

# KATHODISCHE UNTERSUCHUNG DER BLEIELEKTRODE IN ALUMINIUMIONHALTIGER LÖSUNG

Von

I. LIPOVETZ und N. LOHONYAI

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 8. Februar 1969)

Vorgelegt von Dozent Dr. J. NAGY

Im Laufe unserer Arbeit wurden die Verhältnisse an der Oberfläche des katodisch polarisierten Bleis in wässrigen Lösungen untersucht, die Alkalimetallionen bzw. Aluminiumionen enthielten.

An der Oberfläche des kathodisch polarisierten Bleis sind mit der Wasserstoffentwicklung parallel eigenartige korrosive Erscheinungen zu beobachten. Bei starkem negativem Potential wird die Oberfläche des Bleis rau und mürbe. An der Elektrode entsteht ein pulveriger Überzug.

Die kathodische Zerstäubung des Bleis wird in der Literatur in zwei verschiedenen Weisen erklärt. Nach SALZBERG [1, 2] und anderen [3] entsteht in dem stark negativen Potentialbereich parallel zur Wasserstoffentwicklung auch Bleihydrid. Die Korrosion des Bleis und die Zerstäubung der Bleioberfläche werden durch die Ausscheidung des Bleihydrids erklärt. Ferner wird angenommen, daß das Bleihydrid an der Oberfläche der Elektrode auch chemisch zerfällt. Es ist jedoch zu bemerken, daß eine zweifellosere Nachweis der Existenz des Bleihydrids noch fehlt.

Die andere — nach unserer Meinung richtigere — Erklärung stammt von KABANOW und Mitarbeitern [4—7]. Demgemäß entwickelt sich an der Oberfläche der Bleielektrode nicht nur Wasserstoff, sondern es scheiden auch Alkalimetallionen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ) ab. So entsteht an der Oberfläche des Bleis eine Alkalimetall-Legierung bzw. die entsprechende Metallverbindung. Wegen der Legierungsbildung sind die Alkalimetalle fähig, bereits bei einem um etwa 1 Volt positiveren Potential als ihr Normalpotential auszuscheiden.

Wenn die Bleielektrode in einem positiveren Bereich als dem Potential der Legierungsbildung untersucht wird, also während noch die Oberfläche des Bleis klar ist, ändert sich die Wasserstoffüberspannung nach dem Tafelschen Zusammenhang mit dem Potential. Wird die Bleielektrode bis zum Potential der Legierungsbildung polarisiert, d. h. ist ihre Oberfläche schon durch die mit dem Alkalimetall gebildete Legierung bedeckt, so beginnt die Verstäubung der Oberfläche. An einer solchen Elektrode ist auch die Überspannung des Wasserstoffs größer als an einer blanken Bleioberfläche, und verändert sich auch in der Zeit [7].

Obwohl durch die Theorie der Legierungsbildung eine ganze Reihe der Erscheinungen erklärt werden können, hält SALZBERG [2] doch bei dem Bleihydrid-Mechanismus fest, weil die kathodische Korrosion der Bleielektrode angeblich auch in saurer Lösung (also ohne Alkalimetalle) auftreten soll. Von anderen wurde jedoch in saurer Lösung keine derartige Korrosion beobachtet [8].

Unsere Versuche wurden durchgeführt, um festzustellen, ob sich außer den Alkalimetallen (Li, Na, K) auch Aluminium auf der Bleikathode ausscheidet, und wie das sich ausscheidende Metall die Korrosion des Bleis beeinflusst.

Wird das Potential des Bleis (in bezug auf die normale Kalomel-Elektrode) auf  $-1,7$  V erhöht, reduziert sich die oberflächliche Oxidschicht vollkommen, und die Elektrode wird gut reproduzierbar. An einer solchen Bleielektrode fallen die bei zunehmender und abnehmender Spannung aufgenommenen Polarisationskurven zusammen, weil die Intensität des durchfließenden Stromes nur vom Potential abhängig ist.

Bei unseren Versuchen wurden Bleielektroden mit kleiner Oberfläche ( $0,7$  mm<sup>2</sup>) angewandt. Die Bleielektrode wurde mit einem Polarographen Typ OH-102 der Firma Radelkis in Dreielektrodenschaltung (gegen Platinelektrode schaltend, gegen normal Kalomelreferenzelektrode messend) polarisiert. Um das anodische Inlösunggehen des Bleis zu vermeiden, wurde das Ausgangspotential auf  $-0,8$  V eingestellt.

Mit der Zunahme des kathodischen Potentials nimmt die Intensität des Stromes infolge der Wasserstoffausscheidung zuerst langsam, dann über  $-1,5$  V schnell zu.

In Abb. 1 sind die in 1moliger KCl-Lösung zwischen  $-0,8$  und  $-1,7$  V aufgenommenen Polarisationskurven zu sehen.

Kurve 1 wurde in einer aluminiumfreien KCl-Lösung aufgenommen. Die bei zunehmender Aluminiumzugabe ( $0,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  und  $1,5 \cdot 10^3$  Mol Al<sup>3+</sup>/Liter) aufgenommenen Kurven (2, 3 und 4) fallen bis zu  $-1,2$  V mit den in aluminiumfreier Lösung erhaltenen Kurven zusammen, bei einem Potential über  $-1,2$  V verursacht jedoch die Zunahme des Aluminiumgehalts eine Stromzunahme. In der Abbildung wurde die Stromzunahme, die der Aluminiumausscheidung zugeschrieben werden kann, dargestellt, die die Differenz der in den aluminiumhaltigen und in den aluminiumfreien Lösungen gemessenen Stromintensitäten darstellt (Kurven 2', 3' und 4').

Über die Vorgänge, die sich an der Oberfläche der Elektrode abspielen, gibt die Messung der bei der Ein- und Ausschaltung des Stromes auftretenden Potentialänderungen Aufschluß. Bei den Messungen diente eine Anodenbatterie als Stromquelle, die über einen Widerstand von genügender Größe an die untersuchte Elektrode angeschlossen war. Die Intensität des die Lösung durchfließenden Stromes wurde durch Änderung des in Reihe geschalteten Widerstandes so eingestellt, daß während der Messung die Stromintensität unabhängig von der Polarisation der Elektrode praktisch stabil war.

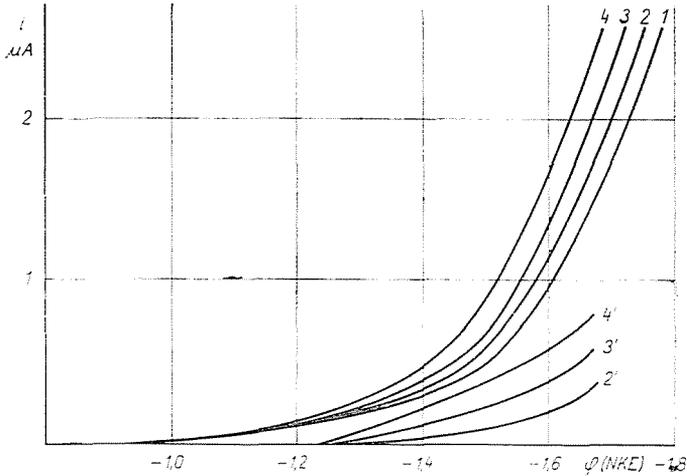


Abb. 1. Zwischen  $-0,8$  und  $-1,7$  V aufgenommene Polarisationskurven

Die Spannung der untersuchten Elektrode wurde mit einer Normalkalomelektrode gegeneinander geschaltet praktisch stromlos gemessen. Als Meßgerät diente ein Oszilloskop Typ 1538-EMG mit einem Gleichstromvorverstärker, an dem die zeitliche Veränderung des Potentials zu beobachten bzw. zu photographieren war. Das Schema des Meßgerätes ist in Abb. 2 zu sehen.

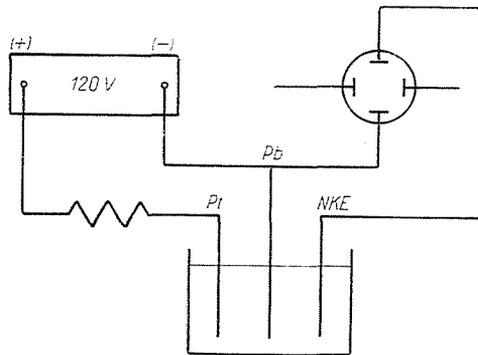


Abb. 2. Schema des Meßgerätes

In einer mit  $N_2$  gespülten 1moligen Kaliumchloridlösung bildet sich an der Bleielektrode in stromfreiem Zustand ein Potential zwischen  $-0,6$  und  $-0,7$  V (nachdem die Bleioberfläche durch kathodische Polarisation oxidfrei gemacht wurde). Bei Einschaltung des Stromes (Abb. 3) erreicht die Spannung in einigen Zehntelsekunden das von der Stromintensität abhängige stationäre Potential. (Im Laufe der Zunahme der Spannung erscheint manchmal um

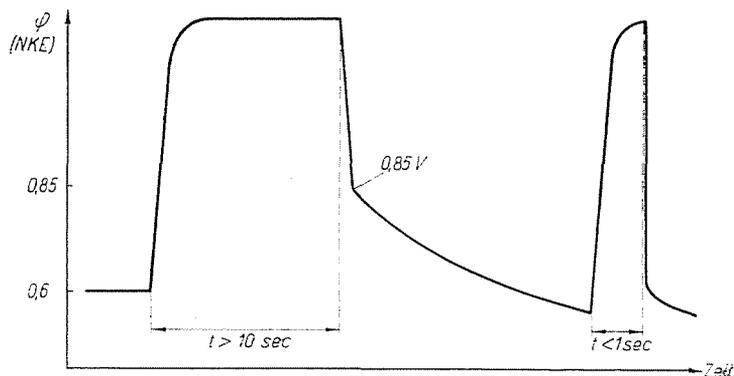


Abb. 3. Einstellung des stationären Potentials in alkalimetallionhaltiger Sauerstofffreier Lösung

—1,2 V eine kleine Stufe, die sich den an der Oberfläche adsorbierten Kaliumionen zuschreiben läßt.) Bei Ausschaltung des Stromes fällt das Potential der Elektrode in einigen Zehntelsekunden auf  $-0,85 \text{ V}$  ab, die Elektrode nimmt jedoch das stationäre ( $-0,6 \text{ V}$ ) Potential nur nach 4–5 Minuten an. Das ist dem ausgeschiedenen Kalium zuzuschreiben, das bis zu seiner Zersetzung das Potential in negativer Richtung verschiebt. Wird der Strom nur für einige

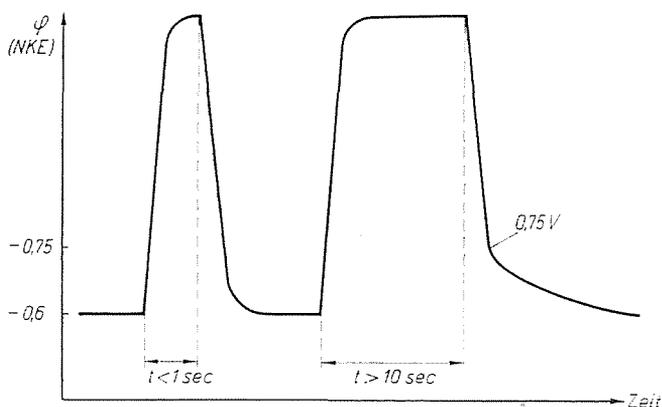


Abb. 4. Einstellung des stationären Potentials in aluminiumhaltiger sauerstofffreier Lösung

Zehntelsekunden eingeschaltet (wo praktisch keine Kaliumausscheidung vorkommt), nimmt bei Stromausschaltung das Potential des Bleis sogleich das stationäre ( $-0,6 \text{ V}$ ) Potential an.

Dieser Versuch wurde auch in 1 n Aluminiumchloridlösung durchgeführt. Das in stromfreiem Zustand entstehende  $-0,6 \text{ V}$  stationäre Potential nimmt bei der Stromschaltung sprunghaft zu, und fällt — wenn die Polari-

sation nur kurze Zeit (einige Zehntelsek.) dauert, in der gleichen kurzen Zeit (etwa 0,2 sec) auf das stationäre Potential zurück. Wird hingegen die Polarisation längere Zeit (einige Sekunden oder darüber) durchgeführt, dann fällt die Spannung bei Ausschaltung des Stromes auf  $-0,75$  V ab und erreicht nur langsam (in 2–10 Sekunden) das stationäre Potential (Abb. 4), was aber schneller ist als bei einer in kaliumhaltiger Lösung polarisierten Elektrode. Dies beweist die Aluminiumausscheidung. Das Inlösengehen des Aluminiums vollzieht sich bei niedrigerem Potential und mit etwas größerer Geschwindigkeit als das des Kaliums.

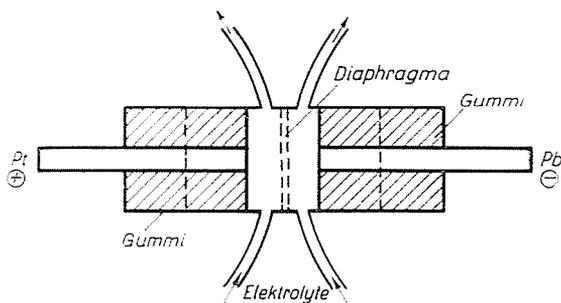


Abb. 5. Durch ein Diaphragma geteilte Strömungselektrolysezelle

In dem in Abb. 5 gezeigten, durch ein Diaphragma geteilten Elektrolysegefäß wurde, um die Rolle des ausgeschiedenen Metalles in der Korrosion zu untersuchen, eine Bleikathode von  $50 \text{ mm}^2$  Oberfläche gegen eine Platinelektrode bei  $0,1 \text{ A/cm}^2$  Stromdichte elektrolysiert. In 1 moliger Kaliumchloridlösung entstand an der Bleikathode eine glänzende Alkalimetall-Bleilegierung, die in Wasser unter Kaliumhydroxidbildung zerfällt. Das Vorhandensein der Bleikaliumlegierung wird dadurch bewiesen, daß die ausgespülte und gereinigte Bleielektrode das Phenolphthaleinpapier rot färbt.

Abbildung 6 zeigt das mikroskopische Bild einer in Kaliumchloridlösung kathodisch polarisierten Bleielektrode (ursprünglich geschliffen). Auf der Aufnahme erscheinen ätzungsartig die Kristallitgrenzen der Bleielektrode, was als eine Folge der Korrosion beim Zerfall der entstehenden Legierung anzusehen ist.

Wird die Elektrolyse in Aluminiumchloridlösung durchgeführt, entsteht an der Oberfläche der Bleikathode ein dunkler Belag, die Bleioberfläche weist jedoch unter dem Mikroskop kaum eine Änderung auf.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die Bleielektrode in elektrochemischer Hinsicht in aluminiumhaltiger Lösung den alkalimetallhaltigen Lösungen ähnlich verhält. Was die Korrosion anbelangt, ist aber die Ausscheidung von Aluminium schon wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit in

Blei ungefährlich, ja das Aluminium trägt sogar unter gewissen Umständen zum Schutz des Bleis bei. Dabei spielt wahrscheinlich auch der Umstand eine Rolle, daß durch das auf der Oberfläche erscheinende Aluminium auch die

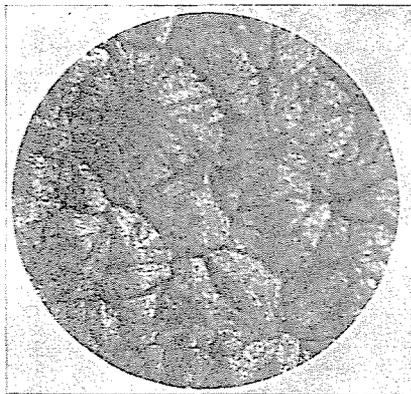


Abb. 6. Mikroskopisches Bild einer in Kaliumchlorid elektrolysierten Bleielektrode

Rekristallisationsvorgänge des Bleis verlangsamt werden, wobei, andererseits, die Schutzwirkung des sich bildenden Aluminiumhydroxidbelags auch zur Geltung kommt.

\*

Unser besonderer Dank gilt dem Herrn Prof. Dr. József Nagy für die freundliche Gewährleistung der Versuchsbedingungen sowie dem Hauptwerkführer Mihály Tóth und den selbständigen Laborantinnen Frau Paulik und Frau Ladinek für ihre sorgame Hilfe bei der Ausführung der Messungen und der Aufnahmen.

### Zusammenfassung

Die Versuche der Verfasser über die Korrosion der kathodisch polarisierten Bleielektrode beweisen die kathodische Ausscheidung der Alkalimetalle und des Aluminiums, was in Übereinstimmung mit der Theorie von Kabanow steht, und die Ansichten von Salzberg widerlegt. Die Ausscheidung des Aluminiums verursacht, im Gegensatz zu der Bildung von Alkalimetall-Legierungen, keine oder nur unbedeutende Korrosionsbeschädigungen an der Oberfläche des Bleis.

### Literatur

1. SALZBERG, H. W.: J. Electrochem. Soc. **100**, 146 (1953)
2. GASTWIRT, L. W.—SALTZBERG, H. W.: J. Electrochem. Soc. **104**, 701 (1957)
3. LANGE, E.—OHSE, R.: Naturwissenschaften **45**, 437 (1958)
4. KABANOW, B. N.—SAK, A. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **72**, 531 (1950)
5. KABANOV, B. N.—LAJKIS, D. I.—KISELEWA, I. G.—ASTAHOW, I. I.—ALEKSANDROWA, D. P.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **144**, 1085 (1962)

6. KISELEWA, I. G.—TOMASCHOWA, N. N.—KABANOW, B. N.: Shur. Fis. Chim. **38**, 1493 (1964)
7. ALEKSANDROWA, D. I.—KISELEWA, I. G.—KABANOW, B. N.: Shur. Fis. Chim. **38**, 1493 (1964)
8. ANGERSTEIN, H.: Bull. Acad. Polon. Sci. **3**, 447 (1955)
9. GWYER, A. G. C.: Z. anorg. Chem. **57**, 148 (1908)

Iván LIPOVETZ  
Nándor LOHONYAI } Budapest XI. Gellért tér 4, Ungarn