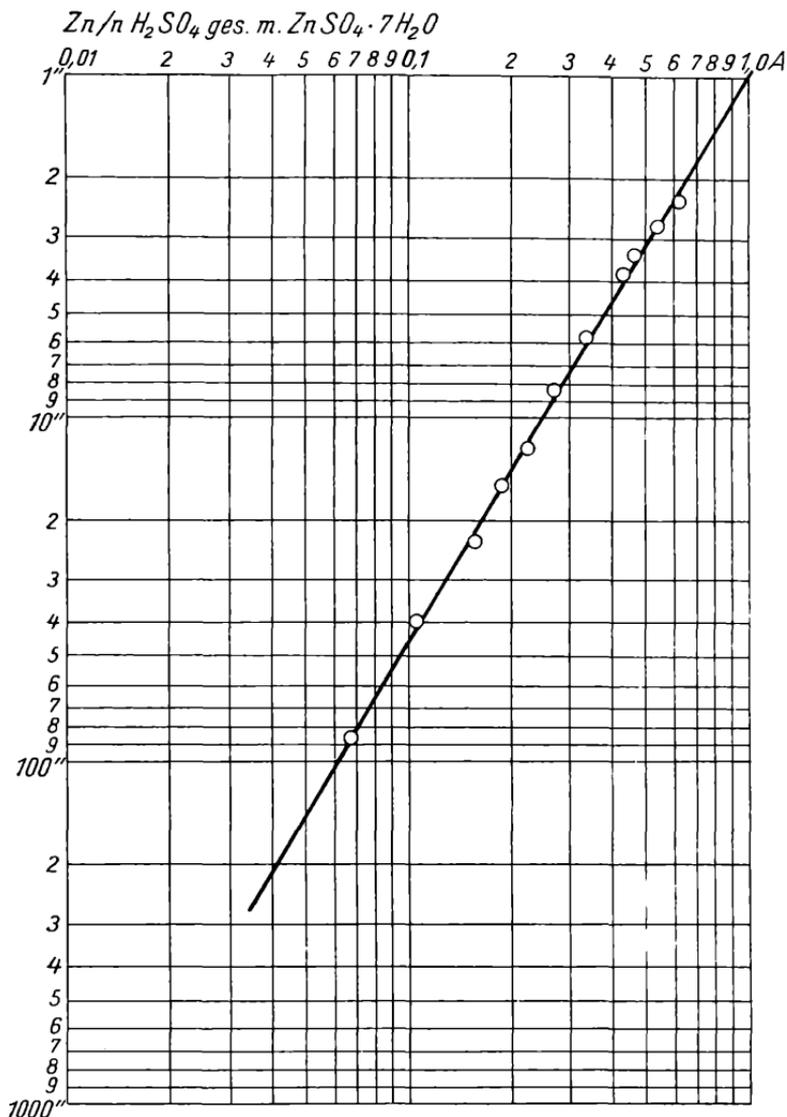


Fig. 13.

Tabelle 2.

Zn/n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ges. m. ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm <sup>2</sup>	Zeit Sek.	ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm <sup>2</sup>	Zeit Sek.
15	0·617	2·33	7	0·270	8·4
13·5	0·542	2·77	6	0·224	12·2
12	0·466	3·38	5	0·188	15·9
10·8	0·436	3·86	4	0·154	23·2
10·8	0·436	3·85	2·5	0·104	39·9
9·8	0·394	4·68	1·5	0·067	88·2
8·5	0·333	5·85			

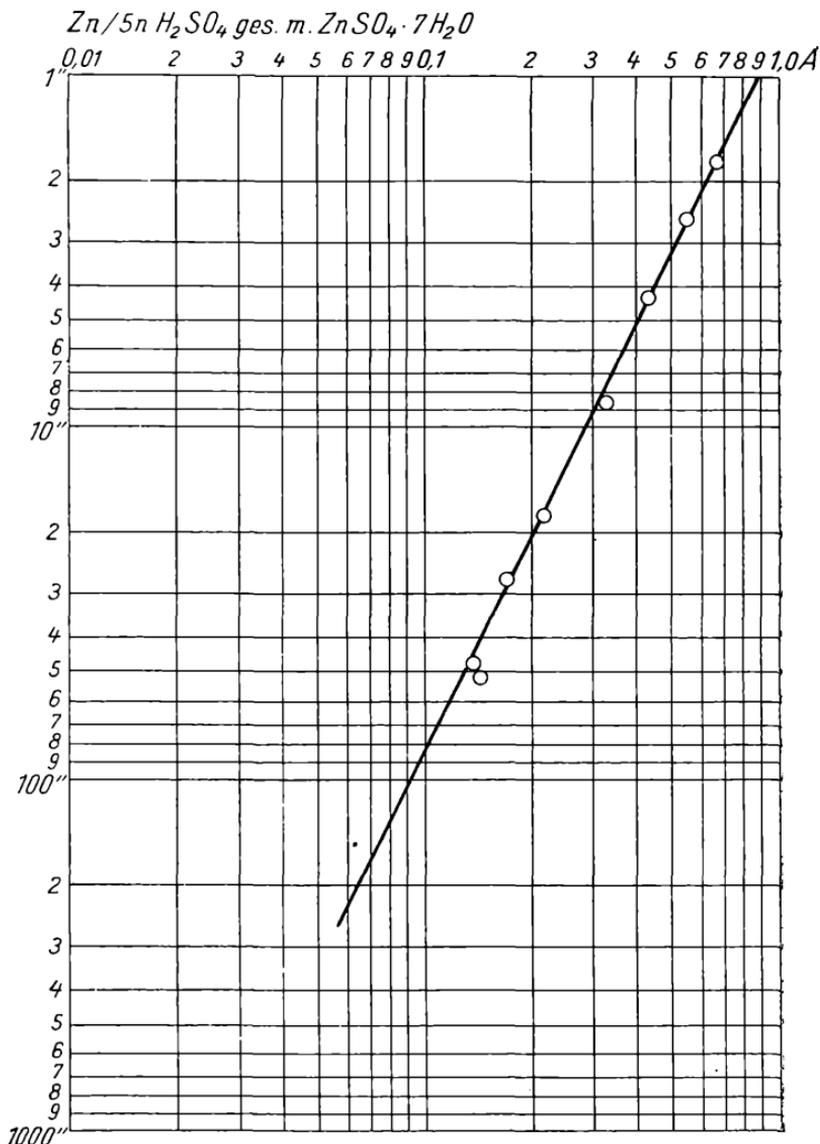


Fig. 14.

Tabelle 3.

$Zn/5n H_2SO_4$  ges. m.  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

ang. EMK. V	$\frac{i_0}{F_0}$ A/cm <sup>2</sup>	Zeit Sek.
5·6	0·666	1·76
5	0·550	2·58
3·7	0·430	4·3
3	0·327	8·7
2	0·218	18·0
1·4	0·171	27·2
1	0·142	52·0
1	0·137	47·5

säure, mit Zinksulfat gesättigt, und 5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt. Die Gleichungen der Kurven lauten für 1 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ges.:

$$\log t = -1.66 \log \frac{i_0}{F_0}$$

und für 5 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ges.:  $\log t_p = -0.1192 - 2.04 \log \frac{i_0}{F_0}$ . Das Bild ist im großen Ganzen dasselbe, wie es für Eisen und Kupfer gefunden wurde. Durch Anwendung eines gesättigten Elektrolyten sinkt in n. Schwefelsäure die spezifische Passivierungszeit von 5.2 auf 1.0, was sich wie in den anderen Fällen daraus erklärt, daß bei Sättigung des Elektrolyten mit Zinksulfat die Zeit um die für die Ankonzentrierung des Zink-

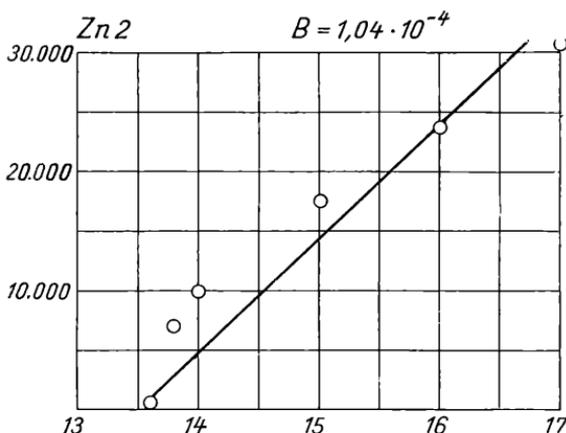


Fig. 15.

sulfats in der Schicht notwendige Zeit verkürzt wird. In den gesättigten Elektrolyten 1 und 5 n. ist die spezifische Passivierungszeit 1.0 Sekunden und 0.76 Sekunden also ziemlich gleich, allerdings ist der Exponent  $n$  verschieden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Elektrolyt	$B$	$n$
1 n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	5.20	1.44
1 n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ges. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1.00	1.66
5 n. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ges. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0.76	2.04

### Strom-Zeitkurven.

Nach den in dem vorherigen Abschnitt festgestellten Tatsachen war zu erwarten, daß die einfachste Strom-Zeitkurve sich in 5 n. Schwefelsäure, mit  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  gesättigt, ergeben würde, weil hier nur eine einzige Art von Bedeckung, wo

Tabelle 5.

Kurvenrechnung Zn 2 (5 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ges. m. ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O).

$$i_0 = 0.303 A \quad 1.6 V; \quad w_0 = 5 \Omega; \quad F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

$t$	$i$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$H + L$	$C - t$	$A$
12.0	0.280	0.023	-43.5	-8.2	-51.7	+1.57	0.0304
12.2	0.278	0.025	-40.0	-7.9	-47.9	+1.37	0.0286
12.4	0.275	0.028	-35.7	7.5	-43.3	+1.17	0.0270
12.6	0.270	0.033	-30.3	-6.94	-37.24	+0.97	0.0261
12.8	0.264	0.039	-25.6	-6.30	-31.90	+0.77	0.0241
13.0	0.256	0.047	-21.3	-5.54	-26.84	+0.57	0.0212
13.2	0.238	0.065	-15.4	-4.29	-19.69	+0.37	0.0188
13.4	0.198	0.105	-9.55	-1.94	-11.49	+0.17	0.0148
13.5	0.120	0.183	-5.43	+1.40	-4.03	+0.066	0.0164
13.6	0.043	0.260	-3.85	+5.93	+2.08	-0.034	0.0164
13.8	0.012	0.281	-3.56	+10.4	+6.84	-0.23	0.0336
14.0	0.010	0.293	-3.42	+11.2	+7.78	-0.43	0.0553

$$C = 13.56_6 \quad (i = 0.069).$$

 $i^2$ -Auswertung (s. Fig. 15).

$t$	$i$	$i^2$	$i^{-2}$
13.6	0.043	0.00185	540
13.8	0.012	0.000144	6930
14	0.010	0.000100	10000
15	0.0075	0.000056	17800
16	0.0065	0.000042	23700
17	0.0057	0.000032	30800

$$\alpha = \frac{13.6^2}{0.02} (0.303 \cdot 0.606)^2 \cdot 72 \cdot \frac{0.778}{5 \cdot 10^5} = 351 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\varepsilon = 13.6 \cdot 0.184 \cdot 72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.4 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 5 \cdot 0.234}{1.4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 1.22 A/cm^2$$

$$F_0' = \frac{0.069}{1.22} = 5.65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{9600} = 1.04 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{1.04 \cdot 10^{-4} \cdot 72 \cdot 0.778}{1.6 \cdot 351 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = 0.102 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

Tabelle 6.

Kurvenrechnung Zn 3 (5 n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ges. m. ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O).

$$i_0 = 0.553 \text{ A}; 3 \text{ V}; w_0 = 4.5 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> <sub>0</sub> - <i>i</i>	<i>H</i>	<i>J</i>	<i>H</i> + <i>J</i>	<i>C</i> - <i>t</i>	<i>A</i>
5.4	0.538	0.015	-66.7	-6.44	-73.14	+0.81	0.0111
5.6	0.525	0.028	-35.7	-5.29	-40.99	+0.61	0.0149
5.7	0.510	0.043	-23.25	-4.46	-27.71	+0.51	0.0184
5.8	0.486	0.067	-14.9	-3.58	-18.48	+0.41	0.0222
5.9	0.456	0.097	-10.3	-2.80	-13.10	+0.31	0.0236
6.0	0.414	0.139	-7.2	-1.97	-9.17	+0.21	0.0229
6.1	0.346	0.207	-4.83	-0.92	-5.75	+0.11	0.0191
6.2	0.135	0.418	-2.39	+2.05	-0.34	+0.01 <sub>24</sub>	0.0365
6.3	0.0446	0.508 <sub>4</sub>	-1.97	+4.36	+2.39	-0.08 <sub>76</sub>	0.0366
6.4	0.0197	0.533 <sub>3</sub>	-1.88	+5.95	+4.07	-0.19	0.0467
6.6	0.0125	0.540 <sub>5</sub>	-1.85	+6.79	+4.94	-0.39	0.0785
6.8	0.0092	0.543 <sub>3</sub>	-1.84	+7.37	+5.53	-0.59	0.1063

$$C = 6.21_{24} \text{ (} i = 0.0944 \text{)}.$$

*i*<sup>2</sup>-Auswertung (s. Fig. 16).

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> <sup>2</sup>	
6.1	0.346	0.1195	8
6.2	0.135	0.0182	55
6.3	0.0446	0.00201	496
6.4	0.0197	0.000388	2575
6.6	0.0125	0.000156	6400
6.8	0.0092	0.000084	11820

$$z = \frac{6 \cdot 2^2}{0.02} (0.553 \cdot 0.6056)^2 \frac{0.778 \cdot 72}{4.5 \cdot 10^5} = 268 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$z = 6 \cdot 2 \cdot 0.335 \cdot 72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 4.5 \cdot 0.459}{1.16 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 2.56 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.094}{2.56} = 3.67 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{0.1}{2200} = 0.455 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{4.55 \cdot 10^{-5} \cdot 72 \cdot 0.778}{3.268 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = 0.056 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

keine Nachumwandlung mehr erfolgt, vorliegt. In Fig. 6 und 7 zeigten wir zwei solche Kurven.

Die Auswertung in Tabelle 5 und 6 zeigt eine genügende Konstanz der Werte von  $A$  und das schon früher beobachtete Ansteigen nach dem Wendepunkt, welches wie in anderen Fällen auf das Einsetzen des Tiefenbedeckungsgesetzes zurückzuführen ist. Daß dies hier wirklich gilt, zeigt die graphische Auswertung Fig. 15 und 16. In den Kurven Fig. 4

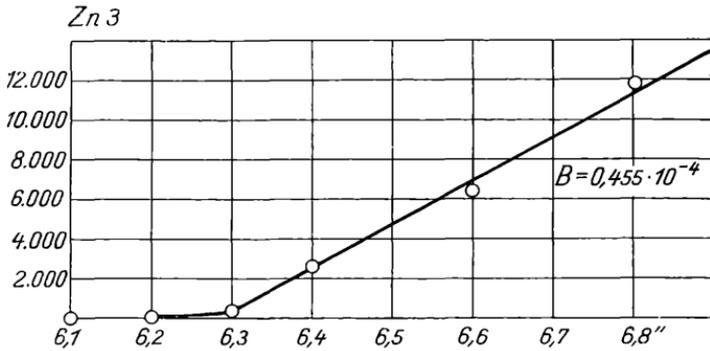


Fig. 16.

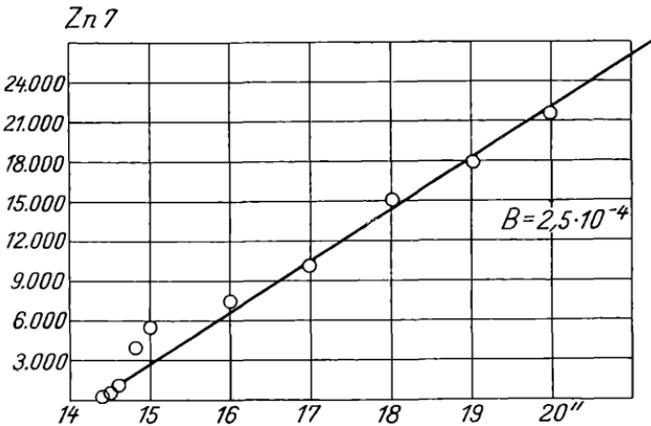


Fig. 17.

und 5 (Tabellen 7 und 8) zeigen die Konstanten  $A$  vom Anfang an einen deutlich steigenden Gang, was vielleicht damit zusammenhängt, daß die Schicht in diesen Elektrolyten doch keine vollständig stabile ist, sondern schon einer gewissen Umwandlung unterliegt. Die  $i^2$ -Auswertung ist in Fig. 17 und 18 graphisch dargestellt. Das Abbiegen von der Geraden zeigt schon deutlich den Stromstärkeanstieg bei der Umwandlung. Für den Versuch in n. Schwefelsäure (Fig. 1) konnte der an-

Tabelle 7.

Kurvenrechnung Zn 7 (n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ges. ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O). $i_0 = 0.319 A$ ;  $5 V$ ;  $w_0 = 15 \Omega$ ;  $F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2$ .

$t''$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$H + L$	$C - t$	$A$	
12	0.314	0.005	-200	-13	-213	+2.37	0.0111
12.25	0.310	0.009	-111	-11.1	-122.1	+2.12	0.0174
12.5	0.306	0.013	-77	-9.9	-86.9	+1.87	0.0215
12.75	0.298	0.021	-47.6	-8.3	-55.9	+1.62	0.0290
13	0.284	0.035	28.6	-6.57	-35.17	+1.37	0.0389
13.25	0.260	0.059	-16.9	-4.65	-21.55	+1.12	0.0520
13.5	0.237	0.082	-12.2	3.19	-15.39	+0.87	0.0565
13.75	0.213	0.106	-9.44	-2.18	-11.62	+0.62	0.0534
14	0.176	0.143	-7.00	-0.65	-7.65	+0.37	0.0483
14.2	0.124	0.195	-5.13	+1.44	-3.69	+0.17 <sub>3</sub>	0.0468
14.3	0.094	0.225	-4.45	+2.73	-1.72	+0.07 <sub>3</sub>	0.0425
14.4	0.061	0.258	-3.88	+4.51	+0.63	-0.02 <sub>7</sub>	0.0428
14.5	0.041	0.278	-3.60	+6.00	+2.40	-0.13	0.0541
14.6	0.030	0.289	-3.46	+7.10	+3.64	-0.23	0.0632
14.8	0.016	0.303	-3.30	+9.20	+5.90	-0.43	0.0729
15	0.013 <sub>6</sub>	0.305 <sub>4</sub>	-3.28	+9.74	+6.46	-0.63	0.0976
15.5	0.012 <sub>2</sub>	0.306 <sub>8</sub>	-3.26	+10.15	+6.89	-1.13	0.1640

 $C = 14.37_3$  ( $i = 0.070 A$ ). $i^2$ -Auswertung (s. Fig. 17).

$t$	$i$	$i^2$	$i^{-2}$
14.4	0.061	0.003715	269
14.5	0.041	0.001680	595
14.6	0.030	0.000900	1110
14.8	0.016	0.000256	3910
15	0.0136	0.000185	5400
15.5	0.0122	0.000149	6720
16	0.0115	0.000133	7500
17	0.0095	0.000090	11100
18	0.0081	0.000066	15070
19	0.0074	0.000055	17900
20	0.0068	0.000046	21700

$$\alpha = \frac{14.37^2}{5.10^{-2}} (0.319 \cdot 0.6056)^2 \frac{143.8 \cdot 0.778}{2.15 \cdot 10^5} = 570 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$$

$$\varepsilon = 14.37 \cdot 0.193 \cdot 72 \cdot 0.778 \cdot 10^{-5} = 1.556 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 0.280 \cdot 15}{1.556 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 3.9 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.070}{3.9} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = 2.5 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 72 \cdot 0.778}{570 \cdot 10^{-5} \cdot 5.10^5}} = 0.222 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

Tabelle 8.

Kurvenrechnung Zn 6 (n.  $H_2SO_4$  ges. m.  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ).

$$i_0 = 0.573 \text{ A}; 8.86 \text{ V}; w_0 = 16.5 \Omega; F_0 = 1.6513 \text{ cm}^2.$$

$t$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$H \mp L$	$C - t$	$A$	
5.6	0.560	0.013	-77.0	-6.55	-83.55	0.674	0.0080
5.7	0.544	0.029	-34.4	-5.10	-39.50	0.574	0.0145
5.8	0.527	0.046	-21.7	-4.21	-25.91	0.474	0.0183
5.9	0.493	0.080	-12.5	-3.17	-15.67	0.374	0.0238
6.0	0.445	0.128	-7.81	-2.17	-9.98	0.274	0.0274
6.1	0.354	0.219	-4.56	-0.84	-5.40	0.174	0.0322
6.15	0.269	0.304	-3.29	+0.21	-3.08	0.124	0.0403
6.2	0.199	0.374	-2.67	+1.10	-1.57	0.074	0.0472
6.25	0.146	0.427	2.34	+1.86	-0.48	0.024	0.0500
6.3	0.103	0.470	-2.13	+2.65	+0.52	-0.026	0.0500
6.4	0.0586	0.5144	-1.94	+3.79	+1.85	-0.126	0.0681
6.5	0.0333	0.5397	1.85	+4.82	+2.97	-0.226	0.0762

$$C = 6.274 \quad (i = 0.125).$$

(A nicht konstant.)

 $i^2$ -Auswertung (s. Fig. 18).

$t$	$i$	$i^2$	$i^{-2}$
6.2	0.199	0.0396	25
6.3	0.103	0.0106	94
6.4	0.0586	0.00344	291
6.5	0.0333	0.00111	900
6.6	0.0241	0.00058	1725
6.7	0.0218	0.000475	2110
6.8	0.0199	0.000396	2530
7.0	0.0195	0.000380	2630
8.0	0.0207	0.000428	2330
8.8	0.0230	0.000529	1890
9.0	0.0241	0.000580	1720

↑  
Wiederanstieg  
d. Stromstärke

$$\kappa = \frac{6.27^2}{0.04} (0.573 \cdot 0.606)^2 \cdot \frac{72.0 \cdot 778}{16.5 \cdot 10^5} = 401 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$$

$$\varepsilon = 6.27 \cdot 0.347 \cdot 72.0 \cdot 778 \cdot 10^{-5} = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma = \frac{144 \cdot 0.448 \cdot 16.5}{1.22 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 8.73 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.125}{8.73} = 1.43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{6200} = 161 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{1.61 \cdot 10^{-4} \cdot 72.0 \cdot 725}{8.86 \cdot 401 \cdot 10^{-5} \cdot 10^5}} = 0.154 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

fängliche Abfall durch Schätzung der Konstanten  $C$  ausgewertet werden und ergab gut stimmende Konstanten  $A$  (Tabelle 9). Besonders bemerkenswert ist, daß auch der langsame

Tabelle 9.

Versuch zur Rechnung der Kurve Zn 5.

(Die Rechnung erstreckt sich bis zur Unterbrechung des 1. Abfalles.)

7 Volt;  $w_0 = 10 \Omega$ ;  $i_0 = 0.870 A$   $F_0 = 1.6513 cm^2$ .

$t$	$i$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$H + L$	$C - t$	$A$
9.0	0.819	0.051	-19.6	-3.20	-22.80	2.7	0.118
9.4	0.807	0.063	-15.9	-2.93	-18.83	2.3	0.122
9.8	0.778	0.092	-10.87	-2.45	-13.32	1.9	0.143
10.0	0.750	0.120	- 8.34	-2.10	-10.44	1.7	0.163
10.2	0.720	0.150	- 6.67	-1.80	- 8.47	1.5	0.177
10.6	0.642	0.228	- 4.39	-1.19	- 5.58	1.1	0.197
10.8	0.595	0.275	- 3.63	-0.88	- 4.51	0.9	0.199
11.0	0.536	0.334	- 2.99	-0.54	- 3.53	0.7	0.198

 $C = 11.7$  (graphisch ermittelt durch Kurvenrekonstruktion.)

Zn 6

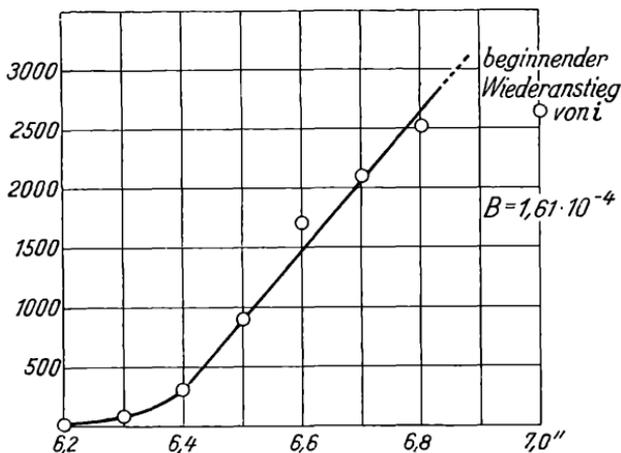


Fig. 18.

Abfall nach der Umwandlung nach dem Tiefenbedeckungsgesetz vor sich geht, wie die Auswertung Tabelle 10 und deren

Tabelle 10.

Zn 5 (Zink in 1 n.  $H_2SO_4$ ). $i^2$ -Auswertung nach Umwandlung (2. Abfall) s. Fig. 19.

$t$	$i$	$i^2$	$t^{-2}$
13	0.531	0.282	3.55
14	0.506	0.256	3.91
15	0.479	0.229	4.37
16	0.458	0.209	4.77
17	0.440	0.194	5.16
18	0.416	0.173	5.77
19	0.403	0.162	6.15
20	0.385	0.148	6.75
21	0.368	0.136	7.38

graphische Darstellung Fig. 19 zeigt. In den nachfolgenden Tabellen 11 und 12 sind die Konstanten zusammengestellt. Eine einwandfreie Berechnung der Leitfähigkeit gestatten

Tabelle 11.

Kurve	Elektrolyt	$i_0$	$A$	$C$
Zn 2	5 n. ges.	0·303 A	0·02	13·56
Zn 3	5 n. ges.	0·553 A	0·02	6·21
Zn 6	1 n. ges.	0·573 A	(0·04)	6·24
Zn 7	1 n. ges.	0·319 A	(0·05)	14·37

Zn 5

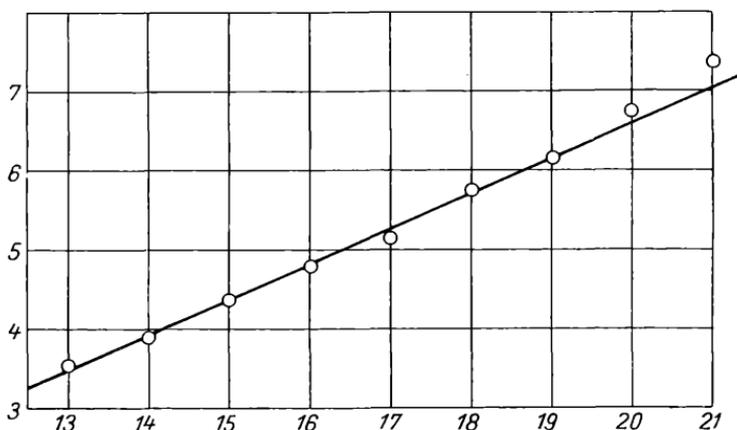


Fig. 19.

Tabelle 12.

Kurve	Elektrolyt	$\sigma$	$F'_0$	$F''_0$	
Zn 2	(5 n. ges.) $351 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$	1·22	$5 \cdot 65 \cdot 10^{-2}$	$0 \cdot 102 \cdot 10^{-2}$
Zn 3	(5 n. ges.) $268 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 16 \cdot 10^{-3}$	2·56	$3 \cdot 67 \cdot 10^{-2}$	$0 \cdot 056 \cdot 10^{-2}$
Zn 6	(1 n. ges.) $401 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 22 \cdot 10^{-3}$	8·73	$1 \cdot 43 \cdot 10^{-2}$	$0 \cdot 154 \cdot 10^{-2}$
Zn 7	(1 n. ges.) $570 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 55 \cdot 10^{-3}$	3·9	$1 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$	$0 \cdot 222 \cdot 10^{-2}$

eigentlich nur die Messungen in 5 n. Schwefelsäure, gesättigt. Schon in der 1 n. Schwefelsäure gesättigt, kommt  $\alpha$  um über eine Zehnerpotenz niedriger heraus, was offenbar schon mit der Umwandlung in ein schwerer lösliches, wahrscheinlich basischeres Salz zusammenhängt. Wie beim Kupfer ergaben auch hier die einwandfreien Messungen, in 5 n. Schwefelsäure gesättigt, eine große Differenz der freien Fläche aus dem Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz, wie sich aus der Zusammenstellung der Tabelle 12 ergibt. Im großen ganzen sind freie Oberflächen, Schichtdicken vollständig analog den Befunden beim Kupfer, was bei der Ähnlichkeit der die Bedeckung bildenden Salze bezüglich Löslichkeit usw. ja wahrscheinlich war.

### Zusammenfassung.

Bei Untersuchung der Passivierungserscheinungen von Zink als Anode in Schwefelsäure als Elektrolyten zeigte sich, daß Zink die Erscheinung der Bedeckungspassivität aufweist. Bei anodischer Passivierung der geschützten Elektrode bedeckt sich das Zink zuerst mit einer vollkommen durchsichtigen Schicht, welche das Metall quecksilberblank erscheinen läßt und welche nach den Berechnungen der Leitfähigkeit und photographischen Aufnahmen, aus Zinksulfat-heptahydrat besteht. Diese Schicht bleibt erhalten, wenn die Passivierung in 5 n. Schwefelsäure, welche mit Zinksulfat gesättigt ist, vorgenommen wird. In reiner Schwefelsäure wie auch in gesättigter  $H_2SO_4$  unterhalb 5 n. tritt eine Umwandlung dieser Schicht in eine undurchsichtige um so schneller ein, je geringer die Konzentration der Schwefelsäure ist.

Die Beziehung Anfangsstromstärke - Passivierungszeit zeigt das gleiche Bild wie beim Eisen und Kupfer, konnte aber wegen der starken Wasserstoffentwicklung bei konzentrierten Säuren einerseits, wegen der sekundären Umwandlung bei schwachen Säuren andererseits nicht in gleichem Maße wie bei diesen Metallen verfolgt werden.

Die Stromzeitkurven bei konstantem Potential entsprechen den Bedeckungsgesetzen (Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz), was besonders in 5 n. Schwefelsäure, mit Zinksulfat gesättigt, nachgewiesen werden konnte. Der normale Verlauf des Tiefenbedeckungsgesetzes wird durch die sekundäre Umwandlung gestört, jedoch gilt aber in reiner n. Schwefelsäure nach Vollendung der Umwandlung in die undurchsichtige Bedeckung für den weiteren Vorgang das  $1/i^2$ -Gesetz (Tiefenbedeckungsgesetz).

Die Umstände, unter denen die sekundäre Umwandlung eintritt, machen es wahrscheinlich, daß die Umwandlung in der Bildung eines basischen Salzes besteht. Ein strikter Beweis hierfür konnte noch nicht erbracht werden.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138\\_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Wolf Johannes, Holleck Ludwig

Artikel/Article: [Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VIII. Über das anodische Verhalten von Zink in schwefelsauren Elektrolyten. 531-547](#)