

UNTERSUCHUNG DER UMKRISTALLISIERUNG VON ZINKOXYD IN ZINKATLÖSUNG NACH DER RADIOINDIKATIONS-METHODE

Von

E. ZÖLD

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 8. Mai 1964)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. VAJTA

I. Einleitung

Die Versuche zur Behebung der Nachteile des Bleiakкумуляtors führten zur Einführung der alkalischen Akkumulatoren in die Praxis. Die Eisen-, Nickeloxyd- bzw. Hydroxydakkumulatoren sind der Forschungsarbeit Edisons zu verdanken. Die Idee des Zink-Silberakkumulators stammt von CLARKE, der die Erfindung im Jahre 1883 patentieren ließ [1]. Mit diesem Gedanken haben sich in den späteren Jahren auch andere befaßt, in größeren Mengen wurde jedoch dieser Akkumulator nicht erzeugt [2, 3, 4]. Bedeutsam ist die Tätigkeit ANDRÉS die die Herstellung etwa 25 000 solcher Akkumulatoren während des zweiten Weltkrieges in Frankreich ermöglichte [1].

Das aktive Material des negativen Pols des elektrisch aufgeladenen Akkumulators bildet Zinkschwamm, den positiven Silberoxyd, das Elektrolyt hingegen eine Kaliumzinkat enthaltende 30—40%ige Kaliumhydroxydlösung. Mit dem Verhalten des positiven Pols im Akkumulatorbetrieb befassen sich mehrere Mitteilungen [5—24].

Der Betrieb der Zink-Silberakkumulatoren wurde am Lehrstuhl vor einigen Jahren auch an selbst-angefertigten Zellen geprüft [25, 26]. Die Forschungsarbeit wurde fortgesetzt und auch auf zahlreiche Zellen aus- und inländischer Erzeugung ausgedehnt. Inzwischen wurde auch die einheimische fabrikmäßige Erzeugung der Akkumulatoren aufgenommen. Ein wesentlicher Nachteil des Zink-Silberakkumulators besteht in seiner verhältnismäßig kurzen Lebensdauer. Nach 50—100maligem Laden und Entladen ist er erschöpft. Den Rückgang seiner Arbeitsfähigkeit verursacht als gemeinsames Resultat zahlreicher Vorgänge das Zugrundegehen des negativen Pols.

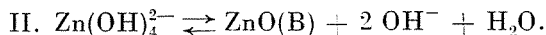
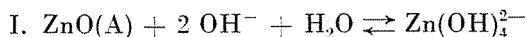
Das Verhalten der Zinkoxyd-, Zinkhydroxyd und Zinkatsysteme haben schon früher mehrere Forscher, wie FRICKE [27], FEITKNECHT [28], HÜTTIG [29] und MÜLLER [30] untersucht. Letzterer führte seine Untersuchungen bei 30° C in verschieden hoch konzentrierten Natrium- und Kaliumhydroxydlösungen durch. Die wichtigsten Feststellungen seiner Versuche können wie folgt zusammengefaßt werden: Zinkhydroxyd löst sich in Natronlauge besser als

in Kalilauge; nach seinen Messungen verursacht ein doppelt massiger Zinkoxydbodenkörper eine Änderung der Löslichkeit um etwa 0,06 Mol/l. Die Löslichkeit wuchs vom 1. bis zum 62. Tag zeitabhängig um etwa 0,01—0,03 Mol/l. Aus den mit Zinkoxyd gesättigten Natrium- oder Kaliumhydroxydlösungen scheidet sich während des Stehens Zinkoxyd aus, d. h. die Lösung altert [31, 32, 33], die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert sich langsam und wandelt sich in Zinkoxyd um. Na_2ZnO_2 -Kristalle bleiben mit dem gelösten Zinkat nur in einer 14,2 NaOH-Lösung im Gleichgewicht. Wenn zur Sättigung Zinkoxyd verwendet wird, ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers selbst nach 60tägiger Sättigung nicht. Dies bestätigen auch die Messungen von MENDSCHERIZKI und Mitarbeitern [34]. DESPHANDE [35] führte seine die Löslichkeit des Zinkoxyds prüfenden Versuche bei 35° C durch. Die Ergebnisse ergaben im Gegensatz zu MÜLLERS Versuchen, daß die Sättigungszeit keine Rolle spielt.

JOFA [32] und Mitarbeiter untersuchten die in Kalilauge an der Zinkelektrode sich abspielenden Vorgänge. Nach ihren Feststellungen ist bei Zimmertemperatur in 35—40%iger Kalilauge nur das Zinkoxyd als jene stabile Gleichgewichtsform anzusehen, die keine stark haftende Sperrschicht bildet, die also beim Entladen des Elementes ohne Passivierung arbeitet. Sie stellten ferner fest, daß die Elektrode in konzentrierter, 35—40%iger Laugenlösung bei 0° C und darunter beim Beginn der Entladung von Zinkhydroxydkristallen bedeckt sind. Der Bodenkörper in der Lösung enthält ähnliche Kristalle. Der bei 0° C und darunter auf der Oberfläche der Elektrode gebildete ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ wandelt sich sehr langsam in ZnO um. Die Passivität der Elektrode ist auf die ϵ -Modifikation zurückzuführen. Die «Wiederbelebung» des auf Zimmertemperatur erwärmten Akkumulators wird durch die rasche Umwandlung der ϵ -Kristalle in ZnO verursacht, wodurch die Passivität behoben wird. In 15—20%iger Kaliumhydroxydlösung bilden sich bei 0° C und darunter nadelartige γ -Zinkhydroxyd-Kristallprismen, die nicht an der Oberfläche der Elektrode haften, sondern herabfallen und daher keine Passivität verursachen.

In der Praxis steht die Substanz des negativen Akkumulatorpols mit der zinkhaltigen konzentrierten Kalilauge längere oder kürzere Zeit in zum Teil aufgeladenem oder völlig entladener Zustand in Berührung. Für den Betrieb ist die Art der Lagerung — in geladenem oder entladener Zustand — ein wichtiges Problem. Nach OSE [36] bilden sich bei 6—12monatiger Lagerung von Elektroden im entladener Zustand infolge Umkristallisierung einander locker berührende große Zinkoxydprismen. Solche Elektroden könnten schwer geladen werden, sie bilden während des Ladens stätig Wasserstoff.

Die Schwankung der Löslichkeit im Zinkoxyd-Zinkatsystem erklärt DIRKSE [37] mit folgenden Reaktionen:



Das in der Reaktion II entstandene ZnO(B) ist mit dem in der Reaktion I angeführten nicht völlig identisch.

Die in obigen Gleichungen geschilderten Vorgänge können nach der Radioindikations-Methode verfolgt werden. Wie bekannt, setzen sich die dem Isotopenaustausch gewidmeten Arbeiten das unmittelbare Ziel, den Mechanismus und die Kinetik des Austauschvorganges selbst zu klären. Die zweite Gruppe der Studien benützt die Austauschuntersuchungen als eine Methode zur Lösung der verschiedenen Konstruktions-, Oberflächen- und anderer Probleme [38–44].

2. Untersuchungsmethode

Die angewandte Versuchsmethode besteht ihrem Wesen nach in folgendem:

10 ml Zinkatlösung (40% KOH) und 700 oder 1050 mg Zinkoxyd wurden in zugeschmolzener 25-ml-Ampulle unterschiedlich lange Zeit mit gleicher Geschwindigkeit (90–100 Schwingung/Minute) in einem Wasserbad im Laborschüttelapparat geschüttelt. Das Wasserbad — eine Schachtel aus Polyäthylen, durch die das auf die Versuchstemperatur eingestellte Wasser floß —, war in die Schüttelanlage eingespannt. Die Ampullen wurden durch die an der Seitenwand der Schachtel angebrachten Öffnung eingelegt und herausgenommen, die mit einem Gummistopfen von 60 mm \varnothing verschlossen werden konnte. Um die Ampullen vor Bruch zu bewahren, wurde zwischen sie ein aus Schaumplast hergestellter Schwamm gelegt. Bei kurzfristigem Schütteln (2–10 Minuten) bedarf es keines Thermostierens. In solchen Fällen wird die Temperatur der erforderlichen Lösungen vorher im Thermostat auf 20° C eingestellt und dieser Lösung die nötige Menge entnommen.

In der Mehrzahl der Fälle markierte ich die Lösungen mit ^{65}Zn und prüfte die zeitabhängige Abnahme der Aktivität. In einigen Fällen stellte ich ein mit ^{65}Zn markiertes Zinkoxyd her (Probe J) und bestimmte den zeitabhängigen Anstieg der Aktivität. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Schüttelzeit wurde der Inhalt der Ampulle oder des Reagenzglases in ein Polyäthylenzentrifugenrohr gegossen.

Aus der Suspension wurde die feste Phase durch 4 Minuten lang dauerndes Zentrifugieren bei einer Drehzahl von 8000 U/min. getrennt. Das Resultat des Zentrifugierens wurde auch durch Filtrieren auf Glasfiltern überprüft.

Die Aktivität der Flüssigkeits- und der festen Phase wurde gesondert gemessen, wobei der feste Stoff aufgelöst und die Aktivität der Lösung bestimmt wurde.

Nach Beendigung des Zentrifugierens fällt man die klare Lösung in ein 25-ml-Becherglas ab. Die an der Wand der Ampulle oder des Reagenzglases haftende Suspension von etwa 0,25—0,35 ml wird mit 2 ml inaktiver Lösung zusammengeschüttelt und je nach der Größe der Aktivität der einzelnen Phasen mit der Flüssigkeits- oder mit der festen Phase vereinigt.

Zur Bestimmung der Aktivität der festen Phase wurde das im Polyäthylenzentrifugenrohr zurückgebliebene Material in 10 ml Salzsäure gelöst, und diese Lösung gleichfalls in das 25-ml-Becherglas gegossen. Ebenso worden die zum Ausspülen des Zentrifugenrohres gebrauchte 2 ml Salzsäure der ersten Lösung eingegeben.

Die so ermittelten Aktivitätswerte der festen und der Flüssigkeitsphasen mußten korrigiert werden, weil an der Wand des zum Schütteln verwendeten Gefäßes noch 0,25—0,35 ml sowie in der Zinklösung nach dem Zentrifugieren noch Flüssigkeit (0,30—0,40 ml) zurückgeblieben waren. Diese Werte wurden, auf die gegebene Zusammensetzung der Lösung und des festen Stoffes berechnet, analytisch bestimmt.

Von der zur Serienmessung angewendeten markierten Lösung wurden 10 ml aus dem Reagenzglas (Ampulle) ins Becherglas geschüttet. Das Reagenzglas wurde hierbei zwecks völligen Austropfens 20 Sekunden lang mit der Mündung abwärts gehalten. Danach wurde es mit 10 ml Wasser oder Säure ausgespült und die Aktivität des Spülwassers gemessen. Zur Bestimmung der zum Anfeuchten des Zinkoxyds erforderlichen Lösungsmenge wurde in die Zentrifugenrohre die nötige Materialmenge (z. B. 700 mg) eingewogen und dann aus einer geteilten Pipette etwa 0,3—0,7 ml Lösung auf das Zinkoxyd getropft. Nach 15 Minuten wurde das Material 4 Minuten lang zentrifugiert. Als Menge der Anfeuchtungsflüssigkeit nahm ich jene Mililiterzahl an, bei der nach dem Zentrifugieren aus dem festen Material keine Flüssigkeit auswich.

Die Aktivität wurde am EKCO Apparat mit dem NaJ-Einkristall (Kristalltyp N 597, Serie 202) gemessen. Der Szintillationskopf besitzt eine Bleiabschirmung. Zwecks Verminderung des Hintergrundes wurde um den waagrecht gestellten Szintillationskopf eine eigene Abschirmung aus Bleiziegeln errichtet. Die die radioaktive Lösung enthaltenden Gläser wurden unmittelbar vor dem Szintillationskopf, 5 cm von diesem, in gleicher Weise fixiert. Die Höhendifferenz zwischen der unteren Kante des Kristalls und dem Boden des Becherglases betrug 4—5 mm. Zur Bestimmung der optimalen Meßumstände wurden auf verschiedenen Speise- und Diskriminatorspannungen der Hintergrund, sodann die durch eine ^{65}Zn -Strahlungsquelle gelieferten Impulse gemessen. Danach wurde der NaJ-Einkristall aus dem Szintillationskopf

herausgenommen, die Lichtverschlußscheibe zurückgedreht und das Eigengeräusch des Fotomultipliers gemessen.

Auf Grund dieser Messungen wurden im weiteren die Berechnungen mit 1200 V Spannung und 20 V Diskriminator-Spannung durchgeführt. Die Aktivität der Lösung wurde durch 3×100 sec dauernde Messungen bestimmt.

Wie bereits erwähnt, erfolgte die Messung der Aktivität der flüssigen und festen Phasen in 10-ml-Lösungen. Zur Klarstellung der Frage, welche Fehler die Volumenschwankungen bei gleichen radioaktiven Stoffmengen verursachen, wurden gesonderte Messungen durchgeführt.

Die Zunahme der Aktivität der untersuchten Phase in Funktion der Zeit wurde aus der Gleichung

$$Z_f = \frac{q_f}{q_f + q_l} 100 \%$$

berechnet, in der q_f bzw. q_l die spezifische Aktivität des festen bzw. des gelösten Zinkoxyds bezeichnen.

3. Bei den Versuchen verwendetes Material

Zur Herstellung der für die Versuche erforderlichen Materialien wurden p. a.-Chemikalien und zweimal destilliertes Wasser verwendet. Die verschiedenen Siebfractionen wurden aus den unten angeführten Zinkoxyden und dem Zinkstaub hergestellt.

Das getrocknete oder geglühte Zinkoxyd wurde in einer Porzellanreibschale gründlich zerrieben und sodann mechanisch auf verschiedene Siebfractionen verteilt, indem jedesmal 100 g mit der gleichen Geschwindigkeit 3 Stunden lang gesiebt wurden. Bei den Versuchen wurde im allgemeinen der Siebdurchlauf durch eine Maschenweite von 0,40 und der Siebüberlauf einer Maschenweite von 0,20 verwendet. Mit dem Überlauf auf Sieben 0,16, 0,125, 0,28 und 0,063 wurden auch Kontrollmessungen durchgeführt.

Die 500° und 900°igen Zinkoxyde wurden aus Zinkchlorid mit Sodalösung hergestellt. In die 0,5 molare heiße Zinkchloridlösung wurde unter stetigem Rühren langsam 0,5 molare heiße Sodalösung zugetropft. Der Niederschlag wurde heiß filtriert und mit auf 1 Mol Zinkoxyd gerechneten 8–9 l Wasser gründlich gewaschen, bei 80° C und 105° C langsam getrocknet und schließlich bei 500° C bzw. 900° C 3 Stunden lang geglüht.

Zur Herstellung von C-4 Zinkoxyd diente eine 1-Mol-Zinkchloridlösung. Das Zinkhydroxyd bzw. Zinkoxyd wurde bei 50–60° C mit einer Mischung von 1 : 2 Ammoniumhydroxyd und Wasser abgeschieden, 1 Mol Zinkoxydniederschlag mit 8–9 l Wasser gewaschen, 4 Stunden lang bei 80° C und 105° C allmählich getrocknet und bei 200° C 3 Stunden lang geglüht.

Das D-3 Zinkoxyd enthält 4% Kadmium und wird aus Zinkchlorid- und Kadmiumchloridlösung wie das C-4-Zinkoxyd hergestellt.

Das E-4 Zinkoxyd wurde aus konzentrierter Zinkatlösung bei 70–80° C durch Sättigung einer 45%igen Kaliumhydroxydlösung mit Zinkoxyd hergestellt. Zur Sättigung der Zinkatlösung diente eine Zinkoxyd-Zinkhydroxydmischung. Die auf das zehnfache Volumen mit Wasser verdünnte und abgekühlte Lösung wurde bei zeitweiligem Rühren 24 Stunden lang stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, wie oben beschrieben gewaschen und getrocknet.

Die Probe J enthält ^{65}Zn und wird ebenso hergestellt wie das mit C-4 bezeichnete Zinkoxyd. Das gründliche Pulverisieren wurde in einer Beta-Kammer durchgeführt. Siebfraktionen wurden nicht hergestellt.

Die zur Bestimmung erforderliche Zinkatlösung wurde jedesmal frisch zubereitet. Die 40%ige Kaliumhydroxydlösung und das Zinkoxyd wurden bei Zimmertemperatur 48 Stunden lang im Schüttelapparat kräftig geschüttelt. Vor der Verwendung wurden 120–220 ml einer auf 20° C eingestellten Suspension 3 Stunden lang weiter gesättigt, das ausgeschiedene feste Zinkoxyd durch 4 Minuten langes Zentrifugieren entfernt, die klare Lösung in einen 100- oder 200-ml-Meßkolben gebracht und mit 0,1–0,25 ml $^{65}\text{ZnCl}_2$ markiert.

Der Zinkgehalt des Zinkats bzw. der anderen zinkhaltigen Lösungen wurde potentiometrisch bestimmt. Die Zinkione bilden im neutralen oder schwachsauren Medium mit Kaliumhexacyanoferrat (II) einen schwer löslichen Niederschlag. Zur Herstellung der Meßlösung wurde durch direkte Einwage 10,5586 g gelbes $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 0,15 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ rotes Blutlaugensalz in Wasser gelöst und nach Zugabe von 1 g Natriumkarbonat auf 1000 ml aufgefüllt.

Die so bereitete Lösung ist, auf das gelbe Blutlaugensalz bezogen, 0,025 molar, und 1 ml der Meßlösung entspricht 2,45 mg Zink. Zur Kontrolle der Titrierlösung wurde granuliertes Zink verwendet und eine Lösung folgender Zusammensetzung bereitet:

3,177 mg Zn/ml,

25,0 mg H_2SO_4 /ml und

44,0 mg K_2SO_4 /ml.

Der Schwefelsäure- und Kaliumsulfatgehalt der zum potentiometrischen Titrieren verwendeten Lösung wurde jedesmal auf die angegebenen Werte eingestellt und die Bestimmung mit dem *Pełavi-Apparat* mit Platin- und gesättigten Kalomel-Elektroden durchgeführt. Das Rühren der Lösung erfolgte mit einem magnetischen Rührwerk.

Aus der konzentrierten Zinkatlösung wurden mit einer Pipette meist 20 ml in einen 200-ml-Meßkolben pipettiert, nach entsprechendem Ansäuern fast bis zur Marke verdünnt, die Pipette mit der angesäuerten Lösung nachgespült und der Meßkolben schließlich mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die radioaktive Reinheit des ^{65}Zn Präparates wurde durch Messung der Halbwertszeit und durch Aufnahme des Gamma-Spektrums geprüft. Die Halbwertszeit wurde mit dem GM-Rohr und Szintillationskristall gemessen, wozu Proben bereitet wurden, die in den Hohlraum des Kristalls eingelegt werden konnten. Zum Fixieren des radioaktiven Stoffes verwendete ich mit Wachs vorsichtig ausgekleidete Reagenzgläser. Die Impulsrate lag in der Größenordnung $1,5 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^2$ cps. Bei den mit dem GM-Zählrohr durchgeführten Messungen tropfte ich auf die in der Laborpraxis üblichen nummerierten Metallschälchen von 20 mm \varnothing die strahlenden Lösungen (etwa 0,10 — 0,05 ml). Nach Verdampfen der Flüssigkeit wurde die Platte zwecks Fixierung des Stoffes mit einer Filterpapierscheibe abgedeckt und mit Bienenwachs behutsam ausgegossen. Die mit dem GM-Zählrohr gemessene Impulsrate lag im Bereich von $1,8 \cdot 10^3 - 0,9 \cdot 10^3$ cpm.

Die auf Grund der 3—4 monatlich wiederholten Messungen berechneten Halbwertszeiten stimmten mit den in der Literatur mitgeteilten gut überein. Zur Kontrolle des Spektrums dienten zwei Apparate und zum Kalibrieren der Geräte die ^{60}Co - und ^{137}Cs -Spektren.

Mit den im Laufe der Versuche entstandenen radioaktiven Abfällen wurde vorschriftsgemäß verfahren. Die festen Stoffe wurden gesondert in Nylonsäcke gesammelt, aus den ^{65}Zn -haltigen Lösungen das Zink mit Soda abgeschieden, der Niederschlag filtriert, im noch nassen Zustand in Filterpapier gehüllt in den Nylonsack gelegt und das Filtrat nach Prüfung der Aktivität in den Ausguß gegossen.

4. Auswertung der Versuche

Zur Untersuchung der Umkristallisierung des Zinkoxyds wurde auf verschiedene Weise vorbereitetes Zinkoxyd verwendet. Die im Laufe der Vorversuche 48—50 Stunden lang gesättigte Zinkatlösung wurde nach Zentrifugieren oder Filtrieren mit 700 bzw. 1050 mg Zinkoxyd weiter gesättigt. Der Zinkgehalt der Lösung nahm um nicht mehr als 1,5 — 2,0% zu. Die von MÜLLER bei 30° C durchgeführten Versuche ergaben ähnlich große Konzentrationsänderungen, die sich vermutlich aus der Ungenauigkeit der Messung ergeben können (30).

Die Meßergebnisse sind in den *Tabellen 1—4* und in *Abb. 1* dargestellt.

Der Verlauf der Aktivitätszeitkurven ist von der Herstellungsweise des Oxyds fast unabhängig und nähert sich asymptotisch dem $Z = 30\%$. Die

Tabelle 1

Bei 500° C geglühtes Material in gesättigter Zinkatlösung (40% KOH, 700 mg ZnO)

Zeit	Imp./100 sec			
	Aktivität der Lösung	Aktivität der festen Phase	Gesamte Aktivität	Z _f %
5 Min.	146 748	27 820	174 568	15,9
30 Min.	145 434	29 066	174 500	16,6
1 Std.	142 690	32 417	175 107	18,5
5 Std.	138 110	36 722	174 832	21,8
8 Std.	144 778	40 157	173 935	23,7
16 Std.	134 197	40 921	175 118	24,0
24 Std.	131 729	43 023	174 752	24,8

Tabelle 2

Bei 500° C geglühtes Material in gesättigter Zinkatlösung (40% KOH, 700 mg ZnO)

Zeit	Z _f %			
	1. Versuchsreihe	6. Versuchsreihe	7. Versuchsreihe (KCl)	Durchschnitt
5 Min.	15,9	15,1	16,0	15,6
30 Min.	16,6	15,9	16,3	16,2
1 Std.	18,5	18,9	19,2	18,8
5 Std.	21,8	22,5	21,6	21,9
8 Std.	23,7	24,3	23,5	23,8
16 Std.	24,0	24,6	23,9	24,1
24 Std.	24,8	25,1	24,6	24,8
175 Std.	—	28,8	28,2	28,5

Zunahme der Aktivität der mit Sodafällung hergestellten 500° und 900°igen Zinkoxyde ist — von den anderen abweichend —, anfänglich schneller. Kadmium beeinflusste die Umkristallisierungsgeschwindigkeit nicht wesentlich (Probe D). Die die Umkristallisierung charakterisierenden Zeitkurven sind unabhängig davon, welche Phase das markierte Atom enthält (Probe J). Zu den in den Tabellen angeführten Messungen wurde, mit Ausnahme der Probe J, der Siebüberlauf auf dem Sieb 0,20 verwendet, doch wurde auch mit dem Überlauf auf den Sieben 0,16, 0,125 und 0,08 je eine Meßreihe durchgeführt. Die Zeitkurven der Fraktionen 0,16 und 0,125 stimmen praktisch mit denen der Fraktion 0,20 überein. Die der Fraktion 0,08 setzt bei Z = 14–16%

Tabelle 3

Verschiedene Zinkoxyde in gesättigter Zinkatlösung (40% KOH, 700 mg ZnO)

Zeit	Z _f %					Z _f %
	500°ige	900°ige	C-4	D-4	E-4	J
5 Min.	15,6	16,1	7,4	8,3	7,6	11,3
10 Min.	—	—	—	—	—	13,7
20 Min.	—	—	—	—	—	17,4
30 Min.	16,2	16,8	9,4	10,6	9,1	—
40 Min.	—	—	—	—	—	18,0
1 Std.	18,8	17,7	11,0	12,1	11,4	—
1,5 Std.	—	—	—	—	—	20,1
3 Std.	—	—	—	—	—	21,1
5 Std.	21,9	20,1	15,2	13,6	14,2	21,7
8 Std.	23,8	21,9	17,7	16,1	15,3	—
16 Std.	24,1	23,2	21,2	21,6	19,0	—
24 Std.	24,8	24,6	22,9	22,8	22,4	22,4
175 Std.	28,5	29,0	27,1	27,8	27,3	27,1

Tabelle 4

1050 mg ZnO in gesättigter Zinkatlösung (40% KOH)

Zeit	Z _f %				
	500°ige	900°ige	C-4	D-4	E-4
5 Min.	13,0	12,1	6,6	6,9	7,6
15 Min.	14,6	13,1	9,0	8,6	8,8
30 Min.	15,3	13,3	9,5	9,2	9,1
1 Std.	18,2	13,6	11,8	11,3	10,2
4 Std.	19,4	14,2	18,8	18,1	17,0
13 Std.	22,6	14,6	23,8	20,2	18,7
32 Std.	23,4	14,9	24,7	23,1	21,2

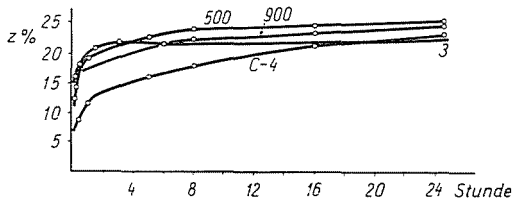


Abb. 1. Austausch in konzentrierter Zinkatlösung (40% KOH)

ein und verläuft zwischen den Kurven der mit 500 und 900 bezeichneten Fraktionen.

Im Verlauf der Zeitkurven tritt auch dann keine Änderung ein, wenn die Zinkatlösung 25 g/l Kaliumchlorid enthält. Unsere frühere Beobachtung, daß sich die Lebensdauer des Akkumulators im KCl-haltigen Elektrolyt verlängert, kann mit der Geschwindigkeit der Umkristallisierung nicht in Zusammenhang gebracht werden. Aktivitätszeitkurven der nach demselben Verfahren parallel hergestellten Werkstoffe stimmen miteinander (in der Sättigungsphase) innerhalb der Werte $Z = \pm 2$ überein.

Aus dem Verlauf der Aktivitätszeitkurven kann auf Grund des Gesagten gefolgert werden, daß die Umkristallisierung des Zinkoxyds in einer 40%ige Kalilauge enthaltenden Zinkatlösung unbedingt ein sehr langsamer Vorgang ist.

Zusammenfassung

Es wurde die Umkristallisierung des nach sechs Verfahren hergestellten Zinkoxyds in einer mit Zinkoxyd gesättigten 40%igen Kaliumhydroxydlösung geprüft. Das eine Zinkoxyd enthielt ^{65}Zn , in den anderen Proben wurde die Zinklösung markiert. Das angewandte Untersuchungsverfahren beruhte auf dem Prinzip, daß Zinkoxyd und Zinkatlösung bei 20° C mit gleicher Geschwindigkeit mechanisch geschüttelt wurde. Nach verschiedener Schütteldauer wurde die Aktivität der flüssigen und festen Phasen bestimmt.

Die Versuche ergaben, daß

a) der Verlauf der Aktivitätszeitkurven von der Herstellungsart des Oxyds fast unabhängig ist.

Die Kurven, die die von 5 Minuten bis 172 Stunden dauernde Umkristallisierung charakterisieren, nähern sich asymptotisch dem Wert $Z = 30\%$. Daraus folgt, daß die Umkristallisierung des Zinkoxyds bei 20° C in einer 40% Kaliumhydroxyd enthaltenden Zinkatlösung ein sehr langsamer Vorgang ist.

b) Es erfolgt keine Änderung im Verlauf der Zeitkurven, wenn die Zinkatlösung 25 g/l Kaliumchlorid enthält.

Literatur

1. ANDRÉ, H. G.: Bull. Soc. Fr. Electriciens **1**, 132 (1941). Patente: Fr. 813319. 824022. 831282. 926470. 972362; USA 2317711. 2594709. 2594714
2. ZIMMERMANN, J. G.: Trans. Electrochem. Soc. **15**, 231 (1935).
3. KINOSHITA, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 164, 366 (1937). **15**, 59, 82 (1940).
4. ANTEBI, P. J.: Elektrochem. Soc. **99**, 201 C (1952).
5. SULZ, O.: Z. anorg. allg. Chem. **12**, 89 (1896).
6. LUTHER, R.—POKORNY, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **290** (1908).
7. JIRSA, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **148**, 130 (1925). **158**, 33 (1926).
8. JOST, D. M.: J. Am. Chem. Soc. **48**, 152 (1926).
9. JOHNSTON, H. L.—CUTA, F.—GARETT, A. B.: J. Am. Chem. Soc. **55**, 231 (1933).
10. NOYES, A. A.—DE VAULT, D.—CORYELL, C. D.—DEAHL, T. J.: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1326 (1937).
11. DENISON, J. A.: Trans. Electrochem. Soc. **90**, 387 (1946).
12. NEIDING, A. B.—KASARNOWSKI, J. A.: Dokl. A. N. SSSR **78**, 713 (1951).
13. EIDENSOHN, S.: J. Electrochem. Soc. **99**, 252 C (1952).
14. CSÁNYI, L.—SOLYMOSSI, F.: Magy. Kém. F. **59**, 327 (1953).
15. SCHWAB, G. M.—HARTMANN, G.: Z. anorg. u. allg. Chem. **280**, 183 (1955).
16. GRAFF, W. S.—STADELMAIER, H. H.: J. Electromech. Soc. **105**, 446 (1958).
17. DIRKSE, T. P.—WIERS, B.: J. Electrochem. Soc. **105**, 446 (1958).

18. BIEBER, H. H.—BRUINS, P. F.—GREGOR, H. P.: *Ind. Eng. Chem.* **50**, 1273 (1958).
19. ROSENTHAL, K. J.—WESELOWSKI, V. J.: *Schur. fiz. him.* **35**, 2671 (1961).
20. AMLIE, R. F.—RÜETSCHI, P.: *J. Elektrochem. Soc.* **108**, 813 (1961).
21. HILLS, S.: *J. Electrochem. Soc.* **108**, 810 (1961).
22. PALÁGYI, T. Z.: *J. Electrochem. Soc.* **108**, 201, 904 (1961).
23. PALÁGYI, T.—NÁRAY-SZABÓ, I.: *Acta Chimica* **30**, 1 (1962).
24. WASILJEV, A. A.—GERMAN, M. B.—WASILJEV, T. A.: *Schur. priklad. him.* **35**, 2288 (1962).
25. ZÖLD, E.—KISS, L.: *Magy. Kém. F.* **63**, 334 (1957).
26. KISS, L.—ZÖLD, E.: *Magy. Kém. F.* **64**, 17 (1958).
27. FRICKE, R.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **132**, 229 (1924); **134**, 351 (1924); **136**, 48 (1924); **172**, 48 (1924); **172**, 234 (1928); **230**, 357 (1937).
28. FEITKNECHT, L.: *Helv. Chim. Acta* **13**, 314 (1930). *Z. Krist.* **84**, 173 (1932).
29. HÜTTIG, G. F.—MÖLDNER, H.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **211**, 368 (1933).
30. MÜLLER, E.: *Z. Elektrochem.* **33**, 134 (1927).
31. DIETRICH, H. G.—JOHNSTON, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1419 (1927).
32. JOFA, Z. A.—MIRILINA, Sz. J.—MOJSÉWA, N. B.: *Schur. priklad. him.* **22**, 983 (1949).
33. DIRKSE, T. P.: *J. Elektrochem. Soc.* **101**, 328 (1954); **102**, 497 (1955); **106**, 154, 997 (1959).
34. MENDSCHERIZKI, W. S.—BAGOZKI, W. S.: *Dokl. A. N. SSSR* **128**, 575 (1959).
35. DESPHANDE, V. V.—KABADI, M. B.: *J. Univ. Bombay* **21**, pt. 3., 14 (1952).
36. OSE, A. J. und Mitarbeiter: *Schur. Priklad. him.* **34**, 2254 (1961).
37. DIRKSE, T. P.: *Chem. Eng. Data.* **6**, 538 (1961); *J. Electrochem. Soc.* **109**, 173 (1962).
38. IMRE, L.: *Z. Elektrochem.* **38**, 535 (1932); *A Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Intézetének közleményei. (Mitteilungen des physikalisch-chemischen Instituts der Kossuth-Lajos-Universität Debrecen)* **2**, (1954).
39. KOLTHOF, J.—O'BRIEN, A.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3409, 3494 (1939); **63**, 1412 (1941); **76**, 1503, 1510 (1954).
40. PANETH, F. A.: *J. chim. Phys.* **45**, 205 (1948).
41. HAISSINSKY, M.: *J. chim. Phys.* **47**, 191, 957 (1950); **51**, 566, 577 (1954).
42. PESCHANSKI, D.: *J. chim. Phys.* **47**, 933 (1950).
43. MURIN, A.: *Dokl. A. N. SSSR* **74**, 654 (1950).
44. POLEZKI, A.—MURIN, A.: *Dokl. A. N. SSSR* **95**, 254 (1954).

Ernő ZÖLD, Budapest XI. Budafoki-út 8. Ungarn.