

Über Belüftungselemente*.

Von

Heribert Grubitsch, Graz.

Experimenteller Teil Tenho Sneek, Helsinki.

Mit 5 Abbildungen.

Aus den Instituten für Anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschulen Graz und Helsinki.

(Eingelangt am 4. August 1955.)

Diskussion der Forderungen, die sich ergeben, wenn man die Eisenkorrosion in neutralen belüfteten Elektrolytlösungen als reinen diffusionskontrollierten Vorgang, entsprechend dem 1. *Fickschen Gesetz* betrachtet: Das 1. *Ficksche Gesetz* ist nur dann anwendbar, wenn sich *unter sonst konstanten Bedingungen* (Elektrolyt, Widerstand, Elektrodenmaterial) die Variablen Oberfläche, Konzentration des Depolarisators, Dicke der Diffusionszone, ändern. Die Diffusionsstromstärke gehorcht in dem untersuchten Fall dem *Ohmschen Gesetz*; sie ist stark von dem Bearbeitungszustand der Kathode abhängig. Rechnet man die kathodischen Gewichtsverluste auf Coulombs um, so ist die Summe aus der gemessenen und der berechneten Strommenge konstant; ein Hinweis, daß die depolarisierende Sauerstoffmenge konstant und der Gewichtsverlust an der Kathode ebenfalls durch Sauerstoffdepolarisation erfolgt sein muß.

In neutralen wäßrigen Lösungen wird die Korrosion des Eisens als rein elektrochemischer Vorgang über Belüftungselemente betrachtet. In letzter Zeit hat *Wickert*^{1, 2} wiederholt darauf hingewiesen, daß die Korrosion von der Aktivitätshöhe der Elektroden abhängt. Er nimmt an, daß auch in NaCl-Lösungen neben der elektrochemischen Korrosion

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ K. Wickert und H. Wiehr, Werkst. Korr. 3, 129 (1952); 2, 165 (1951); 1, 299 (1950).

² K. Wickert, Metallocerfl. 4, A 181 (1950).

rein chemische Korrosion auftreten kann. Die Folgerungen von *Wickert* werden von *Masing*³ und *Schikorr*⁴ angegriffen⁵.

Nimmt man an, daß die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zu den Kathodenflächen bestimmt wird⁶⁻⁹, so sollte die Größe des Diffusionsstromes i (und damit auch der anodischen Korrosionsgeschwindigkeit) nach dem 1. *Fickschen Gesetz* durch

$$i = \frac{nFDO (C - C_0)}{\delta} \quad (1)$$

gegeben sein. In dieser Formel bedeuten n die Anzahl der umgesetzten Elektronen ($N = 4$), F die *Faradaysche Zahl*, D den *Diffusionskoeffizienten* des Depolarisators, O die *Oberfläche*, C die Konzentration des Depolarisators in der Masse der Flüssigkeit, C_0 jene an der Oberfläche der Kathode und δ die Dicke der Diffusionszone.

Bei genügend kleinem Widerstand der Zelle nimmt man an, daß $C_0 = 0$ wird, daß somit aller an die Kathode zudiffundierende Sauerstoff verbraucht wird⁶.

Auf Grund dieser Annahmen sollte die Stromlieferung in einer Diffusionszelle unabhängig sein:

1. von dem Widerstand der Zelle, 2. von der Zusammensetzung des Elektrolyten, 3. von der Art, Bearbeitung und Größe der Anode, 4. von der Art und dem Bearbeitungszustand des Kathodenmaterials.

Sie sollte nur abhängig sein:

5. von der Größe der Kathodenfläche und 6. von der Konzentration C des Depolarisators.

Ad 1: Widerstand.

Über die Abhängigkeit der Größe des Diffusionsstromes von dem Widerstand liegen u. a. Messungen von *Grubitsch*^{10, 11} an den Zellen

$$+ \text{Pt/0,1 n NaCl, luftgesättigt/Fe ---; } r_i = 2,5 \Omega^{10}, \quad (2)$$

$$+ \text{Pt/0,1 n NaCl, luftgesättigt/(ges. KCl)/ges. CdSO}_4/\text{Cd ---; } r_i = 77 \Omega^{11}, \quad (3)$$

³ G. *Masing*, Arch. Metallk. 3, 343 (1949).

⁴ G. *Schikorr*, Metalloberfl. 5, A 93, A 96 (1951).

⁵ K. *Wickert*, Metalloberfl. 5, A 94, A 96 (1951).

⁶ W. J. *Müller*, Korr. Metallsch. 13, 144 (1937); 16, 1 (1940); 18, 1 (1942).

⁷ W. *Machu*, Arch. Metallk. 3, 1 (1949).

⁸ F. *Tödt*, Z. Elektrochem. 34, 586, 852 (1928).

⁹ U. R. *Evans*, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, S. 274ff. London: Arnold. 1946.

¹⁰ H. *Grubitsch*, Proc. Intern. Sympos. Reactivity of Solids Gothenburg, S. 889 (1952).

¹¹ H. *Grubitsch*, Werkst. Korr. 5, 500 (1954).

von G. M. Akimow¹² an der Zelle



vor. Die Diffusionsstromstärke in ruhenden Elektrolyten war bei (2) von 0 bis 30Ω konstant; bei 1000Ω war die Stromstärke auf die Hälfte abgesunken.

Bei (3) war die Stromstärke bis 2000Ω , bei (4) zwischen 20 und 1500Ω konstant.

Als besonderer Typus von Diffusionszellen sind die „Evans-Zellen“ zu betrachten⁹, die als reine Sauerstoff-Konzentrations-Zellen aufzufassen sind. Derartige Zellen fordern größtes praktisches Interesse, da ange nommen wird, daß die Eisenkorrosion in neutralen Elektrolyten vor wiegend über derartige Belüftungszellen erfolgt. Vorausgesetzt, daß der äußere und innere Widerstand der Zelle gering ist, und daß alle Teile der belüfteten Elektrode gut mit Sauerstoff versorgt sind, wird gefunden, daß die Korrosion der belüfteten Elektrode geringer ist als jene der unbelüfteten Elektrode¹³. Evans und Mitarb.¹⁴ fanden, daß der experimentell bestimmte und der aus den Strommessungen berechnete Gewichtsverlust der (unbelüfteten) Anode innerhalb 2,5 Fehler-% übereinstimmt.

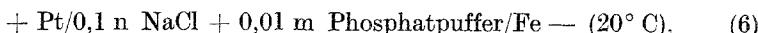
An Zellen



stellten Wickert und Wiehr¹ fest, daß die Stromdichte im Bereich von 10 bis 200Ω Gesamtwiderstand sehr stark abfällt; daß hier also überhaupt keine widerstandsunabhängige konstante Stromstärke beobachtet werden kann, und W. Tödt⁸ stellte vor langem fest, daß die Stromstärke anscheinend vom Ohmschen Gesetz unabhängig sei.

Ad 2: Elektrolytzusammensetzung.

Es ist seit langem bekannt, daß Inhibitoren nicht nur die Entladungsreaktion von Wasserstoffionen, sondern auch die Ionisierungsreaktion von Sauerstoff verzögern können. H. Grubitsch und Mitarb.¹⁵ beobachteten an Zellen mit luftgesättigtem Elektrolyten



¹² G. W. Akimow, S. A. Wruzewitsch und H. B. Clark, Korr. Metallsch. **11**, 145 (1935).

¹³ U. R. Evans, J. Inst. Metals **30**, 260 (1923).

¹⁴ U. R. Evans, L. C. Bannister und S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **131**, 355 (1931).

¹⁵ H. Grubitsch, E. Voutilainen und H. Väyrynen, Werkst. Korr. **1**, 477 (1950).

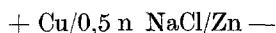
daß die Gesamtkorrosion in Zelle (6) bei $\text{pH} = 8$ etwa 12- bis 15mal größer ist als der geflossenen Strommenge entspricht und daß die mittlere Diffusionsstromdichte von $4,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nur etwa $1/_{40}$ der zu erwartenden theoretischen Stromdichte ($2 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$, $\delta = 0,01 \text{ cm}$) betrug.

In Zelle (7) betrug die Gesamtkorrosion bei $\text{pH} = 8$ etwa das 1,9fache des gemessenen Diffusionsstromes ($85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), der selbst etwa der Hälfte der zu erwartenden theoretischen Stromstärke ($\delta = 0,01 \text{ cm}$) entsprach.

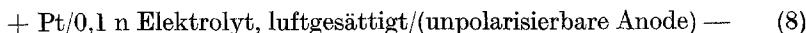
Der Diffusionsstrom ist daher weitgehend von der Zusammensetzung des Elektrolyten, speziell von der Anwesenheit von Inhibitoren sowie vom pH-Wert abhängig¹.

Ad 3: Anode.

*E. Herzog*¹⁶ stellte fest, daß die Stromstärke in der Zelle



um etwa 75% abnahm, wenn die Anodenfläche auf $1/_{300}$ ihres ursprünglichen Wertes verringert wurde. *Grubitsch*^{10, 11, 17} untersuchte den Diffusionsstrom in Zellen



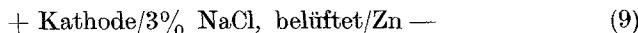
in Abhängigkeit vom pH-Wert im Katholyt und mit unpolarisierbaren Anoden (ges. CuSO_4/Cu , ges. NaCl/Bi , ges. CdSO_4/Cd , ges. ZnSO_4/Zn) und kam zu dem Ergebnis, daß der Logarithmus des Diffusionsstromes linear vom pH-Wert abhängt (wenn kein Inhibitoreffekt auftritt) und ferner, daß der Diffusionsstrom anscheinend proportional der aktuellen Potentialdifferenz in der arbeitenden Zelle ist.

Bezüglich des Einflusses des pH-Wertes kommen *Wickert* und *Wiehr*¹ zu quantitativ anderen Ergebnissen; jedoch wurde ebenfalls ein starker pH-Einfluß festgestellt.

Auch die Forderung 3 ist daher in der oben gegebenen allgemeinen Form nicht gültig.

Ad 4: Kathode.

Nach *Tödt*⁸ ist die Wasserstoffüberspannung an verschiedenen Kathodenmetallen ohne Einfluß auf die Diffusionsstromstärke, während *Tomashow*¹⁸ an Zellen



im Gegensatz zu *Tödt*⁸ feststellt, daß der Diffusionsstrom stark von dem Kathodenmaterial abhängig ist und daß die Abnahme der Diffusions-

¹⁶ *E. Herzog*, Diss. Univ. Lille (1932); *Korr. Metallsch.* **8**, 288 (1932).

¹⁷ *H. Grubitsch*, *Mh. Chem.* **83**, 549 (1952).

¹⁸ *N. D. Tomashow*, *C. r. acad. sci. USSR.* **52**, 601 (1946); *Chem. Abstr.* **41**, 2340 (1947).

stromdichte mit der Zunahme der Überspannung der Sauerstoff-Ionisierung an der Kathode parallel geht. Weiter hat *Tomashow*¹⁹ den Kathodenprozeß an einer Eisenelektrode durch Aufnahme von Stromspannungskurven in 0,5 n NaCl, 0,01 n Na₂CO₃, 0,01 n NaHCO₃ mit einem pH-Wert von etwa 9 untersucht, und fand, daß bei Sauerstoffdepolarisation bis zu einer Stromdichte von 1 mA/cm² die *Ionisierung* des Sauerstoffs, ober 1 mA/cm² die Diffusion des Sauerstoffs geschwindigkeitsbestimmend seien. Diese Feststellungen stehen mit den allgemeinen Erfahrungen, siehe z. B.^{10, 11}, in Widerspruch. Bei niedrigohmigen Zellen ist die Depolarisationsstromstärke sehr stark von der Elektrolytbewegung abhängig; die Elektrodenreaktion ist daher ein diffusionskontrollierter Vorgang²⁰. Hierher gehört auch die Feststellung, daß in Zellen mit Platin-Kathoden, durch deren Elektrolyt andauernd ein gereinigter Luftstrom durchgeleitet wurde, ein stundenlang andauernder Abfall der Stromstärke feststellbar ist, der auf eine Aktivitätsverminderung der Platin-Kathode zurückzuführen sein dürfte²¹.

Von Wichtigkeit ist die Feststellung, daß die Stromlieferung von *Evans*-Zellen sehr stark von dem Zustand der *Oberflächenbearbeitung* (Oberflächenaktivität) der Elektroden abhängt: Der Depolarisationsstrom wird durch eine *gefeilte Kathode erniedrigt*, durch eine *gefeilte Anode erhöht*¹ (1952), wenn man diese Werte mit jenen vergleicht, die mit *geschliffenen* Kathoden bzw. Anoden erhalten wurden.

Ad 5: Größe der Kathodenfläche.

*Herzog*¹⁶ sowie *Tödt*⁸ stellten fest, daß sich die Stromstärke proportional der Kathodenfläche verhält. *Marković*²² kommt zu dem Schluß, daß für den Depolarisationsvorgang nur ein Teil der Platinfläche verfügbar ist, so daß die Stromstärke proportional ($F - a$) ansteigt, wobei F die Fläche der Kathode, a eine Konstante bedeuten.

Ad 6: Konzentration des Depolarisators.

Über den Konzentrationseinfluß bei der Sauerstoffdepolarisation liegen ausgedehnte Untersuchungen von *Tödt* vor²³, welcher zwischen 3 γ/l und 10 mg/l O₂ eine nahezu lineare Abhängigkeit des Diffusionsstromes festzustellen glaubt. Im Gegensatz hierzu findet *Haase*²⁴ keine lineare Beziehung zwischen Depolarisationsstrom und Sauerstoffgehalt

¹⁹ *N. D. Tomashow*, C. r. acad. sci. USSR. **32**, 203 (1941); Chem. Abstr. **37**, 835 (1943).

²⁰ *H. Grubitsch*, Z. Metallkunde (1955), im Erscheinen.

²¹ *H. Grubitsch*, Werkst. Korr. **2**, 85 (1951).

²² *T. Marković*, Werkst. Korr. **5**, 121 (1954).

²³ *F. Tödt*, Z. Elektrochem. **54**, 485 (1950).

²⁴ *L. W. Haase*, Werkst. Korr. **1**, 129 (1950).

und auch *Freier, Tödt und Wickert*²⁵ geben bei der Beschreibung ihres selbstschreibenden Sauerstoff-Meßgerätes, das auf dem Prinzip der Messung des Sauerstoff-Depolarisationsstromes in einer Durchflußzelle beruht, eine gekrümmte Eichkurve an. Die Sauerstoffbestimmungsmethode von *Tödt* ist nach *Werner*²⁶ nicht zuverlässig; eine Feststellung, über die man sich nicht wundern wird, wenn man die vielen Beeinflussungsmöglichkeiten des Depolarisationsstromes berücksichtigt. Schließlich kann nach *Haase*²⁷ die Konzentration von *atomarem* Sauerstoff in einem Elektrolyten mittels der Kombination Cu/Pt gemessen werden.

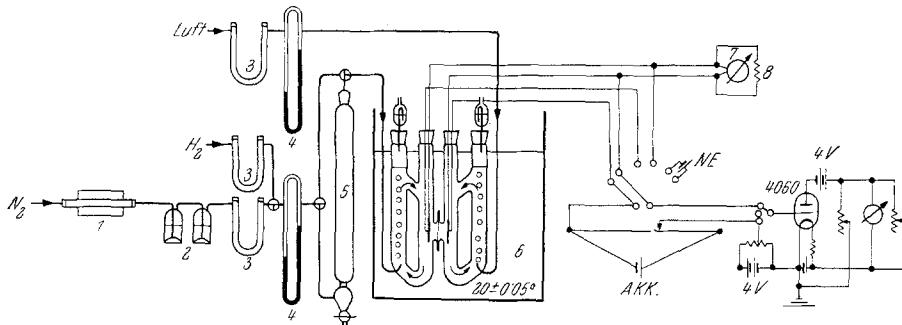


Abb. 1. Apparatusschema.

Auf Grund der in den Punkten 1 bis 6 zusammengestellten Ergebnisse verschiedener Autoren kann man das Verhalten einer Belüftungszelle in verschiedenen Elektrolyten *nicht* durch die *Ficksche Diffusionsformel* beschreiben. Dieselbe ist offenbar nur dann anwendbar, wenn sich unter sonst konstanten Bedingungen (Elektrolyt, Widerstand, Elektrodenmaterial) die Variablen der Gl. (3) ändern. Der experimentell erfaßbare Diffusionsstrom ist je nach Widerstand, pH- und Elektrolytzusammensetzung wesentlich kleiner als der theoretische Wert aus der *Fickschen Diffusionsformel*, der praktisch kaum erreicht wird.

Zur weiteren Aufklärung des Verhaltens von Diffusionszellen wurde der Einfluß von *gefeilten* bzw. *geschliffenen* Elektrodenoberflächen auf Diffusionszellen untersucht. Abb. 1 zeigt schematisch die verwendete Apparatur.

Die Zelle bestand aus einem Anoden- und einem Kathodenraum, die durch eine Cellophanhaut voneinander getrennt waren. Gereinigter Stickstoff (Eisenspäne 800° (1), 2 Waschflaschen mit alkal. Pyrogallollösung (2), 1 U-Rohr mit A-Kohle und Natronkalk (3), Kupferturm^{28, 29} (5)) bzw. ge-

²⁵ R. Freier, F. Tödt und K. Wickert, Chem. Ing. Techn. 1951, 325.

²⁶ M. Werner, Werkst. Kor. 3, 347 (1952).

²⁷ L. W. Haase, Arch. Metallk. 3, 96 (1949); 1, 259 (1947).

²⁸ F. R. Mayer und G. Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

²⁹ R. Fricke und J. Kubach, Z. Elektrochem. 53, 76 (1949).

reinigte Luft wurden mit einer Geschwindigkeit von 11 sec^{-1} (4) durch die Zellen geleitet und wälzten den Elektrolyten (je 300 ml Flüssigkeit) mit einer Geschwindigkeit von 3 cm sec^{-1} um. Die Zellentemperatur wurde in einem Wasserthermostaten (6) auf $20 \pm 0,05^\circ$ konstant gehalten.

Die Potentialmessung erfolgte mittels Ag/AgCl-Elektroden³⁰ in einer Poggendorfschen Kompensationsschaltung, wobei als Nullinstrument ein Röhrenvoltmeter (Philips 4060) verwendet wurde. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 1 \text{ mV}$. Die beiden Elektroden stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit in dem belüfteten und sauerstofffreien Elektrolyten (0,1 n NaCl) überein³¹. Sämtliche in den Abb. 4, 5, 6 angegebenen Potentiale beziehen sich auf die Elektrode Ag/0,1 n NaCl, die gegen die n-Wasserstoffelektrode das Potential + 0,288 V besitzt.

Die Strommessung ($\mp 2\%$) erfolgte mittels eines Spiegelgalvanometers (7) (Kipp A 50 Kc), das mit $0,5 \Omega$ (8) geshuntet war. Der äußere Widerstand der Zelle betrug daher $0,5 \Omega$. Der innere Widerstand der Zelle wurde mittels einer Wechselstrombrücke gemessen. Die Strommenge wurde durch graphische Integration der Stromstärke-Zeitkurve mit einer Genauigkeit von $\mp 3\%$ bestimmt. Die Elektrodenoberfläche betrug je $10 \pm 0,2 \text{ cm}^2$; die Versuchsdauer betrug 10 Stdn.

Die Elektroden wurden entweder auf 6/0 geschliffen (schwedisches Baskarp-Schmirgelpapier) oder grob gefeilt (30 Feilstriche/cm) und vor dem Versuch 12 bis 16 Stdn. im Exsikkator ruhen gelassen³². Nach den Versuchen wurde der Gewichtsverlust der Elektroden bestimmt ($\pm 0,2 \text{ mg}$), nachdem dieselben mit einem Gemisch von 20% MgO + 80% SiO₂ (10000-Maschen-Sieb)³³ gereinigt wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche (es wurden je 2 bis 3 Parallelversuche durchgeführt) war im allgemeinen zufriedenstellend und betrug $\mp 5\%$.

A. Einfluß des äußeren Widerstandes.

Gefeilte Armco-Eisen-Elektroden wurden in einer Kette



untersucht; Tabelle 1 und Abb. 2 geben die Versuchsergebnisse wieder. Der Elektrolyt NaCl + Na-Aacetat wurde gewählt, um den Einfluß einer pH-Änderung während des Versuches durch Pufferwirkung möglichst auszuschließen.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, fällt, in Übereinstimmung mit Wickert und Wiehr¹, der Diffusionsstrom mit Einschalten eines äußeren Widerstandes beträchtlich ab. Aus der Übereinstimmung der Werte der Kolonnen VI und VII sowie VIII und IX folgt, daß die Zelle *dem Ohmschen Gesetz gehorcht* und daß durch die Änderung des äußeren Widerstandes *keine größeren Änderungen* in dem inneren Widerstand des Systems aufzutreten scheinen¹. Die Versuche sollen in dieser Richtung fortgesetzt werden.

³⁰ A. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 56, 646 (1934).

³¹ E. Guntelberg, Z. physik. Chem. 123, 199 (1926).

³² H. Grubitsch und H. Väyrynen, Werkst. Kor. 2, 362 (1951).

³³ K. Wickert, Arch. Metallk. 1, 251 (1947).

Tabelle 1. Einfluß des äußeren Widerstandes auf eine Zelle.

+ Armco-Eisen gefeilt/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, Luft/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, N₂/Armco-Eisen gefeilt —; $R_i = 85 \Omega$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
R_a Ω	i mA	e_{Fe_L/Ag_L} mV	e_{Fe_N/Ag_N} mV	e_{Fe_L/Fe_N} mV	e_{Ag_L/Ag_N} mV	$i R_i$ mV	$\Delta (IV - III)$ mV	$i (R_a + R_i)$ mV
0	0,635	351	413	0	58	54	62	54
20	0,590	346	415	10	55	50	69	62
40	0,550	345	416	23	55	47	71	69
60	0,500	344	420	31	45	43	76	73
80	0,475	340	420	37	43	40	80	77
100	0,430	333	424	42	41	37	91	80
200	0,335	332	430	66	31	28	98	95
300	0,275	329	436	80	27	23	107	105
400	0,230	328	438	93	18	20	110	112
500	0,195	326	441	97	14	17	115	115
600	0,170	329	443	102	12	14	114	116
700	0,150	332	445	105	10	13	113	118
800	0,135	331	447	110	8	11	116	119
900	0,125	333	450	112	8	11	117	122
1000	0,110	333	452	115	6	9	119	119

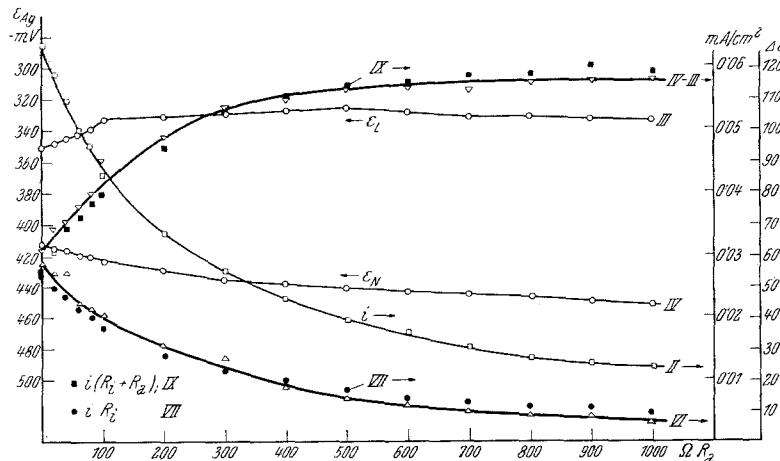


Abb. 2. Einfluß eines äußeren Widerstandes auf die Zelle. + Fe/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, Luft/0,1 n NaCl, 0,05 n NaAc, N₂/Fe-, Elektroden gefeilt, $r_i \sim 85 \Omega$; 20° C.

B. Einfluß des Bearbeitungszustandes der Elektroden.

Weiters wurde der Einfluß des Bearbeitungszustandes der Elektroden auf eine Belüftungszelle

+ Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N₂/Fe

Tabelle 2. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf eine Zelle.
+ Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N₂/Fe —, R_i 100 Ω, 20° C.

Nr.	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X		XI		XII		
	Oberfläche																			nach Versuch					
	Kathode	Anode																		Kathode	Anode				
1	6/0	6/0	11,1	9,9	1,2	1,1	34,4	32,5	90	6,15	7,95	6,35													
2	6/0	6/0	10,0	8,8	1,2	3,0	30,6			6,3	7,5	6,4													
3	6/0	gefeilt	12,2	11,2	1,0	1,2	38,9			6,3	8,2	6,7													
4	6/0	gefeilt	11,0	9,9	1,1	1,0	34,4			6,5	8,2	6,4													
5	gefeilt	6/0	4,9	4,3	0,6	6,9	14,8			6,3	7,7	6,1													
6	gefeilt	6/0	6,7	5,9	0,8	5,6	20,5			6,2	7,7	6,6													
9	gefeilt	gefeilt	6,4	5,6	0,8	5,2	19,4			6,9	7,7	6,0													
10	gefeilt	gefeilt	6,4	5,5	0,9	6,9	19,1			6,2	7,4	5,8													

* Mittel aus 4 Versuchen.

untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 3 zusammengefaßt, wobei die Stromstärkekurven infolge größerer Streuungen nur schematisch wiedergegeben werden. Trotz dieser Streuungen waren die Coulombwerte der Parallelproben auf $\pm 5\%$ übereinstimmend.

Ferner wurden einige orientierende Versuche über den Einfluß der Oberflächenbearbeitung auf Zellen

+ Pt/0,1 n NaCl,
Luft/0,1 n NaCl, N₂/Fe,

+ Pt/0,1 n NaCl,
Luft/0,1 n NaCl, Luft/Fe durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 und den Abb. 4, 5 niedergelegt sind.

Faßt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen, so folgt:

1. Die *gefeilten Eisenkathoden* sind gegenüber den *geschliffenen Eisenkathoden* deutlich unedler und die anfängliche Potentialdifferenz von etwa 40 mV *erhöhte* sich im Verlaufe der 10stündigen Versuche auf 90 mV. Bei den *gefeilten Eisenanoden* war das Anfangspotential um etwa 60 mV unedler als die *geschliffenen Eisenanoden*. Im Verlauf der

Versuche traten starke Potentialstreuungen (∓ 20 mV) auf. Falls überhaupt eine reale anodische Verunedelung des Potentials besteht, so beträgt diese etwa 20 bis 25 mV.

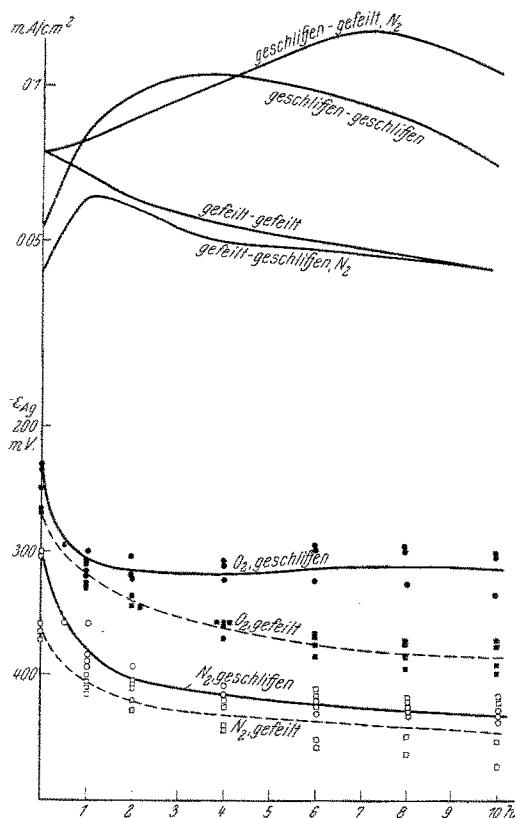


Abb. 3. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodoberfläche auf eine Zelle. + Fe/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe , $r_i \sim 100$ Ohm, 20° C (Tabelle 2).

2. Die geflossenen Coulombmengen gehen symbat, aber nicht streng proportional den gemessenen Potentialdifferenzen:

größte Pot. Diff. geschliffene Kathode—gefeilte Anode 36,6 Cb,
 ↓
 geschliffene Kathode—geschliffene Anode 32,5 Cb,
 gefeilte Kathode—gefeilte Anode 20,5 Cb,
 kleinste Pot. Diff. gefeilte Kathode—geschliffene Anode 17,7 Cb.

3. Der Gewichtsverlust der Anoden ist bei den gefeilten Kathoden wesentlich kleiner als der Gewichtsverlust bei den 6/0 geschliffenen Kathoden, obwohl man annehmen kann, daß die absolute geometrische Oberfläche

Tabelle 3. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche.
+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N₂/Fe⁺⁺, R_i~95 Ω, 20° C.

Nr.	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X		XI	
	Oberfläche				Gewichtsverlust				Differenz				Coulombs				\bar{i} pA/cm ²				pH	
	Kathode Pt	Anode Fe	wegen Anode	berechn. Cb × 0,289	mg	mg	mg	mg	III-IV	mg	mg	10 Std.n)	Mittel	59,2	165	6,4	8,4	8,6	6,5	6,5	6,5	
20	6/0	6/0	18,1	16,1	2	1,5	55,7	62,7					6,4	8,4	6,5							
21	6/0	6/0	19,6	18,1	1,5	0,7	57,6	57,6					6,2	8,6	6,5							
22	poliert	gefeilt	17,3	16,6	1,0	1,0	50,0	50,0					6,3	7,8	5,1							
23	poliert	gefeilt	15,5	14,5									6,4	8,3	5,1							
	+ Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, Luft/Fe ⁺⁺ , R _i ~100 Ω, 20° C.																					
14	6/0	6/0	25,2	14,0	11,2	48,4	48,4	48,3					6,3	8,0	6,7							
15	6/0	6/0	24,5	13,9	10,6	48,3	48,3	48,3					6,4	8,6	5,9							
16	6/0	6/0	25,0	12,8	12,4	44,4	44,4	44,4					6,2	7,8	5,5							
17	6/0	poliert	21,0	12,6	12,4	43,7	43,7	43,7					6,2	8,2	5,7							
18	poliert	poliert	21,0	12,0	9,0	41,6	41,6	41,6					6,1	8,2	5,7							
19	poliert	poliert	21,0	11,4	9,6	39,4	39,4	39,4					6,1	8,0	5,5							

sich kaum ändern wird³⁴. Bei den gefilten Kathoden ist der kathodische Gewichtsverlust etwa gleich groß wie der anodische Gewichtsverlust. Letzterer ist von dem Bearbeitungszustand der Anoden unabhängig. Nimmt man an, daß der Gewichtsverlust an der Kathode ebenfalls durch Sauerstoffdepolarisation erfolgt ist, so kann man die Gewichtsverluste in Coulomb umrechnen (Tab. 4).

Der Mittelwert der Coulombmenge (I + III) aus diesen Bestimmungen beträgt $37,4 \pm 1,9$ Coulomb (die Grenzen als mittlere Abweichung gerechnet).

Daraus ist ersichtlich, daß alle Werte (sofern es erlaubt ist, auf so kleine Zahlenmengen die Gesetze der Statistik anzuwenden) innerhalb der erlaubten zufälligen Abweichungen liegen, also eine „natürliche Bevölkerung“ dar-

³⁴ O. Erbacher, Z. Elektrochem. 53, 67 (1949); 55, 92 (1951).

stellen. Bei dieser Berechnung ist noch nicht berücksichtigt, daß für die Anodenreaktion der „Unterlokalelemente“ auf der Kathode der Zelle eine bestimmte Fläche in Abzug gebracht werden muß.

Rechnet man auf gleiche *effektive* Kathodenflächen um, so muß die Übereinstimmung noch besser werden. Die Rechnung ist allerdings praktisch nicht

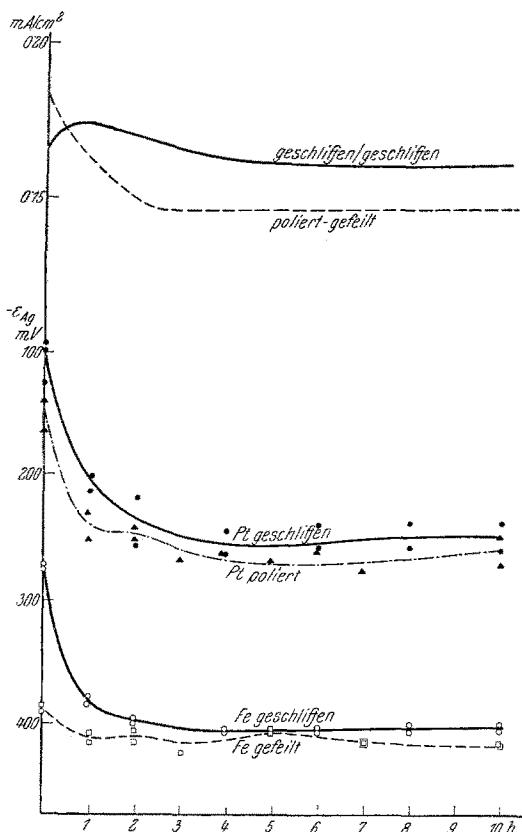


Abb. 4. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf die Zelle. + Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe , $r_i \sim 95$ Ohm, $20^\circ C$ (Tabelle 3).

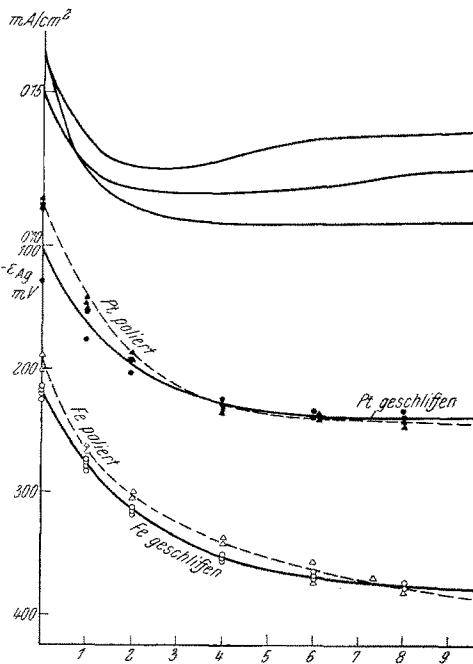


Abb. 5. Einfluß der Bearbeitung der Elektrodenoberfläche auf die Zelle. + Pt/0,1 n NaCl, Luft/0,1 n NaCl, N_2/Fe , $r_i \sim 100$ Ohm, $20^\circ C$ (Tabelle 3).

durchführbar, da man die Größe der Anodenfläche nicht berechnen kann. Aus diesen Überlegungen ist ersichtlich, daß man, entgegen den Anschauungen von *Wickert* und in Übereinstimmung mit *Evans* annehmen darf, daß auch die Korrosion der Kathoden durch gewöhnliche Belüftungselemente erfolgt.

Die konstante Differenz von etwa 1 mg zwischen den gewogenen und den aus den Coulombwerten berechneten Gewichtsverlusten (Tabelle 2, Spalte V) dürfte auf einen Restsauerstoffgehalt des Anolyten ($0,3$ mg O_2) zurückzuführen sein.

4. Die Beobachtung von *Wickert*, daß geschliffene Eisenkathoden passiv werden, konnte unter unseren Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden. Es ist möglich, daß die Ausbildung der Oxydhaut von katalytischen Einflüssen des Schleifmaterials abhängt. Vielleicht wären die stark differierenden Angaben der Dicke der natürlichen Oxydschicht des Eisens durch derartige aktivierende Einflüsse^{35, 32, 36} erklärlieh. Auf die Entstehung amorpher Gemische von Metall und Metalloxyden beim Polieren hat *Lunn* hingewiesen³⁷.

Tabelle 4.

	I	II	III	IV = I + III
	Cb (gemess.)	Gew. Verl. Kath. mg	$\frac{\text{mgFe}}{0,289} = \text{äquiv.}$ Coulombs	Cb
1	34,4	1,1	3,2	37,6
2	30,6	3,0	8,7	39,3
3	38,9	1,2	3,5	42,4
4	34,4	1,0	2,9	37,3
5	14,8	6,9	18,8	33,6
6	20,5	5,6	16,2	36,7
9	19,4	5,2	15,0	34,4
10	19,1	6,9	18,8	37,9

5. In Stickstoff-Sauerstoff-Zellen mit Platin als Kathode tritt unter sonst gleichen Bedingungen eine wesentlich höhere Stromdichte (134 A/cm^2) auf als an Eisenelektroden (90 A/cm^2). Damit ist neuerlich der Einfluß des Kathodenmaterials auf den Depolarisationsvorgang festgestellt²².

³⁵ R. Schenck und H. Wesselbock, Z. anorg. Chem. 184, 39 (1929/30).

³⁶ H. Grubitsch, Finska Kemistsamf. Medd. 1951, Nr. 1—2.

³⁷ B. Lunn, Z. Metallkunde 45, 92 (1954).