

gewicht mit den Cupritlösungen sich aber auf mehr oder weniger aktive Niederschläge bezieht, so ist die Übereinstimmung befriedigend.

Formeln (7) und (8) gestatten die Komplexzerfalls- und die Komplexbildungskonstante des Kupfertetrahydroxo-ions zu ermitteln.

Man erhält aus (7)

$$K_{\text{Cu(OH)}_4}'' = 5,3 \times 10^2 \times 1,6 \times 10^{-19} = 8,5 \times 10^{-17}$$

aus (8)

$$K_{\text{Cu(OH)}_4}'' = 6,5 \times 10^3 \times 1,0 \times 10^{-20} = 6,5 \times 10^{-17}$$

und als Mittelwert $7,5 \times 10^{-17}$.

Die Komplexbildungskonstante ist dann

$$K'_{\text{Cu(OH)}_4}'' = \frac{1}{K_{\text{Cu(OH)}_4}''} = 1,33 \times 10^{16}$$

Die Grösse dieser Konstanten zeigt, dass der Kupfertetrahydroxokomplex sehr fest ist; wenn sich Kupfer(II)-hydroxyd und -oxyd trotzdem nur schwer in verdünnter Lauge lösen, so ist dies auf die sehr grosse Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen.

Bern, Chem. Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

91. Über die anodische Passivierung von Kupfer in verdünnter Natronlauge¹⁾

von W. Feitknecht und H. W. Lenel.

(30. III. 44.)

I. Einleitung.

1. Die vorliegende Arbeit steht im Zusammenhang mit Versuchen über die Bedeutung der chemischen Natur und morphologischen Beschaffenheit der Deckschichten bei der Korrosion der Metalle²⁾ und bezweckt ähnlich wie dort diese Bedeutung für die Anodenvorgänge zu ermitteln. Dass beim anodischen Verhalten der Metalle, vor allem bei der Passivierung wie auch bei der Korrosion, Deckschichten eine massgebende Rolle spielen, ist allgemein bekannt.

¹⁾ Diese Untersuchung wurde 1938 auf Anregung von V. Kohlschütter von H. W. Lenel in Angriff genommen und nach dem Tode des ersteren nach etwas anderen Gesichtspunkten unter Leitung von W. Feitknecht weitergeführt. Aus äusseren Gründen wurde die Fertigstellung verzögert, und es erwies sich als wünschenswert, die im Frühjahr 1942 als Dissertation eingereichten Ergebnisse durch weitere Versuche zu ergänzen.

²⁾ Vgl. Feitknecht, Schweiz. Archiv 6, 1 (1940); Feitknecht und Petermann, Korr. u. Metallschutz 19, 181 (1943).

Es ist auch versucht worden, ihre Wirkung in beiden Fällen quantitativ zu erfassen¹⁾. Aber die Ablehnung, die diese quantitative Theorie bei verschiedenen Forschern gefunden hat, und die Diskussion, die sich gerade neuerdings erhoben hat, zeigen, wie wenig abgeklärt die Verhältnisse sind²⁾. Es scheint, dass eine allgemein befriedigende theoretische Deutung der Verhältnisse erst möglich ist, wenn mehr Tatsachenmaterial über die chemische Natur und Struktur der Deckschichten beigebracht worden ist³⁾. Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, die sich auf Kupfer in Natronlauge bildenden Deckschichten und ihren Einfluss auf die elektrischen Stromverhältnisse zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Versuche aus verschiedenen Gründen das Kupfer als Versuchsmetall. Durch seine zwei Wertigkeitsstufen bietet es die Gewähr einer gewissen Mannigfaltigkeit. Es gilt im allgemeinen als ein Metall, das keine Passivität zeigt. *E. Müller*⁴⁾ konnte allerdings nachweisen, dass es als Anode in Lauge passiv wird, doch ist dieser passive Zustand nicht haltbar. Der leichte Übergang zwischen aktivem und passivem Verhalten erscheint geeignet zur Erlangung weiterer Einblicke in das Problem der Passivität.

2. Das anodische Verhalten des Kupfers in saurer Lösung ist gut bekannt. Das Kupfer geht direkt als zweiwertiges Ion in Lösung, weil das Potential Cu/Cu^{++} unedler als Cu/Cu^+ ist. Passivierungserscheinungen treten normalerweise nicht auf. Nur bei spezieller Versuchsanordnung, d. h. bei Verwendung einer wagrechten Kupferanode mit kleiner Oberfläche wird diese passiv, sobald die Kupfersalzlösung an der Oberfläche gesättigt bzw. übersättigt wird und sich Kupfersalz ausscheidet⁵⁾. Dabei findet, bis zu Spannungen von 9 Volt, keine Sauerstoffentwicklung statt.

Das anodische Verhalten von Kupfer in neutralen und alkalischen Lösungen dagegen scheint bis jetzt nur wenig untersucht worden zu sein. Uns ist nur die schon erwähnte Arbeit von *E. Müller*⁶⁾ bekannt, der mit konzentrierten Lösungen von Natronlauge arbeitete, in denen Kupferhydroxyd beträchtlich löslich ist. Nach *E. Müller* wie nach *Allmand*⁷⁾ ist wegen der geringeren Löslichkeit des Kupfer(I)-oxyds das Potential Cu/Cu^+ in alkalischer Lösung unedler als dasjenige Cu/Cu^{++} .

¹⁾ *W. J. Müller*, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Verlag Chemie 1933; ferner vor allem M. 73, 82 (1940).

²⁾ *Weiner und Halla*, Z. El. Ch. 48, 361 (1942); *Machu*, Z. El. Ch. 48, 619 (1942).

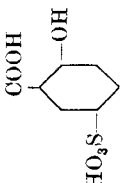
³⁾ Vgl. auch die Arbeiten von *K. Huber*, Helv. 26, 1037 und 1254 (1943).

⁴⁾ Z. El. Ch. 13, 133 (1907).

⁵⁾ *W. J. Müller*, Z. El. Ch. 35, 656 (1929); *E. Müller und K. Schwabe*, Z. El. Ch. 38, 407 (1932).

⁶⁾ Z. El. Ch. 13, 133 (1907).

⁷⁾ Soc. 95, 2151 (1909).

| N° | Réactifs | Bibliographie | Carac- téristiques de la réaction | Sensibilité (Limite de percep- tibilité) | Limite de dilution | Spécificité |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fe... 87 | <p><i>Acide sulfo-5-salicylique</i></p>  <p>Sol. à 5 % dans H₂O</p> | 15—16 | <p>II—III*)</p> <p>20°</p> <p>□v</p> | 0,1[A] ^{0,03} | <p>1 : 3 × 10⁵</p> <p>(10^{-5,48})</p> | <p>n.O : Fe... * : Ti n.O et n.* : Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, UO₂, Ce, La, Y, Zr, Th, Ti, Be, Zn, Re, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcal.</p> |
| Fe... 56 | <p><i>Thiocyanate de potassium</i></p> <p>NCSK</p> <p>Sol. saturée dans H₂O</p> | 17 à 22 | <p>II—III</p> <p>20°</p> <p>□r</p> | 0,06[A] ^{0,03} | <p>1 : 5 × 10⁵</p> <p>(10^{-5,70})</p> | <p>n.O : Fe... O et * : Hg, Cu, Bi, As..., Sb, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, W, Nb, Ta, Co n.O et n.* : Ag, Hg..., Pb, Cd, As..., Sn, Se, V, Al, Cr, UO₂, Ce, La, Y, Ti, Zr, Th, Be, Zn, Mn, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins</p> |
| Fe... 71 | <p><i>Acétylacétone</i></p> <p>CH₃-CO-CH₂-CO-CH₃</p> <p>Liquide pur</p> | 23—24 | <p>II</p> <p>20°</p> <p>□r</p> | 1[A] ^{0,03} | <p>1 : 3 × 10⁴</p> <p>(10^{-4,48})</p> | <p>O : Fe... (□j) O et * : Hg, UO₂, Ti n.O et n.* : Ag, Hg..., Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, Ce, La, Y, Ti, Zr, Th, Be, Mn, Zn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, alcalins</p> |

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

Nebstdem wurde zur Verfolgung der Ausbildung der Deckschichten bei konstant gehaltener Stromstärke die zeitliche Veränderung des Anodenpotentials verfolgt.

Die Versuche wurden hauptsächlich in 1-n. Natronlauge ausgeführt, nebstdem auch einige bei 0,8-n., 0,2-n. und 0,1-n.

III. Die Strom-Spannungsverhältnisse.

a) Das Ruhepotential wurde vor jedem Versuch ermittelt, die erhaltenen Werte schwanken etwas. Die Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der Mittelwerte der unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate (E_R). Bei 1-n. Lauge liegen für jede Blechart z. T. recht viele, d. h. bis 40 Einzelmessungen vor, der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt in diesen Fällen im Maximum $\pm 0,008$ Volt, der mittlere Fehler des Mittels im Maximum $\pm 0,002$. Das kaltgewalzte Kupfer ergab etwas negativere Werte als das rekristallisierte.

Tabelle 1.
Ruhepotentiale.

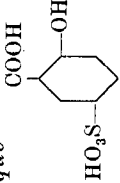
| Material und Vorbehandlung | Konz. der NaOH | Ruhepotent. E_R | E_{th} | $E_R - E_{th}$ |
|-------------------------------------------|----------------|-------------------|----------|----------------|
| Cu hart, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 1-n. | - 0,083 | - 0,343 | 0,260 |
| Cu rekryst., HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 1-n. | - 0,071 | - 0,343 | 0,272 |
| Cu rekryst., kath. pol. | 1-n. | - 0,066 | - 0,343 | 0,277 |
| Cu rekryst., anod. pol. | 1-n. | - 0,071 | - 0,343 | 0,272 |
| Cu hart, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 0,2-n. | - 0,008 | - 0,303 | 0,295 |
| Cu rekryst., HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 0,2-n. | - 0,009 | - 0,303 | 0,294 |
| Cu rekryst., HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 0,1-n. | + 0,025 | - 0,288 | 0,313 |
| Cu rekryst., HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O | 0,01-n. | + 0,091 | - 0,231 | 0,322 |

Wir haben auch untersucht, welchen Einfluss eine vorherige kathodische oder anodische Polarisation auf das Ruhepotential ausübt. Nach kathodischer Polarisation von 2 Minuten Dauer und mit 2 mA pro cm^2 war das Potential nach Ausschalten des Stromes ungefähr - 0,28 Volt und stieg dann im Laufe von etwa 10 Minuten auf einen konstanten Wert, wobei es gelegentlich zunächst etwas positiver wurde und nachher wiederum absank. Das schliesslich erreichte Ruhepotential ist nur unbedeutend positiver als bei den in üblicher Weise vorbehandelten Blechen.

Das nach anodischer Polarisation erhaltene Ruhepotential ist gleich dem bei üblich vorbehandelten Blechen. Die Messung dieser Potentiale erfolgte in einigen Versuchen nach erfolgter Passivierung, wobei die Versuchsbedingungen ganz verschiedene waren. Über den zeitlichen Verlauf des Rückganges des Potentials nach der Passivierung auf das Ruhepotential werden wir später berichten.

Bei kleinerer Laugenkonzentration sind die Ruhepotentiale positiver. Wir haben zu Vergleichszwecken auch noch einige Werte in sehr verdünnter Natronlauge bestimmt.

Das Kupfer überzieht sich unter den gegebenen Bedingungen mit einer Schicht von Kupfer(I)-oxyd. Es wäre möglich, dass das gemessene Ruhepotential dem Normal-

| N° | Réactifs | Bibliographie | Caractéristiques de la réaction | Sensibilité (Limite de perceptibilité) | Limite de dilution | Spécificité |
|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------|
| Fe...138 | <i>Isonitrosothioglycolate de baryum</i> $\left(\text{HS}-\text{C}-\text{COO} \right)_2 \text{Ba}$ Sol. à 10 % dans ClH N | 25 à 27 | II* 20° □bl | 0,5[B] ^{0,03} | 1 : 6 × 10 ⁴ (10 ^{-4,78}) | Voir plus haut |
| 4. Micro- et macro-épreuves (C et D). | | | | | | |
| Fe... 87 | <i>Acide sulfo-5-salicylique</i>  | 15—16 | II—III 20° □v | 1[C] ¹ | 1 : 10 ⁶ (10 ⁻⁶) | Voir plus haut |
| Fe... 56 | <i>Thiocyanate de potassium</i> NCSK Sol. sat. dans H ₂ O | 15—16 | II 20° □r | 5[D] ⁵ | 1 : 10 ⁶ (10 ⁻⁶) | Voir plus haut |
| Fe... 71 | <i>Acétylacétone</i> CH ₃ -CO-CH ₂ -CO-CH ₃ Liquide pur | 23—24 | II 20° □r | 1[C] ¹ | 1 : 10 ⁶ (10 ⁻⁶) | Voir plus haut |
| Fe...138 | <i>Isonitrosothioglycolate de baryum</i> Sol. à 10 % dans $\left(\text{HS}-\text{C}-\text{COO} \right)_2 \text{Ba}$ ClH N | 25 à 27 | II 20° □bl/n | 5[D] ⁵ | 1 : 10 ⁶ (10 ⁻⁶) | Voir plus haut |

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

Die Ergebnisse typischer Versuche sind für 3 Konzentrationen auf Fig. 1 wiedergegeben. Man erhält das von andern Metallen her bekannte Kurvenbild. Der oben beschriebene Kurvenast für sehr kleine Stromdichte erscheint darauf stark verkleinert. Bei einer bestimmten Stromdichte reißt die Kurve ab und springt auf einen zweiten Ast über. Ähnlich wie das Ruhepotential ist bei den verdünnten Lösungen das Potential beim Abreissen etwas höher, die Stromdichte wesentlich kleiner.

Durch diese Ergebnisse erfahren die von E. Müller aus seinen Versuchen in konzentrierteren Lösungen gezogenen Schlüsse eine gewisse Korrektur. Es folgt nämlich in Übereinstimmung mit den Bestimmungen des Ruhepotentials, dass das in sauerstoffhaltige Lauge tauchende Kupfer in bezug auf den Übergang in die einwertige Stufe passiv ist. Der erste Ast der Kurve ist der Cu-passiv-Cu⁺⁺-aktive, der zweite der Cu⁺⁺-passive.

c) Der zeitliche Verlauf der Passivierung hängt, wie dies E. Müller bei konzentrierten Lösungen gefunden hat, wie es auch bei andern Metallen beobachtet wird, stark von der Stromdichte ab. In der Fig. 2 sind einige Kurven wiedergegeben, auf denen die Abhängigkeit des Anodenpotentials von der Zeit bei konstanter Stromdichte in 1-n. Natronlauge aufgetragen sind. Sofort nach Stromschluss findet ein erster kleiner Potentialanstieg statt und es stellt sich ein Potential ein wie es nach den Stromdichte-Potentialkurven zu erwarten ist. Der Wert dieses ersten Potentials ist nicht immer genau gleich und scheint auch etwas davon abhängig zu sein, ob kalt bearbeitetes oder geglühtes Kupfer benützt wird. In der Tab. 2 sind die Mittelwerte aus den beobachteten Daten zusammengestellt. Wie man sieht, ist das Potential bei kleiner Stromdichte etwas negativer.

Tabelle 2.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt gerührt).

| Stromstärke mA/cm ² | 1. Potential | 2. Potential | Passivierungszeit t _p |
|-----------------------------------|--------------|--------------|----------------------------------|
| 0,5 | - 0,031 | - 0,798 | 1320' |
| 1 | - 0,024 | - 0,826 | 390' |
| 2 | - 0,011 | - 0,919 | 46' |
| 3 | - 0,006 | - 1,011 | 13' |
| 4 | + 0,001 | - 0,989 | 10' |
| 5 | + 0,007 | - 1,013 | 3,5' |
| 7 | + 0,008 | - 1,032 | 1' |
| 8 a | + 0,014 | - 0,996 | 1' |
| b | — | - 1,061 | 5'' |
| 10 | — | - 1,096 | sofort passiv |

Die Elektrolyse erfolgt während längerer Zeit bei fast konstant bleibender Spannung und Stromstärke. Nach einiger Zeit muss aber die Spannung allmählich erhöht werden. Dies ist der Beginn der Passivierung, kurz darauf beim Passivierungssprung muss sie sehr stark gesteigert werden, um die Stromstärke konstant zu halten. Bei Weiterführung des Versuchs steigt die Spannung zunächst noch etwas an, um nachher fast konstant zu bleiben. Der zweite Passivierungssprung ist nicht ganz konstant, ebenso wenig wie die Passivierungszeit. In der Fig. 2 sind einige typische Versuchsergebnisse wiedergegeben, in der Tab. 2 sind die Mittelwerte für das Endpotential eingetragen. Es folgt, dass der 2. Potentialsprung mit zunehmender Stromstärke ansteigt und dass das Anodenpotential um so grösser ist, je grösser die Stromstärke. Die Werte liegen ungefähr

auf der Verlängerung des passiven Astes der Stromstärke-Potentialkurve der Fig. 1 und sind dort eingetragen.

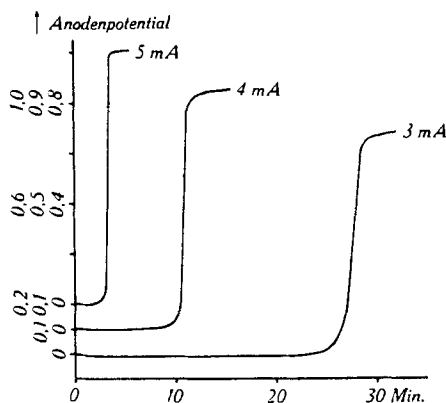


Fig. 2.

Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Stromdichten. Elektrolyt gerührt. (Die Kurven für 4 mA, bzw. 5 mA sind gegen die Kurve für 3 mA um 0,1 bzw. 0,2 Volt verschoben.)

Die Passivierungszeit, d. h. die Zeit, die zur Erreichung einer Passivierung benötigt wird, ist wiederum nicht sehr gut reproduzierbar, die einzelnen Werte streuen um ca. $\pm 30\%$, gelegentlich sogar noch mehr. Sie steigt sehr rasch mit abnehmender Stromdichte an. In der Tab. 3 sind die Mittelwerte sämtlicher Versuche angegeben. Die Grösse des 2. Potentialsprunges und die Passivierungszeit sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich für kaltbearbeitetes wie für rekristallisiertes Kupfer.

Ein besonderes Verhalten wurde bei einer Stromdichte von 8 mA/cm^2 beobachtet. Während bei einem Teil der Bleche die Passivierungszeit ungefähr eine Minute betrug, wurden die anderen nach wenigen Sekunden passiv. Bei noch höherer Stromdichte erfolgte die Passivierung immer sofort, wie dies nach der Stromdichte-Potentialkurve zu erwarten war.

Trägt man den \log der Passivierungszeit gegen den \log der Stromdichte auf, so liegen die Punkte ungefähr auf einer Geraden (Fig. 3). Es lässt sich also die Abhängigkeit der Passivierungszeit t_p von der Stromdichte i durch folgende Gleichung $t_p = a/i^n$ wiedergegeben, wobei a und n Konstanten sind. Diese Gleichung entspricht formal dem sog. Flächenbedeckungsgesetz von W. J. Müller¹⁾. Wir werden später sehen, wie weit die für die theoretische Ableitung dieses Gesetzes gemachten Voraussetzungen in unserem Falle erfüllt sind.

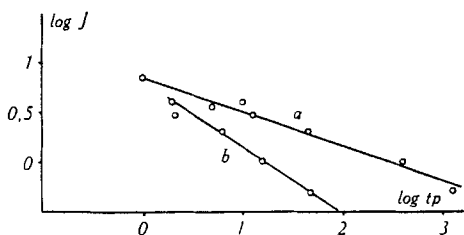


Fig. 3.

Zusammenhang zwischen Passivierungszeit und Stromdichte.

a) Elektrolyt gerührt, b) Elektrolyt nicht gerührt.

¹⁾ l. c.

Von den bei der Stromdichte von 8 mA/cm^2 gefundenen beiden Werten liegt der eine mit grösserer Passivierungszeit ebenfalls ungefähr auf der Geraden, der zweite aber weit daneben. Diese Stromdichte bedeutet demnach offenbar einen kritischen Grenzwert, bei dem der Mechanismus der Passivierung sich sprunghaft ändert.

Wir haben mit der gleichen Versuchsanordnung auch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen nicht gerührt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Strom-Spannungsverhältnisse bei zeitlicher Verfolgung der Passivierung (Elektrolyt nicht gerührt).

| Stromstärke mA/cm^2 | 1. Potential | 2. Potential | Passivierungszeit t_p |
|---------------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| 0,5 | - 0,010 | - 0,826 | 46' |
| 1 | + 0,002 | - 0,899 | 16' |
| 2 | + 0,011 | - 0,958 | 6' |
| 3 | + 0,003 | - 0,982 | 2,3' |
| 4 | + 0,006 | - 1,000 | 2' |
| 5 a | + 0,008 | - 1,064 | 1,6' |
| b | — | - 1,074 | sofort passiv |

Die Potentiale liegen nur unwesentlich höher als bei Rührung, dagegen ist die in der Tabelle nicht angegebene Klemmenspannung als Folge des grösseren Badwiderstandes um rund 0,8 Volt grösser. Wie zu erwarten, ist die Passivierungszeit sehr viel kürzer, wenn nicht gerührt wird. Der Unterschied ist viel grösser bei kleiner Stromdichte, wird doch die Anode beispielsweise bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA}$ ohne Rührung 30mal, bei einer solchen von 3 mA nur noch 6mal rascher passiv als mit Rührung. Auch hier besteht zwischen dem log der Passivierungszeit und dem log der Stromdichte eine ungefähr lineare Beziehung, doch verläuft aus dem oben angegebenen Grunde die Kurve viel steiler (vgl. Fig. 3).

Unter diesen Bedingungen beträgt die kritische Stromdichte, bei der die Passivierung bei einem Teil der Bleche von der Grössenordnung einer Minute, bei anderen fast momentan einsetzt, nur 5 mA/cm^2 .

d) Der Rückgang der Passivierung wurde in einer grösseren Zahl von Versuchen verfolgt und es zeigten sich dabei sehr grosse Schwankungen. Während vielfach unabhängig davon, ob die Elektrolyse nach Eintritt der Passivierung noch kürzere oder längere Zeit fortgesetzt wurde, die Bleche fast momentan nach Unterbruch des Stromes das Ruhepotential zeigten, wurde dieses in anderen Fällen erst nach mehreren Stunden erreicht. Bei den letzteren Blechen erfolgte ähnlich wie bei *E. Müller* zuerst ein rascher Abfall des Potentials um ungefähr 0,2 Volt, dann sank es langsam und zum Schluss nahm es wiederum rasch ab.

Es lässt sich vorläufig nicht angeben, weshalb diese starken Unterschiede auftreten, doch scheinen sie im wesentlichen durch den Zustand der Kupferbleche bedingt zu sein. So zeigten rekrySTALLisierte Bleche stets eine rasche Entpassivierung. Am längsten blieben die kaltgewalzten passiv.

IV. Chemische und morphologische Beobachtungen.

1. Wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde, löst sich Kupferhydroxyd auch in 1-n. Lösung in beträchtlichen Mengen auf und bildet metastabile Lösungen. Der Gehalt des Elektrolysbades an Kupfer während und nach der Elektrolyse schwankte in sehr weiten Grenzen. Während er meistens sehr klein war, häufig unter der Nachweis-

grenze mit Blutlaugensalz (kleiner ca. 0,05 mg/100 cm³) wurden gelegentlich blaue Lösungen mit einem Gehalt bis zu 12,4 mg/100 cm³, d. h. rund 2 mMol/L beobachtet, die also an Hydroxyd gesättigt waren. Im allgemeinen nahm nach der Passivierung der Kupfergehalt der Lösungen wieder ab. Auch bei einer Stromdichte von 10 mAmp/cm², bei der Passivierung sofort eintrat, zeigte die Lösung nach längerer Elektrolyse u. U. einen geringen Gehalt an Kupfer (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4.

| Versuch Nr. | I/cm ² | t | t _p | mMol Cu im Lit. | % d. anod. oxyd. Cu | mg Cu an Kathode | % des anod. gel. | % Lös. + Kathode |
|-------------|-------------------|-------|----------------|-----------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|
| 289 | 0,5 | 1350' | 1345' | 1,52 | 12 | 62,0 | 77,5 | 89,5 |
| 302 | 0,5 | 1300' | 1300' | < 0,008 | 0 | 80,0 | 90,0 | 90,0 |
| 288 | 1 | 388' | 388' | 1,95 | 32 | 13,8 | 35,6 | 67,6 |
| 183 | 1 | 280' | 240' | < 0,008 | 0,1 | 24,2 | 88 | 88 |
| 373 | 1 | 460' | 460' | < 0,008 | — | — | — | — |
| 375 | 3 | 49' | 49' | < 0,008 | — | — | — | — |
| 377 a | 3 | 50' | 50' | 0,47 | — | — | — | — |
| b | 3 | 175' | 50' | 0,032 | — | — | — | — |
| c | 3 | 200' | 50' | 0,16 | 1,7 | 16,7 | 28 | 29,7 |
| 386 | 10 | 130' | sofort | 0,24 | 1,2 | 9,6 | 7,5 | 8,7 |

Die Passivierungszeit erwies sich als unabhängig von der Menge des in der Lauge gelösten Kupfers. Wie aus Tab. 4, in der einige typische Ergebnisse angegeben sind, folgt, sind die Passivierungszeiten innerhalb der normalen Streuungen gleich, ob der Kupfergehalt sich der Sättigungsgrenze für Hydroxyd nähert oder nicht mehr nachweisbar ist.

Im Laufe der Elektrolyse schied sich an der Kathode Kupfer ab. In einigen Fällen wurde diese Kupfermenge gewogen und mit der durchgeschickten Strommenge verglichen. Einige Resultate sind in der Tab. 4 angegeben. Wie man sieht, schwanken auch bei gleicher Stromdichte die Werte. Addiert man aber die in Lösung gebliebene Menge und die kathodisch abgeschiedene, so erhält man für eine bestimmte Stromdichte ungefähr einen gleichen Prozentsatz anodisch in Lösung gegangenes Kupfer. Der übrige Stromanteil wird zur Bildung einer Deckschicht verbraucht. Wie man sieht, geht bei kleiner Stromdichte ca. 90% des anodisch oxydierten Kupfers in Lösung, bei grösserer Stromdichte dagegen weniger.

Im passiven Zustand wird die Hauptmenge des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht, nebstdem geht aber auch etwas Kupfer in Lösung, als Beleg ist in der Tab. 4 Vers. 386 angeführt.

Aus diesen Tatsachen folgt, dass der Gehalt der Lösung an Kupfer nicht durch die Vorgänge an der Anode, sondern an der Kathode bedingt ist. Anodisch geht bei einer bestimmten Stromdichte stets ungefähr der gleiche Prozentsatz an Kupfer in Lösung. Die kathodische Ausscheidung scheint aber ähnlich wie die Ausscheidung als Oxyd gelegentlich stark gehemmt zu sein und es entstehen dann kupferreiche Lösungen. Wir haben eine solche Hemmung der kathodischen Ausscheidung bei der Elektrolyse von Cupritlösungen in 1-n. Natronlauge zwischen Platinelektroden direkt feststellen können, indem bei kleiner Stromdichte kein Kupfer kathodisch abgeschieden wurde.

Damit ist aber nachgewiesen, dass die Passivierung bei den Versuchen mit Rührung in keinem Zusammenhang steht mit der Bildung einer übersättigten Cupritlösung und einer daraus erfolgenden Ausscheidung einer Deckschicht.

2. Die Deckschichten, die sich auf den Anoden bilden, sind verschieden, je nachdem ob der Elektrolyt gerührt wird oder nicht. Sie sind chemisch identisch bei kleiner und bei grösserer Stromdichte, werden aber im ersten Falle viel dicker, so dass ihre chemische Natur unter diesen Bedingungen leichter ermittelt werden kann.

Die äusseren Erscheinungen bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, sind die folgenden. Die Bleche laufen kurz nach Stromschluss an und überziehen sich mit einer gelben Schicht. Diese beginnt sich je nach der Stromdichte mehr oder weniger rasch an den von der bewegten Flüssigkeit am wenigsten bespülten Stellen dunkel zu färben, die Dunkelfärbung breitet sich allmählich über das ganze Blech aus und sobald dies der Fall ist, tritt Passivierung ein.

Wir haben versucht, diese Deckschicht auch röntgenographisch zu identifizieren, da sie aber auch bei der kleinsten in Frage kommenden Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ zu dünn bleibt und zu fest haftet, um abgekratzt werden zu können, sind wir dabei so vorgegangen, dass wir neben das Versuchsblech Kupferdrähte einspannten und von diesen Röntgenaufnahmen herstellten. Bei kleiner Stromdichte wurden die Deckschichten so dick, dass die Röntgendiagramme neben den Linien des Grundmetalls auch diejenigen der Deckschicht aufwiesen und zwar im günstigsten Falle ebenso intensiv. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen. Bei letzteren wurden durch Ritzen der Schicht auch die unteren Partien der Beobachtung zugänglich gemacht.

Für $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ergibt sich, dass auf dem Blech eine Schicht von gelbem, dispersem Kupfer(I)-oxyd gebildet wird, die mit der Zeit dicker wird. Dabei ist die Schichtbildung zunächst von der Krystallorientierung abhängig, indem sie je nach dieser verschieden rasch vor sich geht, was bei diffuser Beleuchtung an der verschiedenen Farbtiefe zu erkennen ist (Fig. 4, Tafel I). Vereinzelte Krystalle bleiben ohne sichtbare Deckschicht und sind stark glänzend, bei schiefer Beleuchtung erscheinen sie ganz dunkel. Bei zunehmender Schichtdicke verschwand im allgemeinen dieser Unterschied und nur vereinzelte Krystallite zeigen eine sehr stark herabgeminderte Schichtbildung, so dass auch nach eingetretener Passivierung über ihnen eine Vertiefung in der Deckschicht vorhanden ist und sich nur wenig disperses Oxyd darauf befindet (Fig. 5).

Die Schichtdicke scheint mit der Zeit nicht gleichmässig zuzunehmen. Aus dem Verhältnis der Intensität der Linien von Kupfer(I)-oxyd und Kupfer auf nach verschiedenen Zeiten aus dem Bad genommenen Kupferdrähten folgt, dass die Dickenzunahme zu Beginn viel rascher ist und nach ungefähr der halben Passivierungszeit unmerklich wird. Während etwa $\frac{9}{10}$ der Passivierungszeit bleibt die Deckschicht Kupfer(I)-oxyd, nachher beginnt sie sich in Kupfer(II)-oxyd umzuwandeln. Diese Umwandlung ist von einem allmählichen schwachen Spannungsanstieg begleitet (vgl. Fig. 2).

Nach der Passivierung besteht die Schicht ganz aus Kupfer(II)-oxyd, das eine dunkle, disperse, mikroskopisch gleich wie das (I)-Oxyd aussehende Beschaffenheit hat.

Bei höherer Stromdichte ist die Bildung der Deckschichten prinzipiell gleich, nur zeitlich wesentlich verschoben und die Überzüge bleiben viel dünner. Sie sind nach der Passivierung an den Stellen, an denen die Bleche weniger intensiv von der Flüssigkeit bespült waren, dicker als an Stellen, an denen die Rührwirkung heftiger war. An erstern sind sie auch gleichmässiger, bei schwacher Beleuchtung fast schwarz und die Färbung der verschiedenen Krystallite wenig differenziert. Nur vereinzelte Krystallite zeigen noch einen fast unveränderten Kupferglanz, sie erscheinen bei senkrechter Beleuchtung hell (vgl. Fig. 6). Auf der der strömenden Flüssigkeit zugekehrten Seite ist die Schicht dünner und schon von blossen Auge dunklere und hellere Krystallite erkennbar. Bei mikroskopischer Betrachtung erscheint bei schiefer Beleuchtung die Krystallitstruktur infolge der verschiedenen Schichtdicke sehr deutlich entwickelt (Fig. 7). (Die kleinen länglichen, unregelmässigen Aufwüchse (vgl. Fig. 7) sind schon auf den geätzten, noch nicht elektrochemisch behandelten Blechen zu erkennen.)

Wird nach erfolgter Passivierung weiter elektrolysiert, so hellt, besonders bei nicht zu kleiner Stromdichte, die Schicht etwas auf und blättert dann allmählich ab. Das ab-

gedeckte Blech erscheint kupferrot und die Krystallite zeigen starke Farb- und Helligkeitsunterschiede. Das Kupfer ist dann nur noch von einer sehr dünnen, von der Orientierung der Krystallite abhängigen Schicht bedeckt, die sich bei weiterem Stromdurchgang wiederum verdickt, wie an der allmählichen Farbänderung nach Gelb zu erkennen ist.

Bei hohen Stromdichten und sofortiger Passivierung ist keine Deckschicht zu beobachten. Die einzelnen Krystallite zeigen aber bei schiefer Beleuchtung verschiedene Aufhellung (Fig. 8, Tafel II). Auf der Mikroaufnahme erscheint das Bild sehr ähnlich dem bei Passivierung nach einigen Minuten (Fig. 7). Bei subjektiver Betrachtung sind die beiden aber sehr verschieden, im erstern Fall reflektieren sämtliche Krystallite, im zweiten sind sie matt, deshalb sind die Belichtungszeiten sehr verschieden (vgl. Fig. 7 und 8).

Bei den Versuchen, bei denen der Elektrolyt nicht gerührt wird, werden die folgenden äusseren Erscheinungen beobachtet: Die Bleche zeigen zuerst, besonders bei kleiner Stromdichte ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) Anlauffarben. Dann überzieht sich das Blech mit einer hellblauen Hydroxydschicht. Die Schicht ist bei ein und derselben Stromdichte nicht über dem ganzen Blech gleichmässig, zeigt vielmehr in den unteren Partien eine grössere Dicke. Die Schichtdicke ist geringer bei hoher Stromdichte und bei 5 und mehr mA/cm^2 ist das Hydroxyd nicht mehr deutlich erkennbar.

Unter dem Mikroskop sind die Krystallite nach kurz dauernder Elektrolyse am verschiedenen Farbton deutlich zu unterscheiden (Fig. 10). Mit zunehmender Dicke der Hydroxydschicht werden die Farbunterschiede schwächer. Nach längerer Elektrolyse ist die Schicht bei kleiner Stromdichte auf den verschiedenen Krystalliten verschieden hoch, da das Dickenwachstum offenbar von der Krystallitorientierung abhängt (Fig. 11).

Bei höherer Stromdichte, bei der die Hydroxydschicht dünn bleibt, ist auch bei Eintritt der Passivierung der Farbunterschied der Krystallite noch deutlich sichtbar (Fig. 9).

Wird bei kleiner Stromdichte nach Eintritt der Passivierung weiter elektrolysiert, so erhält die Hydroxydschicht nach einiger Zeit Risse und blättert schliesslich ab; es bleibt ähnlich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird, eine sehr dünne Schicht, die sehr wahrscheinlich aus Oxyd besteht.

Bei hoher Stromdichte, bei der die Passivierung sehr rasch eintritt, sind die Erscheinungen gleich wie bei den Versuchen, bei denen gerührt wird.

V. Deutung der Ergebnisse.

Bevor wir versuchen, die von uns gemachten Beobachtungen zu deuten, wollen wir die in Frage kommenden Anodenvorgänge und die ihnen entsprechenden Potentiale, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zusammenstellen. Da sich unsere Versuche hauptsächlich auf 1-n. Natronlauge beziehen, geben wir die Normalwasserstoffpotentiale für diese Lösung an (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.
Mögliche Anoden-Vorgänge.

| Nr. | Vorgang | Pot. in 1-n. NaOH gegen N.W.E. |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| a) | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ | $+0,520 + 0,058 \log [\text{Cu}^+]$ |
| b) | $2 \text{Cu} + 2 \text{OH}' \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$ | $-0,343$ |
| c) | $\text{Cu} + 2 \text{OH}' \rightarrow \text{CuO} + 1 \text{H}_2\text{O} + 2 e$ | $-0,241$ |
| d) | $\text{Cu} + 2 \text{OH}' \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 e$ | $-0,205$ |
| e) | $\text{Cu} + 4 \text{OH}' \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4'' + 2 e$ | $-0,128 + 0,029 \log [\text{Cu}(\text{OH})_4'']$ |
| f) | $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{OH}' \rightarrow 2 \text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2 e$ | $-0,139$ |
| g) | $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{OH}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 e$ | $-0,070$ |
| h) | $\text{Cu}_2\text{O} + 6 \text{OH}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{OH})_4'' + 2 e$ | $+0,09 + 0,058 \log [\text{Cu}(\text{OH})_4'']$ |
| i) | $4 \text{OH}' \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e$ | $+0,416$ |

Bei Reaktion a) ist das Potential von der Konzentration der Cu^+ -Ionen abhängig. Da keine Anhaltspunkte vorliegen, dass sich übersättigte Lösungen bilden, ist diese durch das Löslichkeitsprodukt von Cu_2O bestimmt.

Die Potentiale der Reaktionen b)—d) haben wir in der vorhergehenden Arbeit berechnet. In analoger Weise ergeben sich die Potentiale für f) und g).

Aus den Berechnungen der vorangehenden Arbeit ist zu schliessen dass zweiwertiges Kupfer nur in Form des Hydroxokomplexes in Lösung gehen kann, und zwar ist dieses nach Vorgang e) und h) möglich. Das Potential für Reaktion e) ergibt sich ohne weiteres aus dem Normalpotential Cu/Cu^{++} und der Komplexbildungskonstanten und dasjenige von Reaktion h) aus den Potentialen der Reaktion b) und e) und der Komplexbildungskonstanten.

Für Lösungen, die an komplex gebundenem zweiwertigem Kupfer mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper gesättigt sind, werden die Potentiale für die Reaktionen e) bzw. h) gleich wie diejenigen der Reaktionen d) bzw. g). Ist die Konzentration dagegen kleiner, so sind die Potentiale negativer. Würde sich der Komplex auch mit CuO als Bodenkörper ins Gleichgewicht setzen, so würde sich das Potential der Vorgänge c) bzw. f) ergeben. Diese Gleichgewichtseinstellung ist aber erfahrungsgemäss stark gehemmt.

Die oben angegebenen Potentiale sind Gleichgewichtswerte und nicht identisch mit den an den Phasengrenzen auftretenden Potentialsprüngen. Sie sind aber die einzigen Anhaltspunkte, die wir haben zur Beurteilung der Leichtigkeit, mit der sich die einzelnen Reaktionen abspielen können.

Aus den Ausführungen über das Ruhepotential und über die bei Stromdurchgang gemessenen Potentiale folgt, dass bei Beginn der Elektrolyse prinzipiell alle Vorgänge a)—h) möglich sind. Da infolge der Bildung einer Kupfer(I)-oxydschicht die Bleche von vornherein Cu^+ -passiv sind, so ist nach den geltenden Anschauungen anzunehmen, dass sich einer oder mehrere der Vorgänge c)—h) abspielen, wobei diejenigen mit negativerem Potential zunächst bevorzugt sein dürften. Die Tatsache, dass bei den Versuchen, in denen gerührt wurde, das Kupfer bei kleiner Stromdichte zur Hauptsache in der zweiwertigen Form in Lösung geht und sich nachher meistens an der Kathode abscheidet und zu einem kleineren Teil eine Schicht von dispersem Kupfer(I)-oxyd bildet, kann am zwanglosesten so gedeutet werden, dass nebeneinander die Vorgänge b) und e) verlaufen, wobei e) den Vorrang hat, b) aber auch vor sich geht, trotz des für den Übergang $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ passiven Zustandes des Kupfers. Möglich ist auch Vorgang h). Das komplexe Kupferion wird durch die Rührung wegtransportiert und scheidet sich z. T. an der Kathode

als Kupfer aus. In dem Masse wie die Cu_2O -Schicht dicker wird, wird Vorgang b) gebremst und es beginnt sich Vorgang f) abzuspielen, d. h. die (I)-Oxydschicht wandelt sich in (II)-Oxyd um. Hand in Hand mit der Umwandlung des (I)- in das (II)-Oxyd geht ein allmählicher Spannungsanstieg, der sich gegen Schluss stark steigert und schliesslich zur Passivierung führt. Die Anode ist dann für den Vorgang c) passiv und es findet zur Hauptsache Vorgang i) statt. Es entwickelt sich also Sauerstoff, wobei sich wahrscheinlich als Zwischenstufe ein Peroxyd bildet. Das auch nach der Passivierung in Lösung gehende Kupfer muss sich nach Vorgang e) evtl. h) bilden und nicht durch Auflösung von CuO , da die Lösungen nach Tabelle 4 konzentrierter werden können als dem Gleichgewicht $\text{Cu}(\text{OH})_4''/\text{CuO}$ entspricht.

Bei höherer Stromdichte wird das Kupfer(I)-oxyd in dichter Form ausgeschieden. Die oben geschilderten Vorgänge spielen sich in rascherer Reihenfolge ab und Passivierung tritt rascher ein.

Bei der kritischen Stromdichte können sich offenbar je nach dem Versuchsblech zwei verschiedene Reaktionsfolgen abspielen; die erste — wie eben auseinandergesetzt — benötigt noch eine verhältnismässig lange Passivierungszeit. Bei der zweiten, bei der sehr rasche Passivierung eintritt, spielt sich möglicherweise der Vorgang von Anfang an nach Gleichung c) ab und führt zu einer sehr dichten Kupfer(II)-oxydschicht. Oberhalb der kritischen Stromdichte haben wir stets sofortige Bildung einer äusserst dünnen und sehr dichten Schicht von Kupfer(II)-oxyd, und nachher spielt sich hauptsächlich Reaktion i) ab.

Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so dürften die Vorgänge an der Elektrode prinzipiell dieselben sein. Die komplexgebundenen Kupfer(II)-ionen, die nun nicht von der Anode wegtransportiert werden, reichern sich stark an; es kommt zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes und zur Ausscheidung von Kupfer(II)-hydroxyd. Die so entstehende Hydroxydschicht behindert die Diffusion der Ionen und führt zu einer raschen Passivierung. Das Hydroxyd scheidet sich wiederum um so dichter ab je höher die Stromdichte ist und deshalb ist die Passivierungszeit kürzer. Bei kleinerer Laugenkonzentration findet ebenfalls raschere Passivierung statt, weil weniger Kupfer komplex in Lösung gehen kann.

Nach dem Gesagten besteht zwischen dem Mechanismus der Passivierung bei gerührtem und nicht gerührtem Elektrolyt ein prinzipieller Unterschied. Im ersten Fall bildet sich die zur Passivierung führende Deckschicht nicht, wie in der Theorie von *W. J. Müller* angenommen wird, durch Ausscheidung eines festen Überzuges aus übersättigter Lösung, sondern direkt durch eine Reaktion fest \rightarrow fest. Im zweiten Fall dagegen scheidet sich das Kupferhydroxyd tatsächlich aus der übersättigten Lösung aus.

Die Entwicklung der Krystallitstruktur, die zu Beginn des anodischen Angriffs besonders ausgeprägt ist, ist darauf zurückzuführen, dass die Geschwindigkeit der verschiedenen Vorgänge von der Orientierung der Krystallitoberfläche abhängt. Die Schicht von Kupfer(I)-oxyd wird auf den einzelnen Krystalliten verschieden dick und wahrscheinlich auch mit verschiedenem Porenvolumen abgeschlossen, infolge ungleich rascher Bildung. Dies bedingt, dass auch die Umwandlung in Kupferoxyd verschieden rasch erfolgt, wie dies bei höherer Stromdichte besonders deutlich zu beobachten ist. Die Tatsache, dass nach längerem Stromdurchgang die Krystallitoberflächen Höhenunterschiede aufweisen können, spricht dafür, dass auch das Verhältnis der Geschwindigkeit, mit der sich die einzelnen Vorgänge abspielen, von der Orientierung der angegriffenen Fläche abhängt. Es ist möglich, dass die dichten Kupfer(I)-oxydschichten ähnlich orientiert aufgewachsen sind, wie die von *Huber*¹⁾ untersuchten Schichten von Zinkoxyd.

Bei den Versuchen, bei denen nicht gerührt wurde, ist das ungleich rasche Inlösungsgehen des Kupfers als Hydroxokomplex an der verschiedenen Dicke der Hydroxydschicht auf den einzelnen Krystalliten deutlich erkennbar.

Die hier diskutierten Reaktionen sind mögliche Deutungen der gemachten Beobachtungen. Es muss vorläufig offen bleiben, ob nicht noch andere Vorgänge eine Rolle spielen.

Es folgt aus dem Gesagten, dass die chemischen Vorgänge an der Anode sehr verwickelt sind. Die Gültigkeit einer Beziehung zwischen Passivierungszeit und Stromdichte, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht, zeigt, dass aus einer solchen Formel nichts über den Mechanismus der Vorgänge an der Anode geschlossen werden darf.

VI. Zusammenfassung.

1. Es werden die Spannungs- und Stromdichteverhältnisse festgelegt, unter denen Kupfer in verdünnter Lauge passiv wird. Die dabei auftretenden Deckschichten werden vor allem mikroskopisch und röntgenographisch untersucht.

2. Ein Vergleich der gemessenen Ruhepotentiale der in Natronlauge eintauchenden Kupferbleche mit den aus der Bildungsarbeit von Kupfer(I)-oxyd berechneten Potentialen ergibt, dass in sauerstoffhaltige Lauge eintauchendes Kupfer für den Vorgang $\text{Kupfer} \rightarrow \text{Kupfer(I)-oxyd}$ passiv ist.

3. Die Stromdichte-Potential- und Stromdichte-Zeitkurven zeigen den gleichen Verlauf wie bei vielen anderen zu Passivierung

¹⁾ l. c.

führenden Anodenvorgängen. Zwischen Stromdichte und Passivierungszeit gilt eine Beziehung, die formal dem Flächenbedeckungsgesetz von *W. J. Müller* entspricht.

4. Wird während des Stromdurchgangs der Elektrolyt gerührt, so bildet sich zuerst eine Schicht von Kupfer(I)-oxyd, die allmählich in (II)-Oxyd übergeht. Wenn dieser Übergang vollzogen ist, so tritt der Passivierungssprung ein. Wird der Elektrolyt nicht gerührt, so bildet sich über dem (I)-Oxyd eine Schicht von Hydroxyd. Die Dicke und Struktur der Deckschichten ist von der Orientierung der Krystallite abhängig.

5. Es wird eine Reihe von Vorgängen diskutiert, die sich beim anodischen Angriff des Kupfers in Natronlauge abspielen können und die ihnen entsprechenden Potentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode werden für 1-n. Natronlauge berechnet. Die Beobachtungen gestatten eine Auswahl der wahrscheinlichsten Vorgänge zu treffen. Es ergibt sich, dass sich stets mehrere Reaktionen nebeneinander abspielen, und dass das Passivwerden für eine bestimmte Wertigkeitsstufe die weitere Bildung dieser nicht ausschliesst.

Bern, Chemisches Institut der Universität,
Anorganische Abteilung.

92. Über die Wirkung der Lipoxydase auf die Oxydation von Eläostearinsäure

von H. Süllmann.

(24. III. 44.)

In den bisherigen Untersuchungen über die pflanzliche Lipoxydase¹⁾ wurden vorwiegend Linolsäure und Linolensäure (bzw. diese Säuren enthaltende Fette und Phosphatide) als Substrate verwendet. Die Oxydation dieser Fettsäuren mit isolierten Doppelbindungen wird von dem Enzym wirksam beschleunigt. Um über den Wirkungsbereich der Lipoxydase weiteren Aufschluss zu erhalten, war es von Interesse, das Verhalten des Enzyms gegenüber einer Fettsäure mit einem System konjugierter Doppelbindungen kennen zu lernen. Hierzu wurde uns von Herrn Dr. W. Treibs in entgegenkommender

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mitteilung: *Helv.* **26**, 2253 (1943).



Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.

- Fig. 4. 0,5 mA, 200', nicht passiv, helle Krystallite gelb, die übrigen dunkle Anlauffarben.
- Fig. 5. 0,5 mA, 1350', passiv, dunkelbraune disperse Schicht, vereinzelte Krystallite vertieft ohne disperse Schicht.
- Fig. 6. 3 mA, 13', passiv, dunkle Schicht, Krystallite wenig differenziert, vereinzelte stark reflektierend, senkrechte Beleuchtung.
- Fig. 7. 5 mA, 8', passiv, Farbe der Krystallite matt kupferfarben bis grau, vereinzelte stark reflektierend. Belichtungszeit 80''.

Anmerkung: Bei den Proben von Fig. 4—8 wurde der Elektrolyt gerührt, bei denjenigen von Fig. 9—11 wurde nicht gerührt. Mit Ausnahme von Fig. 6 sind alle Bilder mit schiefer Beleuchtung aufgenommen. Vergrößerung 35mal.

Tafel II.



Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.

- Fig. 8. 8 mA, 10'', passiv, keine sichtbare Schicht, Krystallite verschieden reflektierend. Belichtungszeit 25''.
- Fig. 9. 5 mA, 5', passiv, hellblaue Schicht, Unterlage durchscheinend.
- Fig. 10. 0,5 mA, 10', nicht passiv, hellblaue Schicht, Unterlage bei einzelnen Krystalliten durchscheinend.
- Fig. 11. 0,5 mA, 40', passiv, hellblaue Schicht, je nach Krystallit verschieden dick.