ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 22.

30. November 1899.

VI. Jahrgang.

WEITERE BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER NATUR DES ZINKSCHWAMMES.

Von F. Foerster und O. Günther.

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Vor etwa Jahresfrist haben wir gezeigt¹⁾, welche Bedingungen vorhanden sein müssen, um grössere Mengen Zink in Chloridlösungen durch elektrolytische Uebertragungen zu reinigen und in gut metallischer Beschaffenheit dabei an der Kathode zu gewinnen. Das Verfahren hat inzwischen Herr Dr. Metzke im hiesigen Laboratorium mit dem gleichen Erfolge durchgeführt wie wir, und er hat bei dieser Gelegenheit unsere früheren Angaben durch Feststellung des durch die Uebertragung zu erzielenden Grades der Reinheit in sehr dankenswerter Weise ergänzt. Es wurden aus gewöhnlichem Handelszink 614 g Elektrolytzink gewonnen, welche als Verunreinigung noch enthielten:

0,0366 % Pb,

0,0012 „ Fe,

0,0080 „ Cd,

also einen Gehalt von 99,955 % Zink aufwiesen.

An unsere frühere Mitteilung hatten wir auch eine Erörterung über die Natur des Zinkschwammes angeknüpft und diese, im Anschluss an die Auffassungen von Kiliani, Nahnsen, Mylius und Fromm und Pertsch folgendermaassen zusammengefasst:

„Der Zinkschwamm entsteht in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- und Zinkchloridlösung, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dass durch die Konzentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfat oder -chlorid oder von Zinkhydrat überschritten wird. Scheiden sich diese Salze neben metallischem Zink aus, so stören sie dessen Krystallisation und die Abscheidung eines gleichmässigen Niederschlages und verursachen die Absetzung lockerer, schwammiger Metallmassen.“

Wir haben versucht, für diese Auffassung weitere Stützen zu finden und gingen dabei von

der Ueberlegung aus, dass danach die Gegenwart von freiem Alkali, also die Benutzung alkalischer Zinklösungen, zur Elektrolyse völlig schwammfreies Zink an der Kathode geben müsste; denn hier war ja eine Ausscheidung von Zinkoxyd an der Kathode völlig ausgeschlossen, da einerseits hier fortwährend das dieses Oxyd leicht lösende Alkalihydrat, und zwar durch die Elektrolyse dicht an der Kathode in besonders hoher Konzentration, vorhanden war, und anderseits eine Uebersättigung der Kathodenlösung mit Zinkchlorid kaum zu befürchten war, da dies ja als Bestandteil des Anions von hier immer wieder fortwandern musste. Gestützt wurde diese Erwartung noch dadurch, dass wir uns sagten, die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung müsse besondere Vorteile bieten, da man sonst doch keinen Grund dafür einsehen kann, dass verschiedene Erfinder gerade diese teuren Lösungen gegenüber den billigen Sulfat- oder Chloridlösungen bevorzugen können.

Wir waren nun aber sehr überrascht, zu finden, dass wir aus alkalischen Zinklösungen schwammfreies Zink überhaupt nur in der ersten Zeit der Elektrolyse erhalten konnten, und dass es stets nach kurzer Frist die Anfänge der Schwammbildung erkennen liess.

Um unsere Versuche möglichst eindeutig anstellen zu können, benutzten wir als Elektrolyt reine Natronlauge, welche mit Zink gesättigt war. Die Herstellung derartiger Lösungen ist nicht ganz leicht. Von geglühtem Zinkoxyd löste sich in 20 g NaOH in 100 ccm enthaltender Natronlauge bei 70 bis 80° auch nach vielen Stunden nicht mehr, als dass die Lösung 2,97 g Zink in 100 ccm enthielt. Gefälltes Zinkoxyd war schneller löslich, doch war auch hier der Vorgang nur noch äusserst träge, als 100 ccm der Lösung 3,87 g Zink enthielten. Auch metallisches, mit Platindraht umwickeltes Zink löste sich selbst in der Wärme nur sehr langsam in starker Natronlauge. Es erwies sich

1) Diese Zeitschr. 5, 16.

schliesslich als das Zweckmässigste, Zink anodisch durch den Strom in Natronlauge zu lösen. Natürlich wird dabei auch Zink an der Kathode niedergeschlagen. Bestand diese aus einer Anzahl dünner Streifen von Zinkblech, so setzte sich hier das Zink in schwammigen Massen an, welche aber in der Wärme, bei Stromunterbrechung in verhältnismässig kurzer Zeit wieder in die Lösung zurückkehrten. So gelang es unter Anwendung 20 prozentiger Natronlauge, Lösungen herzustellen, welche grössere Mengen, 6 bis 7 g, Zink in 100 ccm enthielten. Als einmal im Verlauf des Lösungsvorganges die Natronlauge sich etwas konzentriert hatte, enthielt schliesslich die Lösung 10,65 g Zink in 100 g; bei längerem Stehen in der Winterkälte schied diese reichliche Mengen langer, weisser, seidenglänzender Nadeln ab, welche sich bei der Analyse als das bisher in fester Form nicht beobachtete Zinkoxyd-Natron zu erkennen gaben.

Während man gewöhnlich geneigt ist, dieses als nach der Formel $Zn < \begin{smallmatrix} ONa \\ ONa \end{smallmatrix}$ zusammengesetzt zu vermuten, enthielten unsere Krystalle aber 1 Atom Natrium auf 1 Atom Zink. Die Analyse ergab:

das stimmt ungefähr auf die Formel:

welche verlangt

und mit der Thatsache im Einklang steht, dass das Zinkoxydnatron sowohl für sich, als auch in stärker alkalischer Lösung durch Wasserzusatz unter Abscheidung von Zinkoxyd zerlegt wird.

Die Mutterlauge von den Krystallen enthielt 8,78 g Zn in 100 g, und das darf bei etwa 10° als der Sättigungsgrad 25 prozentiger Natronlauge für Zink angesehen werden.

Die in grösserer Menge hergestellte 6 bis 7 prozentige alkalische Zinklösung wurde zwischen Zinkelektroden der Einwirkung des Stromes unterworfen. Da aber kein Material als Hülle um die Anode zur Zurückhaltung des Anodenschlammes der Einwirkung der starken Natronlauge widerstand, wurde die Kathode in eine etwa 500 ccm fassende, flache, rechteckige Pukallsche Thonzelle eingehängt, welche in

einem grösseren, eine Anode aus Elektrolytzink enthaltenden Glaskasten stand. Um während eines Versuchs nicht zu starke Konzentrationsänderungen herbeizuführen, arbeiteten wir mit nur 20 qcm grossen Kathoden und entsprechenden Stromstärken. Die Kathode wurde nur einseitig benutzt und deshalb auf der Rückseite mit Paraffin bestrichen. Während der Elektrolyse verarmte die Kathodenlauge an Zink, während die Anodenlauge daran reicher wurde; nach Bedarf wurden beide zur Wiederherstellung der ursprünglichen Zinkkonzentration miteinander vermischt.

Mit dieser Anordnung wurde nun Zink elektrolytisch niedergeschlagen. Anfangs schied es sich bei Stromdichten von 0,01 bis 0,04 Amp/qcm in der für Sulfat und Chloridlösungen bekannten Form als prachtvoll silbergrauer, ganz gleichmässiger Ueberzug ab, während bei höheren Stromdichten von 0,08 bis 0,1 Amp/qcm das Zink zur Bildung kurzer Nadeln an den Rändern der Kathode geneigt ist. Nach kurzer Zeit aber, meist schon nach weniger als einer Stunde, begann von einzelnen Punkten aus genau so wie es für Sulfate oder Chloridlösungen zu beobachten ist, das Auftreten des schnell an Ausdehnung gewinnenden Zinkschwammes. Er zeigte sich stets dort zuerst, wo die Bewegung des Elektrolyten am wenigsten lebhaft war, und trat um so schneller auf, je weniger stark die Kathodenlauge umgerührt wurde. Für diese Erscheinungen war es nur von untergeordneter Bedeutung, ob die Stromdichte 0,02, 0,04 oder 0,09 Amp/qcm und ob die Temperatur 20 oder 50° betrug.

Die Konzentration der kathodischen Zinklösung belief sich bei diesen Versuchen auf 6,05 bis 5,16 g Zn in 100 ccm. Dieselbe gab stets von Beginn der Elektrolyse an eine schwache, aber deutliche Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Wurde ein Teil der letzteren Lösung mit 20 g $NaOH$ in 100 ccm enthaltender Natronlauge auf das Vierfache des ursprünglichen Volumens gebracht, so dass also die Lösung jetzt 1,29 g Zn in 100 ccm enthielt, so gab diese Lösung eine recht lebhaft Gasentwicklung und zeigte sehr viel schneller als die zinkreichere Lösung die Entstehung des Zinkschwammes, die um so länger ausblieb, je geringer die Stromdichte war, je langsamer also

eine Verarmung an Zink an der Kathode eintreten konnte.

Ähnliches trat ein, als die ursprüngliche Lösung, statt mit Natronlauge, mit Wasser auf ihr vierfaches Volumen, also auf einen Gehalt von etwa 5 g NaOH in 100 ccm gebracht wurde. Dabei schied sich Zinkhydrat aus, und die Lösung enthielt jetzt nur noch 0,55 g Zn in 100 ccm und gab eine nur geringe H -Entwicklung, aber schon nach kurzer Zeit reichlichen Zinkschwamm.

Auch eine alkalische Zinklösung von der obengenannten Konzentration, welche durch mässiges Uebersättigen einer verdünnten Zinkchloridlösung mit Natronlauge erhalten war, zeigte grosse Neigung zur Bildung von Zinkschwamm, und in noch höherem Maasse war dies der Fall, als bei diesen Versuchen die Natronlauge durch Kalilauge ersetzt wurde.

Die Mittel, durch welche Mylius und Fromm in neutralen Zinklösungen die Schwammbildung beförderten, wie Betupfen der Kathode mit Terpentinöl oder Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zum Elektrolyten, beschleunigten in alkalischer Lösung nicht merklich die Entstehung des Zinkschwammes. Sonst aber unterscheidet sich der aus alkalischer Lösung sich abscheidende Zinkschwamm in seinem Auftreten und in seiner äusseren Beschaffenheit auch bei mikroskopischer Betrachtung in nichts von demjenigen, der aus den Lösungen des Zinksulfats oder Zinkchlorids niedergeschlagen werden kann.

Diese Versuche zeigen, dass Alkalihydrate in der Lösung das Auftreten von Zinkschwamm nicht verhindern können. Hiermit aber dürfte nach der oben gegebenen Ueberlegung auch erwiesen sein, dass die von uns früher vertretene Ansicht, der Zinkschwamm entstehe dadurch, dass aus der Lösung sich abscheidendes Zinkoxyd die Krystallisation des kathodisch ausfallenden Zinks stört, nicht richtig sein kann und verlassen werden muss.

Nach obigen Versuchen kann man nun eher sagen, dass die Entstehung des Zinkschwammes durch das Alkali befördert wird, und zwar um so mehr, je mehr das Hydroxyl in der Lösung das Zink überwiegt. Daraus darf man wohl schliessen, dass überhaupt das Auftreten von Hydroxylionen neben Zinkionen von geringer

Konzentration die Bildung des Zinkschwammes hervorruft. Dadurch aber wird es möglich, die jetzt von uns gefundenen Thatsachen an die bisher bekannten anzuschliessen; denn auch nach diesen war das Zustandekommen des Zinkschwammes immer dadurch bedingt, dass in der Lösung Hydroxyl auftrat, welches aber nur da zu wirken vermochte, wo, vielleicht eben durch einen Teil dieser Hydroxylionen selbst, die Konzentration des Zinks eine geringe wurde.

Freilich bleibt nun die Frage bestehen, wie das Auftreten einer gewissen Hydroxylkonzentration neben wenig Zinkionen einem von unter anderen Bedingungen erhältlichen Zink so verschiedenen kathodischen Niederschlag hervorrufen kann. Zur Zeit bleibt nur die Vorstellung übrig, dass unter diesen Bedingungen gerade das Metall in besonders feiner, lockerer Form zur Abscheidung gelangt.

Beim Blei liegen ganz ähnliche Unterschiede vor. Während bei einer Stromdichte von 0,03 Amp/qcm aus einer verdünnten, 6 g Blei in 100 ccm enthaltenden Bleinitratlösung schöne glänzende Bleikrystalle an der Kathode entstehen, giebt eine in Bezug auf Blei mit jener gleich konzentrierte Lösung von Bleizucker in Kalilauge bei der gleichen Stromdichte einen sehr lockeren, fein verteilten Niederschlag, welcher dem Zinkschwamm ganz ähnlich aussieht.

Welchen grossen Einfluss die Zusammensetzung der Lösung auf die Form des Metallniederschlages ausübt, mag auch folgende Beobachtung darthun:

Versetzt man eine etwa fünfprozentige Zinkchloridlösung, statt mit Kali- oder Natronlauge mit Ammoniak in geringem Ueberschuss, so erhält man auch bei stundenlanger Elektrolyse schön graues, fein krystallinisches Zink; enthält die Lösung aber etwa 0,5 g Zink in 100 ccm und reichlich überschüssiges Ammoniak, so tritt das Zink in grossen verzweigten Blättern und Nadeln auf, etwa so wie Zinn aus saurer Lösung durch den Strom fällt. Auch Kadmium zeigt diese Erscheinung, welche auch kürzlich Th. Richards und G. N. Lewis¹⁾ benutzt haben, um fein verteiltes Zink oder Kadmium herzustellen.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 28, 3.