

bestehen. Daneben wurde Dickit, Diaspor, ferner Quarz und vereinzelt Feldspat und Glimmer beobachtet. Auf die mineralische Gesamtzusammensetzung des Tons haben diese größeren Minerale jedoch keinen Einfluß.

Die röntgenographische Untersuchung nach *Debye-Scherrer* ergab als Hauptbestandteil Dickit, daneben Diaspor und Böhmit und etwas Quarz. Auch der den Schiefer-ton in Adern durchsetzende Pholerit von Neurode ist Dickit.

Durch die Elektronenbeugungsdiagramme wurde im Schiefer-ton ebenfalls Diaspor neben Dickit nachgewiesen. Obwohl in diesen Diagrammen die Basisinterferenzen der tafigen Tonminerale fehlen, sind durch das angewandte Verfahren doch beide Komponenten nebeneinander nachweisbar.

Im übermikroskopischen Bilde zeigt der Dickit ebenso wie der Pholerit von Neurode keine charakteristischen Formen, so daß er im Schiefer-ton an seiner Gestalt nicht erkannt werden kann, während der Diaspor durch pseudo-hexagonale Umrisse ausgezeichnet ist.

Eine Berechnung des Mineralbestandes aus der chemischen Analyse auf Grund dieser Ergebnisse ergibt:

Dickit 81 %, Diaspor und Böhmit 9 %, Quarz 5 %.

Die Bildung der Minerale Dickit und Diaspor, die hydrothermalen Entstehung sind, wird wie folgt angenommen: Die Verwitterung des primären Gesteins erfolgte unter schwach sauren Bedingungen, wobei die kolloidalen Humussubstanzen das kohlige Bindemittel des Tons lieferten. Bei dieser Verwitterung bildeten sich Kaolinit und Aluminiumhydroxyd-gel, aus dem sich dann während der Diagenese Böhmit ausgeschieden hat, während die überschüssige Kieselsäure und das Eisen, dieses wohl vorwiegend als Carbonat, entfernt wurden. Durch spätere hydrothermale Einflüsse, von denen die Kohlensäure-Ausbrüche in den Neuroder Gruben heute noch zeugen, wurde der Kaolinit in Dickit und ein Teil des Böhmit in Diaspor umgewandelt. Weil eine vollständige Umwandlung des letzten nicht erfolgt ist, kommen im Schiefer-ton neben Dickit beide Aluminiumhydroxyde Diaspor und Böhmit nebeneinander vor. [VB 242]

Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft

Karlsruhe 19.-21. Oktober 1950

Die Tagung stand unter dem Thema: „Elektrochemische Vorgänge an metallischen Grenzflächen“ und war von Prof. Dr. H. Fischer, Berlin und Heidenheim, vorbereitet worden. Voran ging eine außerordentliche Mitgliederversammlung, in der die durch den Tod von Prof. Dr. A. Eucken notwendig gewordene Neuwahl des ersten Vorsitzenden der Bunsengesellschaft vorgenommen wurde. Die Wahl fiel auf Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Göttingen. In einem Nachruf würdigte Prof. K. Schäfer die Verdienste Prof. Euckens. Sodann leitete Prof. Bonhoeffer die Tagung der Bunsengesellschaft ein.

E. LANZ (E, Erlangen: Zur Elektrochemie der Elektrode Metall/Lösung.

Für das elektrochemische Potential des Ions i in der Phase 1 gilt $\chi_i = \chi_1 + z_i F \varphi_1$. Das innere Potential φ_1 (Potentialdifferenz des Inneren der Phase 1 gegen ∞) setzt sich aus dem äußeren elektrischen Potential der Phase durch Überschußladungen ψ_1 , und dem Oberflächenpotential der Doppelschicht an der Phasenoberfläche χ_1 zusammen. Da nur ψ_1 meßbar ist, bleibt φ_1 unbekannt.

Ein elektrochemisches Zweiphasensystem $1/2$ mit nur einer gemeinsamen Ionenart i ist eine einfache Elektrode. Potentialbestimmend ist der Übergang von i aus 1 nach 2. Gleichgewichtsgalvanispannung ist die Differenz der inneren Potentiale $\varphi_2 = \varphi_1 - z_i \varphi$, Gleichgewichtsvoltaspannung die Differenz der äußeren elektrischen Potentiale $\frac{1}{2} v = \psi_1 - \psi_2$.

Bei reversiblen Stromfluß von 1 F durch die Elektrode werden v Mole der potentialbestimmenden Ionenart umgesetzt. Z. B. für das System Zn/Zn-Salz-Lösung als Anode, $\frac{1}{2} v Z_n = -\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3} v Z_n = \frac{1}{3}$. Die nach dem Transport von 1 F vor der Elektrode verbleibende zusätzliche Ionenmenge ist der beobachtete Phasenendumsatz $\tau = v - \frac{\theta}{z}$, aus dem sich erst die Überführungszahl (Stromanteil) θ berechnet.

Eine elektrochemische Kette ist ein elektrochemisches Mehrphasensystem mit chemisch gleichen Endphasen und wird zur galvanischen Zelle, falls an den Phasengrenzen nicht alle $\tau = 0$ sind. Die Zellspannung ist die Summe der Galvanispannungen an den Phasengrenzen.

Bei Stromfluß durch eine Elektrode ändert sich die Galvanispannung (Polarisation). Die Polarisation $\Delta g = g_j - g_{\text{Ruhe}}$ ist nach Stromschluß zeitabhängig und erreicht u. U. einen stationären Endwert $\Delta g_{\text{stat.}}$ und es ergibt sich ein Polarisationswiderstand $R = \Delta g / j$. Entspricht g_{Ruhe} der Gleichgewichts-Galvanispannung g_{gl} , ist Δg eine Überspannung. Es gibt 3 Grundpolarisationsarten: Aktivierungs-, Widerstands- und Konzentrationspolarisation.

Eine zwei(mehr)fache Elektrode liegt vor, falls zwei (mehr) potentialbestimmende Bruttovorgänge vorhanden sind, ein Doppelgleichgewicht, wenn beide Gleichgewichts-Galvanispannungen gleich groß und eingestellt sind. Falls beide potentialbestimmenden Vorgänge i und j mäßig gehemmt sind und $g_{\text{gl}, i} \neq g_{\text{gl}, j}$, entsteht ein Mischpotential, das sich durch die Gleichheit der Teilströme $I_i = -I_j \neq 0$ ergibt. Es findet ein irreversibler Stoffumsatz statt (z. B. Korrosion).

H. FISCHER, Berlin und Heidenheim: Bedeutung von Inhibitoren und Giften für die Erforschung elektro-chemischer Vorgänge an Metalloberflächen.

Die Inhibition ist die Wirkung einer Belegung der Elektrodenoberfläche mit Fremdstoffen auf einen ablaufenden Elektrodenprozeß. Die Inhibitorempfindlichkeit der Metalle steigt mit wachsender Affinität der Oberflächenatome zum Inhibitor und wird um so kleiner, je schneller die Atome in den oberen Atomlagen ihre Plätze wechseln. So zeigen hochschmelzende Metalle größere Inhibitorempfindlichkeit als bei niederen Temperaturen schmelzende.

Die hauptsächlichen Wirkungen der Inhibition bestehen in einer Polarisation, negativer Katalyse von Folgereaktionen und einer Beeinflussung der Metallabscheidung bzw. Auflösung. Möglich sind: Konzentrations-, Blockierungs-, Kristallisations- und Vergiftungspolarisation. Auch Beeinflussung der Aktivierungspolarisation ist möglich. Die Blockierungspolarisation kommt durch eine Blockierung aktiver Stellen zustande, deren Elektronenaustrittsarbeit erhöht wird. In der Kristallisationspolarisation ist im wesentlichen die Keimbildungsarbeit enthalten.

Bei der Metallabscheidung liegt eine doppelte Inhibitorwirkung vor: a) Blockierung der aktiven Zentren, b) Bildung neuer Schichtkeime. Dementsprechend treten mit zunehmender Inhibition verschiedene Wachstumstypen auf. Bei fehlender Inhibition wächst von einem vorhandenen Keim aus eine Schicht über die Unterlage in die Breite, bis durch die Bildung eines neuen Schichtkeimes auf ihrer Oberfläche eine neue Lage ausgelöst wird („Feldlinienorientierter Isolationstyp“). Bei geringer Inhibition werden bevorzugt die Schichtkeime blockiert, so daß die Schichten mehr in die Breite wachsen können („Basisorientierter Reproduktionstyp“). Stärkere Inhibition behindert auch das Breitenwachstum, während durch Bildung neuer Schichtkeime die Entstehung neuer Schichten gefördert wird. („Feldorientierter Texturstyp“). Sehr starke Inhibition ruft eine diffuse Anhäufung kleiner Kriställchen hervor.

H. GERISCHER, Göttingen: Die Messung der Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential.

Der Polarisationswiderstand einer Elektrode in der Umgebung des Gleichgewichtspotentials wird bestimmt durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts in Abhängigkeit vom Potential und die Nachlieferungsgeschwindigkeit der ladungsaustauschenden Stoffe zur Elektrode. Der Durchtrittswiderstand ist der Austauschstromdichte umgekehrt proportional. Die Stoffnachlieferung kann durch reine Transportvorgänge oder zusammen mit vorgelagerten Reaktionen erfolgen. Kennt man die Geschwindigkeit dieser Vorgänge, so kann man aus dem Polarisationswiderstand die Austauschstromdichte errechnen.

I. Gleichstrom: Bei starkem Rühren stellt sich für jede Stromstärke ein stationärer Zustand ein. Der Beitrag der Diffusionsvorgänge zum „stationären Polarisationswiderstand“ ergibt sich aus den Diffusionsgrenzströmen. Ein durch gehemmte, vorgelagerte Reaktionen entstehender Beitrag der Konzentrationspolarisation läßt sich im allgem. nicht von dem Durchtrittswiderstand abtrennen. Man kann also durch Polarisationsmessungen mit Gleichstrom nur ermitteln, ob merkliche Durchtritts- oder Reaktionshemmung vorhanden ist.

II. Wechselstrom: Die Elektrode verhält sich bei kleiner Spannungsamplitude wie ein Kondensator mit der reinen Doppelschichtkapazität, dem ein komplexer Polarisationswiderstand parallel geschaltet ist. Dieser setzt sich zusammen aus dem rein Ohmschen Durchtrittswiderstand und einem komplexen „Diffusionswiderstand“ mit kapazitiver Komponente, der von den Konzentrationsänderungen herrührt. Während der Durchtrittswiderstand unabhängig von der Frequenz des Wechselstromes ist, nimmt der Diffusionswiderstand mit zunehmender Frequenz ab. Bei der Berechnung des Frequenzganges für die Möglichkeiten: Reine Diffusion, Diffusion + vorgelagerte homogene oder heterogene Reaktion ergeben sich charakteristische Unterschiede, die eine Abtrennung des Durchtrittswiderstandes und eine Aussage über die Art der vorgelagerten Reaktion möglich machen sollten.

III. Versuche: Messungen an Hg-Elektroden in HClO_4 + $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ergaben einen reinen Diffusion entspr. Frequenzgang. Der Durchtrittswiderstand ist sehr klein. Die Austauschgeschwindigkeit beträgt ca. 5 A/cm² bei einer Hg_2^{2+} -Konzentration von $3,6 \cdot 10^{-4}$ m. Messungen an Pt-Elektroden im Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in verschiedenen Elektrolyten zeigten einen Frequenzgang, der einer vorgelagerten heterogenen Reaktion entspricht und als Adsorptionsschritt gedeutet wird, dessen Geschwindigkeit langsam ist gegenüber der des eigentlichen Ladungsaustauschs.

Aussprache:

E. Lange, Erlangen: Man kann von einer Analyse des Potentialverlaufs bei einem Gleichstromstoß ähnliche Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erwarten. Vortr.: Die Verhältnisse bei einem Gleichstromstoß sind mathematisch sehr viel komplizierter als bei einfach periodischem Wechselstrom.

J. O'M. BOCKRIS, London: Zusammenhänge zwischen der Natur der metallischen Grenzflächen und der Wasserstoffüberspannung.

Experimentell wurden drei Metallgruppen festgestellt, die sich durch den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang bei der H_2 -Entwicklung unterscheiden. Metalle mit einer hohen Überspannung, z. B. Hg, Pb, Sn, und Tl gehören der Gruppe (a) an; W, Ni, Mo, Nb, Ca, Au und Fe mit einer mittleren Überspannung zu Gruppe (b); und Pt und Pd mit niedriger Überspannung zu Gruppe (c).

Die empirische Gleichung $i_0 = Ae^{B\phi}$ drückt die Beziehung zwischen der Gleichgewichts-Austauschstromdichte i_0 und der Elektronenaustrittsarbeit ϕ an einem Elektrodenmaterial aus. A und B sind Konstanten. A hat zwei Werte, einen für die Metalle der Gruppe (a) und einen anderen für die Metalle der Gruppen (b) und (c), während B für alle Metalle gleich ist.

Für den jeweils langsamsten, reaktionsbestimmenden Vorgang bei der H_2 -Entwicklung kommen in Frage: (A) $BH^+ + e \rightarrow MH$; (B) $MH + BH^+ + e \rightarrow H_2$; (C) $MH + MH \rightarrow H_2$.

BH^+ sei das vor der Entladung adsorbierte Ion, MH das mit dem Metall verbundene (adsorbierte) H-Atom.

Wegen Unkenntnis des Bedeckungsgrades der Elektrode mit atomarem Wasserstoff ist eine theoretische Entscheidung darüber, welcher Vorgang in den entspr. Metallgruppen vorliegt, unmöglich. Diese Unterscheidung wird am besten durch die Messung der Größe $\mu = \frac{2F i_0}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{i=0}$ vorgenommen, die für (A) den Wert zwei und für (B) und (C) den Wert 1 haben sollte. μ stellt die Zahl der zur Entwicklung einer Molekel H_2 notwendigen Schritte des gehemmten Vorganges dar. Die Größe der Überspannung hängt in der Gruppe (a) von der Adsorptionswärme des Wasserstoffatoms auf dem Metall ab, in der folgenden Gruppe von dem Unterschied der Adsorptionswärmen von O und H auf dem Metall, während für die dritte Gruppe nur ungenügendes Beweismaterial vorliegt.

Aussprache:

Vortr.: Um einen vergleichbaren Zustand der Metalle zu erhalten, werden sie in Wasserstoff-Atmosphäre hoher Temperatur gereinigt. Die Flüssigkeiten werden durch Vorelektrolyse gesäubert. — Die Bestimmung der Austauschstromdichte i_0 erfolgt durch Extrapolation der $\log i - \eta$ -Kurve. K. Ziegler, Karlsruhe: Die Wasserstoffüberspannung ändert sich bei Legierungen, ausgehend vom reinen Grundmetall z. B. Cu, mit dem Prozentgehalt des Zusatzes. Sie nimmt bei Zusatz von Ni ab, bei Zusatz von Zn, Al, Sn, Sb, zu.

R. PARSONS, London: Energiebilanz von Ionenentladungen an Elektroden.

Vortr. berechnet die Energieverhältnisse bei der Entladung eines Protons an einer Quecksilber-Oberfläche. Bei seiner Entladung befindet das Proton sich zuerst in der Lösung (Zustand 1); es wird dann an der Elektrode adsorbiert (Zustand 2), kommt in den aktivierten Zustand 3 und wird entladen (Zustand 4). Für die Stromstärke ergibt sich nach Laidler und Eyring: $i = F \cdot x \cdot \frac{kT}{h} [H^+] \exp(-\Delta\eta^*/RT)$ woraus sich die V-log i Kurve ableiten läßt. $\Delta\eta^*$ ist die Differenz des elektrochemischen Potentials des Protons in Lösung und im aktivierten Zustand an der Elektrode. ($\Delta\eta^* = \eta_3 - \eta_1$). Für $\Delta\eta^*$ läßt sich schreiben $\Delta\eta^* = \Delta\alpha^* + ZF\Delta\psi^*$, wobei α das reale Potential und ψ das Voltapotentiale bedeuten. $\Delta\psi^*$ verschwindet beim elektrokapillaren Nullpunkt des Quecksilbers. Aus der Ionisierungsarbeit und der Ionenaustrittsarbeit des Metalls, der Solvationsenergie des Protons, der Adsorptionsenergie des Protons und des Wasserstoffatoms sowie der Abstoßungsenergie Wasserstoffatom-Wasser, — aus entspr. Werten für Edelmetalle abgeschätzt — kann ein Wert für $\Delta\alpha^*$ und damit für die Aktivierungsenergie der Protonenentladung gewonnen werden, der mit dem Experiment befriedigend übereinstimmt.

Unter der Annahme, daß $\Delta\psi^*$ eine lineare Funktion von ψ ist, läßt sich auch die Neigung der V-log i Kurve berechnen.

Als Konsequenz der Rechnung ergibt sich, daß die Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an Quecksilber recht erheblich und z. B. größer sein muß als die Bindungsenergie in gasförmigem Quecksilberhydrid.

Aussprache:

E. Verwey, Eindhoven: bemerkt, daß Vortr. implizit eine Konstanz des Oberflächenpotentials χ annimmt.

C. A. KNORR, München: Wasserstoffüberspannung an aktiven und vergifteten Palladium-Elektroden.

Die an Palladium-Elektroden beobachtete Wasserstoff-Überspannung E_g setzt sich aus den Anteilen E_1 und E_2 zusammen. Da E_1 nach Stromunterbrechung viel rascher abfällt als E_2 , können beide Anteile gesondert bestimmt werden, indem man das Kathodenpotential im stationären Zustand unter Stromfluß ($E_1 + E_2$) und kurz nach Stromunterbrechung (E_2 allein) ermittelt. Ursache von E_2 ist die Ansammlung von Wasserstoff in der Phasengrenze Metall-Lösung, so daß E_2 dem Potential einer reversiblen Wasserstoffelektrode entspricht, die infolge verzögerter Abdiffusion des bei der Elektrolyse gebildeten Wasserstoffes unter erhöhtem Druck steht. Bei höheren Stromdichten geht der Abdiffusion eine Gasentwicklung parallel, und E_2 erreicht einen Grenzwert.

E_1 wird durch den eigentlichen Entladungsprozeß verursacht. Durch Vergiftung der Palladium-Oberfläche wird E_1 stark erhöht und die Bildung einer Palladium-Wasserstoffphase verzögert, während E_2 davon unabhängig ist. Infolge des erhöhten Wasserstoffdruckes diffundiert der Wasserstoff in das Palladium hinein, und es bildet sich die Palladium-Wasserstoffphase. Nach Abschaltung des Stromes wird der gelöste Wasserstoff wieder frei und kann quantitativ bestimmt werden. Dieser Entgasung geht eine Abnahme von E_2 parallel. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen E_2 und der gelösten Wasserstoff-Menge, oder mittels der Nernstschen Gleichung, entgegen dem Henryschen Gesetz, eine logarithmische Beziehung zwischen Wasserstoff-Druck und gelöster Gasmenge.

A. EUCKEN + R. WEBLUS, Göttingen: Adsorption von Wasserstoff an Platin nach Messungen der Polarisationskapazität. (Vorgetr. von E. Wicke).

Eine in mit Wasserstoff gesättigtem Elektrolyten befindliche Platinelektrode bedeckt sich bis zum Belegungsgrad Θ mit Wasserstoff. Dieser adsorbierte (atomare) Wasserstoff H_{ad} steht mit den H^+ -Ionen und den H_2 -Molekeln der Lösung im Gleichgewichtsaustausch. Die Geschwindig-

keitskonstanten des Austausches $H_{ad} \rightleftharpoons H^+$ sind vom Elektrodenpotential abhängig, ändern sich mit anodischer Vorpolarisation, und es stellt sich ein neuer Wert für die Gleichgewichtsbedeckung Θ ein. Die H_2 -Konzentration vor der Elektrode entspricht dann der Nernstschen Gleichung, und es kommt zum Diffusionsstrom (Grenzstrom).

Einer Änderung der anodischen Vorpolarisation folgt eine Änderung von Θ und somit ein Stromstoß, da die freigeordneten Atome als Ionen in die Lösung treten, resp. umgekehrt. Es ergibt sich eine Adsorptionskapazität

$$C_a = -n_{\infty} F \cdot \frac{d\Theta}{dE} \quad (1)$$

n_{∞} = Sättigungsbelegung in g-Atom/cm². Bei Annahme einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme ergibt sich aus (1)

$$C_a = \frac{N_{\infty} F^2}{RT} \cdot \Theta (1 - \Theta) \quad (2)$$

mit einem Maximum bei $\Theta = 1/2$, und bei kinetischer Berechnung für den in Serie gedachten Widerstand

$$W = \frac{RT}{n_{\infty} F^2} \cdot \frac{1}{\Theta (1 - \Theta)} \cdot \frac{1}{(k'_{H^+} + k''_{H_{ad}})}$$

k' = Geschwindigkeitskonstante für den Übergang $H^+ \rightarrow H_{ad}$

k'' = Geschwindigkeitskonstante für den Übergang $H_{ad} \rightarrow H$

Experimentell findet man für die Adsorptionskapazität bei +130 mV anod. Polarisation ein ausgeprägtes Maximum von 1600 $\mu F/cm^2$ und ein kleineres Maximum von 900 $\mu F/cm^2$ bei 250 mV. Der Widerstand zeigt bei +130 mV ein entspr. Minimum. Der gesamte experimentelle Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit von der Polarisation läßt sich durch eine Addition zweier Glieder von (2), denen je eine Adsorptionsisotherme zugeordnet wird, wiedergeben, wenn für die Parameter $N_1 \cdot n_{\infty} = 1,0 \cdot 10^{15}$, und $N_1 \cdot n_{\infty} = 0,54 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² gesetzt wird, während die graphische Integration der Meßkurve $N_1 \cdot n_{\infty} = 1,6 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² ergab. Der Wasserstoff wird daher von 2 verschiedenen stark adsorbierenden Zuständen der Pt-Oberfläche gebunden. Eine quantitative Analyse der Geschwindigkeitskonstanten läßt weitere Rückschlüsse über den Mechanismus der Wasserstoff-Überspannung und Katalyse erhoffen.

Aussprache:

R. PARSONS, London: Frumkin hat eine logarithmische Form der Adsorptionsisotherme angegeben. Vortr.: Die Adsorptionsisotherme ist natürlich von der Vorbehandlung der Elektrode abhängig. Die von Frumkin benutzte logarithmische Isotherme stellt eine Näherungsformel für den Fall dar, daß die Adsorptionswärme sehr stark vom Belegungsgrad abhängt. Mit dieser Näherungsformel ist das gefundene Maximum nicht zu erklären.

V. STACKELBERG, Bonn: Die Bedeutung der Natur des Elektrodenmetalles für die elektrolytischen Oxydations- und Reduktionsvorgänge.

Nach Haber sollten Wasserstoff-Überspannung und Reduktionsenergie einer Elektrode parallel gehen. Während aber Nitrobenzol an Nickelkathoden zu Phenylhydroxylamin reduziert wird, geht an Kupferkathoden die Reduktion bis zum Anilin, obwohl die Wasserstoffüberspannungen ähnlich sind. Allgem. wird Stickstoff an Kupferkathoden immer bis zur Aminstufe reduziert, während man sogar am Quecksilber Salpetersäure bis zum Hydroxylamin reduzieren kann. Nur bei reversiblen Prozessen ist die Reihenfolge der Reduktion thermodynamisch festgelegt. Bei irreversiblen Prozessen kann sich die Reihenfolge umkehren (Reduktion von Sauerstoff an Quecksilberkathoden: $O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$).

Ungesättigte Verbindungen lassen sich besonders gut an Nickelkathoden reduzieren. Hier liegt einer der ziemlich seltenen Fälle vor, daß chemisches und elektrochemisches Verhalten sich entsprechen.

Bei der Kolbeschen Synthese muß angenommen werden, daß ein Inhibitor bei der Reaktion entsteht, der die Entwicklung von O_2 bei 2,4 Volt verhindert. Diese Synthese verläuft nur an Pt und Ir einigermaßen glatt. Ähnliches gilt für die Crum-Brownsehe Synthese.

Auch der Grad der Irreversibilität einer Reaktion kann sehr stark vom Elektrodenmaterial abhängen: das Redox-System Chinon-Hydrochinon stellt sich an Hg reversibel ein, während an Pt Reduktion und Oxydation gehemmt sind, so daß die Stromspannungskurve in zwei Teilstücke zerfällt.

F. ENDER, Heidelberg: Über die Stabilität der Anionendoppelschichten an der Quecksilbertropfenelektrode.

Als charakteristischen Verlauf der polarographischen Kurve bezeichnet Vortr. das ohne Zusatz von Maximalampfern erhaltene Polarogramm. Der charakteristische Verlauf wird diskutiert. Bei geringer Elektrolytenkonzentration erhält man ein geradlinig ansteigendes und scharf abbrechendes Maximum. Erhöhung der Elektrolytenkonzentration rundet das Maximum ab. Für den Abbruch des Maximums wird die hohe Feldstärke am Tropfen beim Tropfenbeginn verantwortlich gemacht. Es wurde keine nennenswerte Abhängigkeit der charakteristischen polarographischen Kurve von Größe und Ladung der Elektrolytanionen festgestellt.

K. VETTER, Berlin-Dahlem: Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus bei der Potentialeinstellung in Redoxsystemen.

Bei Ermittlung des Einstellungsmechanismus handelt es sich im wesentlichen um die Bestimmung der wirklich potentialbestimmenden oxydierenden und reduzierenden Stoffe, die durch Elektronenaufnahme aus dem Elektrodenmetall oder Elektronenabgabe an dieses ineinander übergehen können. Sie werden oft mit in größerer Menge vorhandenen Verbindungen im Gleichgewicht stehen und wegen ihrer geringen Konzentration nicht ohne weiteres erkennbar sein. Rückschlüsse auf die potentialbestimmenden Stoffe kann man ziehen aus der Änderung der Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential und der Grenzströme in Abhängigkeit von den einzelnen Komponenten des Redoxsystems.

Die Polarisation einer Elektrode kann man aufteilen in Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionspolarisation. Liegt keine Reaktionspolarisation vor, dann läßt sich der Anteil der Durchtrittspolarisation abtrennen und daraus die Austauschstromdichte i_0 bestimmen. Ändert man nur die Konzentration einer Komponente des Redoxsystems, wobei sich das Gleichgewichtspotential gemäß der Nernstschen Formel verlagert, so läßt sich aus $\frac{d \ln i_0}{d q}$ der stöchiometrische Faktor ermitteln, mit dem die Komponenten, deren Konzentration man variiert hat, im Gleichgewicht steht mit den wirklich potentialbestimmenden Stoffen.

Derart ergab sich als potentialbestimmend für das Redoxsystem $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ der Schritt: $\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$. Gleichfalls für das Redoxsystem $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Es besteht daneben das Gleichgewicht: $2 \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$.

Für das Redoxsystem J^-/J_2 ist potentialbestimmend: $\text{J} + e^- \rightleftharpoons \text{J}^-$.

Bei vorgelagerter langsamer Reaktion kann ein reaktionsbedingter Grenzstrom auftreten, der nicht von der Rührgeschwindigkeit abhängt. Aus dessen Konzentrationsabhängigkeit läßt sich ebenfalls auf die Reaktionsordnung für die Bildung der potentialbestimmenden Stoffe und damit auf den Einstellungsmechanismus schließen. Als Beispiel wurde das Redoxsystem $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ untersucht. Potentialbestimmend ist der Prozeß: $\text{NO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{NO}$, dem als langsame Reaktion vorgelagert ist: $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

R. PIONTELLI, Mailand: Studien über anodische und kathodische Polarisation der Metalle.

Vortr. und Mitarbeiter haben systematische Experimentaluntersuchungen über das Verhalten von Schwermetallen unternommen:

a) Bei anodischen und kathodischen Polarisationserscheinungen unter verschiedenen Bedingungen der Lösungszusammensetzung, Temperatur, Elektrodenart usw.

b) Bei Verdrängungsreaktionen, Konzentrationsketten usw.

Ein wichtiges Hilfsmittel für a) ist die Lugginkapillare. Bei Messung des Elektrodenpotentials mit der Sonde gibt es zwei Fehlerquellen: erstens findet zwischen Sonde und Metalloberfläche ein Ohmscher Spannungsabfall statt, zweitens wird durch eine örtliche Verringerung der Stromdichte an der Meßstelle die eigentliche Polarisation selbst verändert. Es wurde die günstigste Sondenform ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen: Die anodischen und kathodischen Stromdichte-Potentialkurven liegen im allgem. nahezu symmetrisch zum Ruhepotential. Bei hohen Aktivierungspolarisationen ist das elektrochemische Verhalten auch ohne Strom nicht normal. Es ergibt sich unmittelbar aus den Ionenaustauschreaktionen zwischen Metallgitter und Lösung.

Die elektrochemische Trägheit der verschiedenen Metalle hängt von Bindungsart und Struktur des Gitters, insbes. von dem unpolaren Charakter der Bindungen, ihrer Stärke, Zahl und räumlichen Anordnung ab.

Schwermetalle lassen sich einteilen in:

- a) elektrochemisch träge Metalle (Fe, Co, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh usw.);
- b) elektrochemisch normale Metalle (Ti, Pb, Sn, Hg, Cd usw.);
- c) Metalle, deren Verhalten zwischen a) und b) liegt (Cu, Bi, Sb usw.).

Die anodischen und kathodischen Polarisationserscheinungen werden unsymmetrisch, wenn anodische Passivierung bzw. anodische oder kathodische Inhibition oder Hydrolyse der Ionen vorliegt. Die in Bezug auf den Ionenübergang trägen Metalle sind die besten Wasserstoffelektroden und Hydrierungskatalysatoren, während gerade das elektrochemische Verhalten dieser Elemente am stärksten vom Wasserstoff beeinflusst wird.

Anionen vermögen die Aktivierungspolarisation zu beeinflussen und können als Kristallwachstumsinhibitoren und als Katalysatoren oder Inhibitoren der Ionenaustauschreaktionen auftreten.

Aussprache:

K. F. Bonhoeffer, Göttingen: Bei Messungen mit Lugginkapillaren ergab sich, daß die günstigsten Bedingungen dann vorliegen, wenn der Durchmesser der Sonde etwa ihrem Abstand von der Oberfläche entspricht. **H. Fischer**, Berlin: Die Anionenwirkung beruht z. T. auf einem Verdrängungseffekt. So zeigt ClO_4^- einen inhibierenden Einfluß. **K. F. Bonhoeffer**: Cl^- wirken u. U. als Katalysatoren. Sie haben z. B. beim Ionenaustausch $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ einen aktivierenden Einfluß.

G. J. FINCH, London: Zur Struktur elektrolytischer Metallniederschläge.

Die Abhängigkeit des Wachstums elektrolytischer Metallniederschläge von der Unterlage, Stromdichte, Spannung und sonstigen Badbedingungen läßt sich am besten an Einkristallkathoden untersuchen. Um den Einfluß der Unterlage auf die Orientierung und das Wachstum des Niederschlages zu verringern, schlägt man ihn auf amorphen Stoffen, polierten Metalloberflächen oder Halbleiterkathoden nieder. Für die Niederschläge, die unabhängig von der Unterlage wachsen, ergeben sich zwei grundsätzliche Typen:

1) Nadelwachstum entsteht durch orientiertes Aufwachsen einzelner Nadeln senkrecht zur Unterlage mit einer ausgesprochenen Textur, das bes. bei tiefer Badtemperatur, geringer Kationenbeweglichkeit und rascher Kationenverarmung auftritt.

2) Breitenwachstum entsteht durch orientiertes Aufwachsen tangential zur Oberfläche bei großer Kationenbeweglichkeit auf der Oberfläche und starker Kationennachlieferung.

Im ersten Falle wachsen Eisen und die kubisch raumzentrierten Metalle nadelförmig auf mit [111] als Nadelachse senkrecht zur Unterlage, kubisch flächenzentrierte Metalle mit [110] als Nadelachse.

Im zweiten Falle wachsen die kubisch raumzentrierten Metalle mit [110] orientiert auf der Unterlage auf, während die kubisch flächenzentrierten mit [111] senkrecht zur Unterlage aufwachsen.

Die Niederschläge mit Nadelwachstum sind bröckelig und wenig festhaftend, diejenigen mit Breitenwachstum glatt und gut haftend.

Bei Einkristallunterlage tritt zunächst immer ein senkrechtes Wachstum des Niederschlages auf, unabhängig von den speziellen Badbedingungen, welches erst bei dickeren Schichten in die entspr. Typen übergeht.

E. RAUB, Schwab.-Gmünd: Über die Struktur galvanisch abgeschiedener Metalle und Legierungen.

Der Einfluß der Polarisation bei der Abscheidung auf die Eigenschaften der elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle wird im allgem. von Nebenerscheinungen überdeckt, tritt aber bei Versilberung im cyanidischen Bade hervor. Man findet bei diesem Elektrolyten mit wachsender Abscheidungsspannung eine Zunahme der Härte des Niederschlages. (Bei ca. -860 mV ein feinkörniger, harter Überzug, bei -323 mV nur etwa die halbe Härte.)

Bei Zusatz von Inhibitoren führt die adsorptive Bindung nichtmetallischer Fremdstoffe an der Kathodenoberfläche zum Einbau von Mengen bis zu 10% in den Metallniederschlag, die an den Grenzen der Kristallite und in kolloidaler Form in den Kristalliten auftreten. Durch den Einbau der Fremdstoffe findet in der Regel keine Änderung der Kristallgitter statt, wohl aber entstehen Störungen und Spannungen, die eine Aufteilung der Kristallite in kleine Blöcke ergeben und sich durch verwasene Röntgeninterferenzen bemerkbar machen. Das Potential wird dadurch bis zu 20 mV negativer. Ebenso beeinflusst der Einbau der Fremdstoffe die Härte des Niederschlages.

An binären Systemen lassen sich bei der gleichzeitigen Entladung von zwei Kationen zwischen dem Verlauf der Potential-Stromdichtekurven und den Eigenschaften der Niederschläge bestimmte Zusammenhänge festlegen. Scheidet sich das unedlere Metall mit dem edleren nur nach Durchschreiten des Grenzstromgebietes des edleren Metalles ab, so beobachtet man in den Legierungen die getrennte Kristallisation beider Metalle ohne Mischkristallbildung, auch wenn diese nach dem Zustandsdiagramm zu erwarten ist. Scheiden sich dagegen bei dem ersten Anstieg der Stromdichte-Potentialkurve beide Metalle gleichzeitig ab, so ist Mischkristallbildung auch dann festzustellen, wenn das Diagramm keine oder eine nur äußerst geringe gegenseitige Löslichkeit beider Metalle angibt. Die Eigenschaften dieser anomalen Mischkristalle werden nicht durch die Änderung der Gitterkonstanten infolge der Mischkristallbildung bestimmt, sondern durch die hochdispersen Einlagerungen nichtmetallischer Fremdstoffe.

K. F. BONHOEFFER, Göttingen: Zur Aktivität und Passivität von Eisen.

I. Aktives Eisen (nach Versuchen von **W. Jena**): Das Ruhepotential von Eisendrähnen in wäßrigen Lösungen hängt von der H^+ -Ionenkonzentration ab und unterscheidet sich wenig für verschiedene Eisensorten. Es ist etwa 100–200 mV negativer als das Gleichgewichtspotential einer Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung. Dagegen findet man im Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven sehr große Unterschiede für verschiedene Eisensorten.

Das Potential wird gedeutet als Mischpotential, bestimmt durch die Geschwindigkeit der Teilprozesse:

(1) anodischer Teilprozeß: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$

(2) kathodischer Teilprozeß: $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{H}_2$,

deren Geschwindigkeit beim Ruhepotential gleich sein muß. Durch Umsatzbestimmung bei verschiedenen Stromdichten lassen sich die Teilstromspannungskurven für die beiden Prozesse ermitteln. Trotz kathodischen Stromes findet man in einem weiten Potentialbereich noch Auflösung von Fe. Das Potential, bei dem diese gerade aufhört, entspricht dem wahren Gleichgewichtspotential des Eisens und hängt im Gegensatz zum Ruhepotential von der Fe^{2+} -Konzentration in normaler Weise ab. Man kann daraus das Normalpotential des Fe berechnen. Der gefundene Wert steht in guter Übereinstimmung mit thermodynamisch berechneten oder anders gemessenen Werten.

Da das Ruhepotential gegenüber dem Fe-Gleichgewichtspotential so weit positiv verschoben ist, daß der zum Teilprozeß (1) inverse Prozeß der Fe^{2+} -Entladung praktisch nicht mehr auftreten kann, kann man die Unabhängigkeit des Ruhepotentials von der Fe^{2+} -Konzentration unmittelbar verstehen.

Die Steilheit der Stromspannungskurve beim Ruhepotential erweist sich als quantitatives Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit. Diese ist um so größer, je steiler die Stromspannungskurve dort verläuft, wie an verschiedenen Eisensorten gezeigt werden konnte.

II. Passives Eisen (gemeinsam mit **U. F. Franke**): Passives Fe ist von einer mehrere Atomschichten dicken Oxydhaut bedeckt. Aus dem Potential, bei dem es entsteht bzw. reduziert werden kann, geht hervor, daß seine Zusammensetzung keinem der bekannten, normalen Oxyde entsprechen kann. Durch kathodischen Stromfluß bzw. die Oxydhaut lösende Agenzien wird umgekehrt eine Aktivierung herbeigeführt.

Man erhält ein quantitatives Maß für die chemischen Einflüsse, indem man die Stromdichten bestimmt, die ihre Wirkung gerade aufheben. Z. B. gibt es eine minimale kathodische Stromdichte, bei der ein Fe-Draht in HNO_3 gerade noch aktiv bleibt, bzw. eine minimale anodische Stromdichte, welche die Passivität in HCl gerade aufrecht erhält: „Äquivalentstromdichte“. Sie ändern sich mit den Konzentrationen an der Elektrode. Mit ihr lassen sich die rhythmischen Vorgänge am passiven Eisen einfach beschreiben.

Aussprache:

K. Hauffe, Greifswald: Ein Verständnis für das Auftreten von Oxydschichten bestimmter Dicke vermitteln die von **Mott** und **Cabrera** entwickelten Vorstellungen: zwischen Metall und Oxydoberfläche bildet sich eine bestimmte Potentialdifferenz. Bei dünner Oxydschicht besteht im Innern ein so großer Potentialgradient, daß die bei Zimmertemperatur normaler-

weise nicht beweglichen Metallionen durch das Oxydgitter wandern können. Mit Zunahme der Schichtdicke nimmt die Feldstärke ab, so daß schließlich das Wachstum aufhört. E. Verwey, Eindhoven: Die aktivierende Wirkung der Cl⁻-Ionen kann vielleicht durch deren Einbau in das Oxydgitter und die damit verbundene Zunahme der Elektronenleitfähigkeit erklärt werden, die das Wachstum der Oxydschicht verhindern muß. Vorr.: Da sich am Oxyd ein bestimmtes Potential einstellt, muß man mit einem Austausch der Sauerstoffionen an der Oberfläche mit OH⁻-Ionen in der Lösung rechnen. Die aktivierende Wirkung der Cl⁻-Ionen könnte daher vielleicht durch einen Austausch mit den Sauerstoffionen und schnelle Auflösung des entstandenen Chlorides erklärt werden.

U. F. FRANCK, Göttingen: Über die Aktivierungsausbreitung auf passiven Eisenelektroden.

Wird ein passiver Eisendraht an einer Stelle aktiviert, so breitet sich die Aktivierung von dieser Stelle über den ganzen Draht hin aus. Die Ursache dieses Ausbreitungsvorganges liegt in Lokalströmen, die von den aktiven zu den passiven Teilen fließen und die passivierende Oxydschicht dort reduzieren.

Die Ausbreitung wurde in H₂SO₄ und H₃PO₄ untersucht. Zur Passivierung, bzw. zur Erhaltung des passiven Zustandes diente ein anodischer Strom.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wurde mit Elektroden-Sonden gemessen, die in gleichen Abständen an den Draht herangeführt waren. Sie wird in einem Abstand von der zuerst aktivierten Stelle konstant. Aus dem zeitlichen Potentialverlauf an einer Sonde ergibt sich mit Hilfe der Ausbreitungsgeschwindigkeit der örtliche Potentialverlauf auf dem Draht. Aus diesem läßt sich die Stromdichteverteilung errechnen.

Auf dem Draht muß man drei Zonen unterscheiden: eine passive, eine aktive Zone und dazwischen eine „Berührungszone“, in der die Oberfläche teils aktiv, teils passiv ist. Zwischen der aktiven und der passiven Zone fließen „Makrolokalströme“, deren Stärke mit Annäherung an die Berührungszone zunimmt. Diese Makrolokalströme schwächen auf der passiven Zone den anodischen, passivitätserhaltenden Strom, übertreffen diesen dicht vor der Berührungszone und reduzieren dadurch die Oxydschicht. Mit dem Auftreten aktiver Stellen geht der Draht in den Zwischenzustand über, in dem er sich kurzzeitig wie eine Mischelektrode verhält.

In Modellversuchen konnte gezeigt werden, daß dieser Übergangszustand nicht stabil ist. Hier fließen zwischen den dicht nebeneinander liegenden aktiven und passiven Stellen sehr starke „Mikrolokalströme“, die eine rapide Reduktion des Oxydes bewirken. Dadurch wird der Draht rasch aktiv, und das Potential sinkt. Die Makrolokalströme greifen daher weiter aus, aktivieren neue Teile des Drahtes, und die Aktivierungswelle wandert rasch voran.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit läßt sich in dem untersuchten System außerordentlich gut variieren. Sie wird vermindert durch: Erhöhung der anodischen Polarisationsstromdichte, Verminderung der Elektrolytleitfähigkeit, Verengen des umgebenden Elektrolytraumes, Temperaturniedrigung und Zusatz passivierender Stoffe (z. B. Fe³⁺). Ein Zusatz aktivierender Stoffe (z. B. Cl⁻) erhöht dagegen die Ausbreitungsgeschwindigkeit.

G. MASING, Göttingen: Zur Potentialbildung an Aluminium in halogenhaltigen Elektrolyten.

Aluminium zeigt in schwach sauren gepufferten NaCl-Elektrolyten ein Potential $\epsilon_H = -0,46$ Volt, während sein normales Potential $\epsilon_H = \text{ca. } -1,69$ Volt ist. Es ist also sehr stark polarisiert. Trotzdem ändert sich das Potential nicht, selbst bei Anlegung eines stärkeren anodischen Stromes. Diese Unpolarisierbarkeit wird durch die Annahme gedeutet, daß die wirksame Anodenfläche proportional der anodischen Stromstärke ist. Da die Anodenfläche nicht konstant ist, sondern sich stets unter Mitwirkung von Cl⁻-Ionen vergrößert und wahrscheinlich durch Niederschlagsbildung von Al(OH)₃ verkleinert, kann dieses Ergebnis erklärt werden, wenn man annimmt, daß beide Vorgänge in derselben Weise von der Größe der Anodenfläche abhängen.

Die genannte Grundvorstellung einer Aluminiuelektrode wird bestätigt durch den annähernd logarithmischen Anstieg des Potentials mit sinkender Konzentration der Cl⁻-Ionen und durch kurzzeitige Änderungen des Potentials, die nach Änderung des Anodenstromes beobachtet werden.

Nach der kathodischen Seite sinkt das Potential in Abwesenheit von O₂ bereits bei nennenswerten Stromstärken. Es wird angenommen, daß das auf das Vorhandensein von unveränderlichen Anoden zurückzuführen ist. Es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, die wahre anodische Polarisation des Aluminiums abzuschätzen. Einem Stromanstieg um 30% entspricht eine Potentialzunahme von 0,16 Volt. Hieraus wird geschlossen, daß in den Anoden in der Hauptsache Widerstandspolarisation besteht. An der metallischen Oberfläche des Aluminiums ist die Existenz einer schlecht leitenden Schicht anzunehmen (Aktivierungspolarisation).

Das Potential des Aluminiums zeigt unregelmäßige schnelle Schwankungen. Es wird gezeigt, daß sie offenbar auf die Entwicklung von Wasserstoff in den Anoden und auf das Austreten der Wasserstoffblasen aus den Anoden zurückzuführen sind.

Es gelingt, den Anteil der kathodischen Fläche durch Bestimmung des kathodischen Grenzstromes annähernd durch Berechnung der Diffusionsverhältnisse des Sauerstoffs und mikroskopische Ausmessung der Abstände zwischen den einzelnen kathodischen Stellen nach Niederschlagen einer geringen Menge Kupfer abzuschätzen. Sie hängt stark von dem Zustand der Oberfläche und von der Vorbehandlung ab. Vielfach beträgt das etwa 10⁻²% der Gesamtoberfläche des Metalls.

K. HUBER, Bern: Die anodische Glänzung und ihre Beziehung zur anodischen Passivierung.

Elektrolytische Zellen, deren Stromdichte mit wachsender Spannung unterhalb der Sauerstoff-Abscheidung einen konstanten Grenzwert annimmt, zeigen in dem Gebiet spannungsunabhängiger Stromdichte eine

anodische Glänzung. Der Glänzungsmechanismus ist daher bei allen Systemen prinzipiell gleich und mit einer Deckschichtpassivierung der Anode verbunden. Die Bildung der fast stets oxydischen Schicht wird durch den konzentrierten, viscosen anodischen Flüssigkeitsfilm verstärkt. Energetisch stellt die Oxydation eine depolarisierte Sauerstoff-Abscheidung dar, die vor der Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes möglich sein muß, da fast alle Metalloxyde eine negative Bildungsarbeit besitzen. Da der Widerstand der ionenleitenden Oxydschicht mit der Dicke wächst, fließt Strom, wie das bei der Glänzung der Fall ist, nur dann dauernd, wenn die Schicht von der Elektrolytseite her fortwährend abgetragen wird. Es findet eine Ätzung und damit auch eine Glättung der Anodenfläche statt, da der viscose Flüssigkeitsfilm die Vertiefungen in der Oberfläche passiviert und den Schichtabtrag über den Erhebungen beschleunigt.

Für die eigentliche Glänzung sind möglicherweise Zerklüftungen der Oberfläche durch Aufbrechen der Oxydschicht und damit verbundene elektrische Durchschläge maßgebend.

Die Frage, ob die geglänzte Metalloberfläche nackt oder oxydbedeckt sei, ist zum mindesten für die Zeit während des Glänzungs Vorganges zu Gunsten der Bedeckung entschieden.

Aussprache:

F. Heyes, Solingen: Es ist meines Erachtens nicht sicher, daß an der Anode eine Oxydhaut überhaupt gebildet wird. Dagegen spricht, daß bei oxydbedeckten Anoden bei Verwendung von Essigsäure-Überchlorsäure-Elektrolyten eine Sauerstoffentwicklung beginnt, die bei einer oxydfreien Anode nicht zu beobachten ist. Die einseitige Wirkung der beim anodischen Glänzen gebildeten Schicht ist wahrscheinlich auf deren hohen Widerstand zurückzuführen, der naturgemäß über den Rauigkeitsspitzen geringer als über den Vertiefungen ist. R. Piontelli, Mailand: Die Aktivität der Elektrodenoberfläche ist von ihrer Krümmung abhängig, und Spitzen werden infolge verringerter Ionenaustrittsarbeit bevorzugt abgetragen.

F. TÖDT, Berlin-Dahlem: Die Entstehung und der elektrochemische Abbau von Oxydschichten auf Metallen.

Eine kleine Platinelektrode in neutraler sauerstoffhaltiger Lösung bildet mit einer unpolarisierbaren Anode ein galvanisches Element sehr kleiner Kapazität. Im stationären Zustand wird die Stromstärke dieses Elements durch die Menge des in der Zeiteinheit herandiffundierenden Sauerstoffs bestimmt. Wenn das Element eine Zeitlang unterbrochen war, kann sich Sauerstoff auf der Platinelektrode ansammeln und dort ein Oberflächenoxyd bilden. Die Stromstärke, die man nach dem Wiedereinschalten mißt, ist zunächst sehr viel größer als der Grenzstrom und fällt dann nach Minuten bis Stunden wieder auf diesen Wert ab. Die tatsächlichen Coulomb sind proportional der Sauerstoff-Konzentration und der Abschaltzeit. Die Mehrbeträge an Elektrizität liegen zwischen 10⁻³ bis 10⁻⁷ Cb/cm² entsprechend etwa 100 bis 1/1000 Atomschichten. Auch anodisch polarisierte Platinelektroden wurden untersucht und die aufgetragenen Coulombs wiedergefunden.

Nach vorhergehender kathodischer Polarisation hat der Strom zunächst das umgekehrte Vorzeichen. Er geht dann durch Null und nimmt schließlich den Wert des Sauerstoff-Grenzstromes an. Dies wird als Depolarisation der jetzt mit Wasserstoff beladenen Elektrode durch den herandiffundierenden Sauerstoff gedeutet. Aus dem Minderbetrag an Coulomb läßt sich der Grad der Wasserstoff-Belegung berechnen.

Mit der erläuterten Methode ist es möglich, Sauerstoff-Konzentrationen bis zu 1 γ /l zu bestimmen. Die Anwendungsmöglichkeit für das Studium aerober und anaerober biologischer Vorgänge wird erwähnt. Die Empfindlichkeit der Methode sowohl für die O₂- als auch für die H₂-Bestimmung übertrifft bei weitem alle bisherigen Verfahren.

Aussprache:

v. Stackelberg, Bonn: Wegen des Ausgleichs der starken Konzentrationspolarisation beim Abschalten des Stromes nach dem Einschalten ist ein Mehrbetrag an Coulomb zu erwarten, der nichts mit einer Oxydbedeckung zu tun hat. Vorr.: Durch starke Rührung wird dieser Effekt vermindert. Die gefundene Menge Sauerstoff ist besonders bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen größer, als dem wieder aufgefüllten Diffusionsvolumen entspricht. H. Fischer, Berlin: Sind auch andere Metalle untersucht worden? Vorr.: Cu, Ni, Cr und Hg. E. Verwey, Eindhoven: Wie genau ist die Bestimmung der Wasserstoff-Belegung? Vorr.: Wie bei Sauerstoff. Bei geringen Beladungen haftet Wasserstoff fest an Platin. Am Quecksilber sinkt die Wasserstoff-Belegung schon nach 60 sec auf ungefähr 1/3.

W. SCHWARZ, Berlin-Dahlem: Lokalelementtätigkeit und Oxydbedeckung auf passivem Eisen.

Mit Salpetersäure (d = 1,4) passiviertes Eisen aktiviert sich in Salzsäure. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist zu Beginn groß und nimmt dann ab, um nach einiger Zeit stationär zu werden. Die anfänglich größere Auflösungsgeschwindigkeit erklärt sich durch die Lokalelementtätigkeit zwischen der Oxydbedeckung und dem blanken Eisen. Kolorimetrisch konnte das in Lösung gegangene Eisen bestimmt werden. Der über den normalen Wert hinausgehende Mehrbetrag an Eisen, der in den ersten Sekunden in Lösung geht, gestattet dann, die Dicke der Oxydschicht zu berechnen. Für passiviertes Eisen ergibt sich so eine Oxydschicht von etwa 80 Å Dicke. Bei luftpassivem Eisen wurden Dicken von 40–200 Å gefunden. Hieraus folgt also, daß die Dicke des Oxyds nicht allein für das passive Potential des Eisens maßgebend sein kann.

Aus dem Potential-Zeitverlauf während der Aktivierung von passivem Eisen wird geschlossen, daß der Abbau des Oxyds und die Aktivierung nicht zusammenfallen. Ankratzten von passivem Eisen erniedrigt das Potential vorübergehend. Das auf frisch aktiviertem Eisen nachgewiesene γ -Fe₂O₃ kann aus thermodynamischen Gründen nicht das Oberflächenoxyd sein.

Aussprache:

K. Vetter, Berlin-Dahlem: bestätigt aus Messungen der Aktivierungselektrizitätsmengen eine Oxydschichtdicke von etwa 80 Å.

W. [VB 239]