

UNTERSUCHUNG DES POTENTIALS POLARISierter ANODEN

Von

L. RÉDEY

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 28. Januar 1960)

I. Einleitung

Das Studium der in Elektrolysezellen zustandekommenden Polarisationsverhältnisse ist sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Gesichtspunkt aus interessant und wichtig. Ebendeshalb befassen sich seit vielen Jahren zahlreiche Forscher mit der Untersuchung des Polarisationspotentials, und zur Messung dieser Potentiale wurden mehrere Methoden ausgearbeitet.

Die Verfahren können um zwei Hauptprinzipien gruppiert werden.

Das eine besteht darin, daß man den zeitlichen Verlauf jener Veränderungen der Stromstärke oder des Potentials untersucht, die als Folge der die Zelle treffenden elektrischen Impulse auf der fraglichen Elektrode zustande kommen. Dieses Verfahren nennt man die *nicht stationäre Methode*: sie gibt Aufschluß nicht nur über die langsamsten, die Polarisation determinierenden Prozesse, sondern auch über den Ablauf der schnelleren Teilprozesse.

Das zweite Prinzip läßt die Teilprozesse und ihren zeitlichen Verlauf unberücksichtigt, man beschränkt sich vielmehr lediglich auf die Messung der globalen Polarisation, die somit den stationären Zustand der Zelle ausdrückt, woher auch die Bezeichnung *stationäre Methode* stammt. Zum besseren Verständnis vorliegender Arbeit muß diese letztere Methode etwas eingehender behandelt werden. Derartige Messungen können wieder auf zwei voneinander prinzipiell abweichenden Wegen, nämlich *direkt* und *indirekt* durchgeführt werden.

Im ersteren Falle wird die Potentialdifferenz, die zwischen der zu untersuchenden und der in den Elektrolyten getauchten dritten, sogenannten Bezugs elektrode auftritt, unmittelbar unter Spannung gemessen. Ein Fehler dieser Methode besteht darin, daß bei ihrer Anwendung bis zu einem gewissen Grade auch der im Elektrolyten selbst zustandekommende Spannungsabfall mitgemessen wird. Zur möglichst weitgehenden Ausschaltung dieses Fehlers wurden mehrere Kunstgriffe vorgeschlagen. So wird z. B. die Bezugs elektrode mit Hilfe einer Sonde mit lang ausgezogenem Ende, einer sogenannten *Lugginschen* Kapillare an den Elektrolyten angeschlossen. Die Öffnung der Sonde wird der zu untersuchenden Elektrode möglichs nahe angebracht, wodurch zwar eine Verminderung des aus dem ohmschen Spannungsabfall resultierenden Fehlers erreicht, jedoch jene Schwierigkeit in Kauf genommen wird, daß die Gegenwart der Sonde — besonders bei höheren Stromdichten — die ursprüngliche Verteilung der Stromlinien und damit auch die Polarisationsverhältnisse stört. Die Methode kann auch so abgeändert werden, daß man die *Lugginsche* Kapillare auf verschiedene, genau bekannte Entfernungen von der Elektrode einstellt und die so gemessenen Potentialwerte auf die Entfernung Null extrapoliert [1]. Für die Form der Endung der Kapillare und ihre Position brachte PIONTELLI [2] mehrere Variationen in Vorschlag und untersuchte die dabei zustandekommenden Stromlinienverhältnisse auch im Modellversuch. Über seine Experimente bzw. über die auf Grund ihrer Ergebnisse gezogenen Schlußfolgerungen berichtete er in mehreren Publikationen. Jede der Variationen ist jedoch mit dem Fehler behaftet, daß der tatsächliche Potentialwert durch den ohmschen Spannungsabfall in jedem Falle mehr oder minder, manchmal auch in nicht kontrollierbarer Weise verändert wird, so daß ebendeshalb nicht dieser tatsächliche Potentialwert, sondern nur ein von diesem um die Größe der sogenannten Pseudo-Widerstandspolarisation abweichendes, d. h. ein Potential gemessen wird, das auch jenen Potentialabfall enthält, den der polarisierende Strom zwischen dem Ende der Kapillare und der zu untersuchenden Elektrode zustande bringt. Besonders verfälscht sind die

Werte in jenen Fällen, in denen die Oberfläche der Elektrode aus irgendeinem Grunde von einer dünnen, jedoch einen großen Widerstand repräsentierenden Schicht bedeckt ist.

Zur Ausschaltung des durch die Pseudo-Widerstandspolarisation verursachten Fehlers wurde die sogenannte *indirekte* oder Kommutator-Methode ausgearbeitet. Bei dieser wird die Potentialdifferenz zwischen der zu untersuchenden und der Bezugs elektrode im Augenblicke nach der Ausschaltung des Polarisationsstromes gemessen. Ist die zwischen der Stromunterbrechung und der Potentialmessung verstrichene Zeit genügend kurz, könnte der gemessene Wert das tatsächliche Polarisationspotential der Elektrode anzeigen. Man verfährt meist so, daß man das Potential zu verschiedenen Zeitpunkten nach Ausschaltung des Stromes mißt und auf Grund der erhaltenen Werte auf den Zeitpunkt $t = 0$ extrapoliert. Abgesehen von der Kompliziertheit der notwendigen Vorrichtung weist diese Methode auch den Fehler auf, daß es in Fällen, in denen eben die zufolge des Stromes zustande kommenden und sich im Augenblicke der Ausschaltung verändernden Potentialverhältnisse untersucht werden sollen, nicht anwendbar ist.

Zu den direkten Verfahren gehört auch die durch DROSSBACH [3] ausgearbeitete Methode, deren Arbeitsprinzip darin besteht, daß der ohmsche Widerstand zwischen den beiden Elektroden der belasteten Zelle bzw. der auf diesen zustande kommende Spannungsabfall auf irgendeine Weise gemessen wird. Subtrahiert man diesen Wert von der Klemmenspannung der Zelle, erhält man die Differenz der durch die Polarisation veränderten Potentialwerte der beiden Elektroden. Wählt man die eine Elektrode so, daß auf dieser bei den gegebenen Versuchsbedingungen nur eine vernachlässigbare Polarisation zustande kommt, kann die Polarisation der anderen Elektrode untersucht werden.

Dem Ziel meiner Arbeit schien, wie aus den nachfolgenden Darlegungen hervorgeht, besonders die auf diesem Prinzip basierende Potentialmessung dienlich zu sein.

Im Vordergrund meiner Untersuchungen stand das anodische Verhalten des Aluminiums. Aluminiumanoden vermögen sich infolge der Einwirkung verschiedener äußerer Faktoren sehr verschiedenartig zu verhalten. Auf ihrer Oberfläche kann sich eine an Stärke dauernd zunehmende Oxydschicht bilden, doch kann sich auf ihr in Lösungen von Halogeniden auch Wasserstoff entwickeln, wie dies auch früher schon von zahlreichen Autoren [4, 5, 6, 7] beobachtet wurde. Besonders diese Erscheinung schien mir interessant zu sein, weshalb ich sie denn auch sowohl experimentell als auch theoretisch eingehender untersuchte. Ihre Erklärung dürfte darin liegen, daß das anodisch geschaltete Aluminium-Metall unter der gemeinsamen Einwirkung des Halogenids und des Stromes aktiviert wird, und daß diese Aktivierung sodann die Entwicklung von Wasserstoff verursacht. (Auf diese Erklärung soll in einem späteren Aufsatz noch näher eingegangen werden). Vorliegende Arbeit setzte sich zum Ziel, die Richtigkeit dieser Annahme auf experimentellem Wege eben durch das Studium der anodischen Polarisationsverhältnisse des Aluminiums zu bekräftigen.

Außer mit Aluminium führte ich Messungen auch mit Silberanoden durch. Silber ist ein Edelmetall mit gut definiertem Potential, sein Elektrodenprozeß ist reversibel, die Polarisationsverhältnisse sind ziemlich gut bekannt, es war also hervorragend geeignet, einesteils das richtige Funktionieren der Meßvorrichtung zu kontrollieren, anderenteils die Beobachtungen mit den beim Aluminium gemachten unmittelbar zu vergleichen.

Bei der Wahl der Versuchsmethodik strebte ich neben Schnelligkeit, Einfachheit und Genauigkeit vor allem danach, das Potential der Anode in

belastetem Zustande messen zu können. Die nicht stationären Methoden kamen *ab ovo* nicht in Frage, das indirekte Verfahren hingegen konnte wegen des eben erwähnten Gesichtspunktes nicht angewandt werden.

Das Potential mit Hilfe der Sonde zu bestimmen aber war, abgesehen von der Umständlichkeit und Ungenauigkeit dieser Methode, auch deshalb möglich, weil in manchen Fällen (so z. B. auf Aluminiumanoden) eine Schutzschicht vorhanden ist. Unter Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte schien mir für meine Zwecke die nach dem DROSSBACHSchen Prinzip arbeitende Meßvorrichtung am besten geeignet zu sein.

II. Experimenteller Teil

Da die Publikationen DROSSBACHS keine genaue Beschreibung der durch ihn verwendeten Vorrichtung enthielten, war ich genötigt, eine neue Apparatur zu konstruieren, wobei ich mich vornehmlich von den Gesichtspunkten der Genauigkeit und einer möglichst einfachen Handhabung leiten ließ.

Das Schaltschema der Vorrichtung zeigt Abb. 1. Aus der Gleichstromquelle (1) kann der Stromkreis über ein Potentiometer (2) mit Strom beliebiger Spannung gespeist werden. Der Stromkreis besteht aus der Elektrolysezelle (5), den Präzisionswiderständen (6,6') und dem Dekadenwiderstand (7), die in Reihe geschaltet sind. Der Gleichstromkreis ist mit entsprechend angeordneten Schaltungselementen so ausgestattet, daß ein Teil desselben eine Wheatstonesche Brücke bildet, die durch einen Tonfrequenzgenerator (9) gespeist wird. Mit Hilfe der Brücke läßt sich der Zellenwiderstand messen, während diese von Gleichstrom durchflossen wird, und zwar indem man die Dekadenwiderstände (7) und den variablen Kondensator (10) so lange verstellt, bis das Nullinstrument (8) ein scharfes Minimum anzeigt. Die Dekadenwiderstände (7) müssen bifilar gewickelt sein. Die Rolle der Kondensatoren (3, 4, 4', 11, 11') besteht darin, daß sie den Gleichstrom nur durch den soeben erwähnten abzweigungsfreien Kreis fließen lassen. Die Kondensatoren (4,4') müssen natürlich identische Werte besitzen, und das Gleiche gilt auch für die Widerstände (6 und 6'). Die Meßvorrichtung wurde so konstruiert, daß sie eine Meßgenauigkeit von 0,1% sichert. Die bifilar gewickelten Dekadenwiderstände ermöglichten dies, an das Nullinstrument aber mußten sehr hohe Anforderungen gestellt werden. Der Stärke des die Brücke speisenden Wechselstromes wurde nämlich durch die Bedingung eine Grenze gesetzt, diese dürfe nicht größer sein, als die geringste Stärke des durch die Zelle fließenden Gleichstromes. Diese Bedingung gestattete es, angesichts der Ausmaße der Apparatur und der minimalen Gleichstromstärken, mit denen bei den Versuchen gearbeitet wurde, mit einer Speisestromspannung von höchstens 50 mV auszukommen. Um dennoch eine genügende Genauigkeit zu erreichen, verwendete ich als Nullinstrument einen elektronischen Verstärker, der die Stromfreiheit der Wheatstoneschen Brücke auch dann mit einer Genauigkeit von 0,1% anzeigte, wenn diese nur mit einer Wechselstromspannung von 5 mV gespeist wurde. Die Frequenz des Stromes wurde zu etwa 1100 Hz gewählt, weil dieser Wert einestheils konstruktiv die optimalen Bedingungen bot, anderenteils deshalb, weil durch solche Wechselströme — wenn man auch die niedrigen Spannungswerte berücksichtigt — auch infolge der Irreversibilität oder der eventuell zustandekommenden Asymmetrie nur vernachlässigbare Polarisierungen verursacht werden. Infolge der hochgradigen Verstärkung ist die Vorrichtung äußeren elektrischen Störungen gegenüber sehr empfindlich, es mußte daher für eine sorgfältige Abschirmung gesorgt werden.

Die Polarisation wird gemessen, indem man im Gleichstromkreis mit Hilfe des Potentiometers (2) die gewünschte Stromstärke einstellt, und dann den Widerstand der Zelle (5) bei einem entsprechenden Wert des Kondensators (10) mit dem Dekadenwiderstand (7) kompensiert. Der innere Widerstand der

Zelle, R_i , kann in diesem Falle am Dekadenwiderstand (7) unmittelbar abgelesen werden. Bezeichnet E_c den Gleichstromspannungsabfall in der Zelle und E_R denjenigen auf den Widerständen (7), dann ergibt die Differenz dieser beiden Werte — da sie gleichzeitig dem ohmschen Spannungsabfall der Zelle entspricht — unmittelbar die polarisierte Potentialdifferenz der beiden Elektroden der vom ohmschen Spannungsabfall freien Zelle (E_p)

$$E_p = E_c - E_R.$$

Die Werte von E_c und E_R ermittelte ich mit Hilfe eines Kompensators, wobei ich ein entsprechend empfindliches Galvanometer benutzte. Anstatt

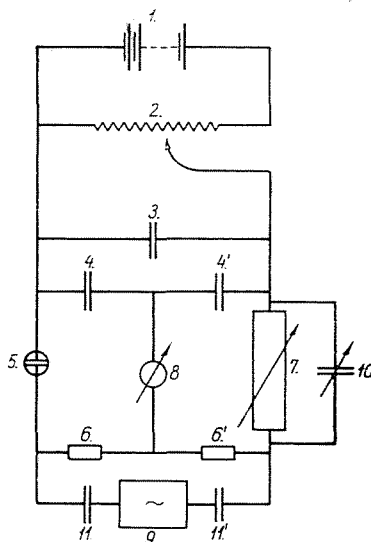


Abb. 1. Schaltschema der Meßvorrichtung

des Kompensators kann man eventuell auch ein p_H -Meßgerät verwenden, mit diesem muß jedoch eine geringere Genauigkeit in Kauf genommen werden.

Die den einzelnen E_p -Werten zugehörigen Stromstärken können also aus dem bei den Widerständen (7) zustandekommenden Potentialabfall auf Grund der Gleichung

$$I = \frac{E_R}{R_i}$$

errechnet werden.

Mit Hilfe einer weiteren Rechnung läßt sich auf Grund der E_p -Werte auch das Potential der untersuchten Anode (ε_A) bestimmen. Vor der eingehenden Besprechung dieser Berechnung soll jedoch zuerst der Aufbau der Zelle beschrieben werden.

Die Elektrolysezelle ist in Abb. 2 dargestellt. Die Anode war in einem 500 ccm-Becherglas in den entsprechenden Elektrolyten getaucht, der während der Messungen dauernd gerührt wurde. Die Kathode war ein Fischersches Platindrahtnetz; sie wurde in eine gleichfalls dauernd gerührte Mischung aus 0,5 molarer Kaliumferrizyanid- und 0,5 molarer Kaliumferrocyanidlösung (1 : 1) getaucht. Kathoden- und Anodenraum waren durch einen Stromschlüssel miteinander verbunden. Die Kathode war also eine Redoxielektrode, deren Elektrolyt durch den Luftsauerstoff nicht verändert wurde und die infolge ihrer die Anodenfläche mehrere hundert Mal übertreffenden Größe durch die zu den Versuchen verwendeten Stromstärken nicht bzw. nur unwesentlich

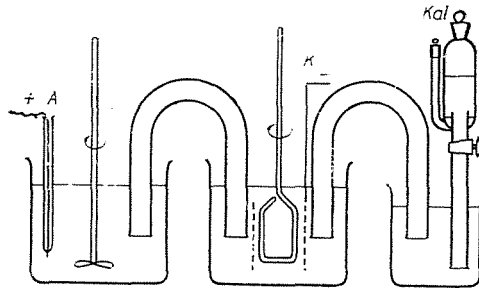


Abb. 2. Schema der Zellenanordnung

A = Anode
K = Kathode
Kal = Kalomelektrode

polarisiert wurde. Es war dies also eine Elektrode, deren Potential ε_K im Laufe des Versuchs konstant blieb. Da die Lösung ziemlich konzentriert und ihre Menge verhältnismäßig groß war, konnte ihre Zusammensetzung auch durch die Kathodenreaktion nicht wesentlich verändert werden. Mit Hilfe der an den Katolyten angeschlossenen Kalomelektrode ließ sich eine aus verschiedenen Gründen eventuell eintretende langsame Änderung des Kathodenpotentials gleichfalls kontrollieren. Der auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogene ε_K -Wert lag um +0,48 V; bei den Berechnungen wurde der jeweilige genaue Wert berücksichtigt. Nimmt man an, daß der ε_K -Wert trotz Einleitung des Gleichstromes konstant bleibt, kann ε_A aus E_p anhand der Formel

$$\varepsilon_A = E_p - \varepsilon_K$$

unmittelbar berechnet werden.

Die Konstanz des ε_K -Wertes bzw. die Vernachlässigbarkeit seiner infolge der Polarisation eintretenden Veränderung untersuchte ich auch experimentell, und zwar indem ich auch an Stelle der Anode eine mit der soeben beschriebenen Kathode gleiche Elektrode einschaltete (wobei natürlich $E_p = 0$ war) und

den infolge des durch die Zelle geleiteten Stromes zustandekommenden E_p -Wert bestimmte. Die Hälfte von E_p ergibt den Wert der Polarisation der Kathode, die selbst bei der in meinen Versuchen verwendeten maximalen Stromstärke nur 0,5 mV betrug.

Über die Genauigkeit der Messung des Anodenpotentials soll noch bemerkt werden, daß die Genauigkeit der Meßvorrichtung nur dann voll ausgenutzt werden konnte, wenn das Potential der Elektrode nicht schwankte und nur langsam vor sich gehende Änderungen zeigte, wie z. B. beim Silber in Silbernitrat-Lösung (gut definiertes System). Der Fehler der Messungen betrug in diesen Fällen höchstens $\pm 0,3$ mV. In anderen Fällen (z. B. beim Al in Kaliumchloridlösung) konnte der Fehler bereits größer ausfallen und bei größeren Stromdichten sogar $+5$ mV erreichen.

Versuche mit Ag- und Al-Anoden

Die Anoden wurden aus den mir zugänglichen reinsten Stoffen, die Lösungen aus analytisch reinen Chemikalien mit destilliertem Wasser hergestellt. Zu den Meßergebnissen möchte ich bemerken, daß das Maß der Polarisation durch die Intensität des Rührens in jedem Falle stark beeinflußt wurde, wie dies z. B. bei der Ag/AgNO₃-Elektrode auf Abb. 4 zu sehen ist. Um möglichst gut vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, war ich bestrebt, die Intensität des Rührens dadurch auf einem konstanten Wert zu halten, daß ich die Drehzahl des Rührers, die Menge der Lösung und die Lage der Elektrode immer unverändert hielt. Auch sei bemerkt, daß die als Funktionen der Stromdichte gemessenen Anodenpotentiale als absolute Werte nicht genau reproduziert werden konnten, da diese je nach der Vorgeschichte der Elektrode (oberflächliche Veränderungen, Bearbeitung, Inanspruchnahme usw.) mehr oder minder stark, jedoch immer in einem stärkeren Maße beeinflußt werden, als es der Meßgenauigkeit entspricht. Der Verlauf der bei den einzelnen Parallelmessungen aufgenommenen Kurven ist dementsprechend nicht genau der gleiche. Um diese Abweichungen weitgehendst eliminieren zu können, führte ich die Vorbehandlung der Elektroden immer auf die gleiche Weise durch. Sie wurden zunächst abgeschmirgelt und dann mit Säure bzw. im Falle des Aluminiums auch mit Lauge milde geätzt. Hierauf folgte die sogenannte Formung (durch anodische Lösung im entsprechenden Elektrolyten) und schließlich, wenn das Potential der belasteten Elektrode bereits einen konstanten Wert angenommen hatte, die eigentliche Messung. Abweichungen gab es aber trotz dieser Maßnahmen; ihre Werte sind aus den in Tabelle I und II angeführten Beispielen ersichtlich. Die graphische Darstellung der bei den einzelnen Messungen aufgenommenen Daten zeigt glatt verlaufende Kurven. Die in den Diagrammen wiedergegebenen Meßergebnisse zeigen eine herausgegriffene Bestimmungsserie und sind nicht Durchschnittswerte mehrerer parallel durchgeführter Messungen.

A) Die anodische Polarisation des Silbers

Zu den Untersuchungen wurde Silberdraht des Reinheitsgrades 99,99% verwendet. Die Anode wurde, wie aus Abb. 3 ersichtlich ausgebildet. Die Oberfläche der Anode war mit einem gut isolierenden wasserdichten Lack überzogen, und nur ein genau bekannter Teil dieser Oberfläche wurde von dem Lacküberzug befreit, d. h. für den Strom durchgänglich gemacht. Die Versuche

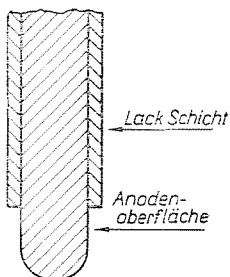


Abb. 3. Ausbildung der Silberanode

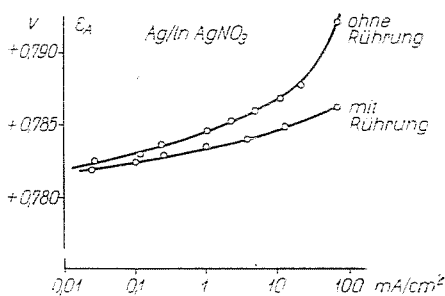


Abb. 4. Die Polarisation der Silberanode in 1 n Silbernitratlösung

wurden mit Anoden durchgeführt, die in 1 n Silbernitrat-, 1 n Kaliumnitrat- und 1 n Kaliumchloridlösung getaucht waren.

Die Ergebnisse der in Silbernitratlösung durchgeführten Experimente zeigt Abb. 4. Die Polarisation ist hier besonders gering und hängt, wie aus der Abbildung ersichtlich, von der Intensität des Rührens ab. In 1 n Kaliumchloridlösung verhält sich das Silber als eine Ag/AgCl-Elektrode. Zwar gelten die Elektroden zweiter Art als *sehr wenig polarisierbar*, doch konnte in diesem Falle *dennoch eine entschiedene Polarisation* nachgewiesen werden (wie dies auch aus Abb. 5 deutlich hervorgeht), trotzdem die Messungen nur mit ganz geringen Stromdichten durchgeführt werden konnten, da der ohmsche Widerstand der Zelle infolge der an Stärke dauernd zunehmenden Silberchloridschicht so rasch anwuchs, daß sie mit der Meßvorrichtung über eine gewisse Grenze hinaus nicht mehr verfolgt werden konnte.

Bei der in 1 n Kaliumnitratlösung getauchten Silberanode wurde die Chloridfreiheit des Kaliumnitrats sorgfältig kontrolliert. In stromfreiem Zustande war das Potential sehr schlecht definiert bzw. veränderte sich so schnell, daß die Messung unsicher wurde. In belastetem Zustande ist die Mes-

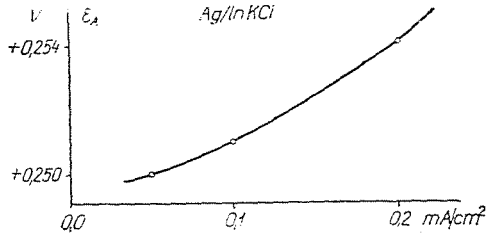


Abb. 5. Die Polarisation der Silberanode in 1 n Kaliumchloridlösung

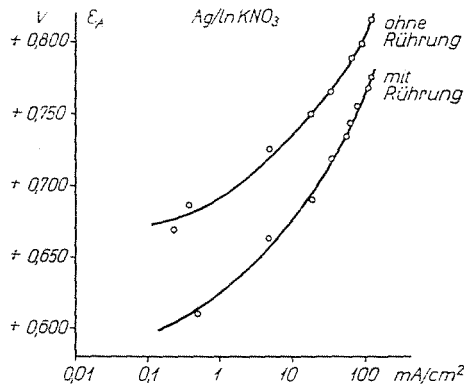


Abb. 6. Die Polarisation der Silberanode in 1 n Kaliumnitratlösung

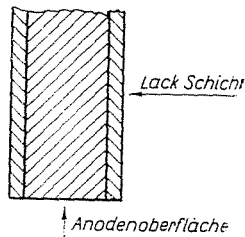


Abb. 7. Ausbildung der Aluminiumanode

sung des Potentials ziemlich genau, erreicht jedoch nicht die Genauigkeit der mit Silbernitrat durchgeführten Messungen. Die Polarisation als Funktion der Stromdichte zeigt Abb. 6.

Die Veränderung der Polarisation ist hier viel größer als im Falle des Silbernitrats, was auch leicht verständlich ist, da ja die Veränderung der Konzentration der erst unter dem Einfluß des Stromes gebildeten Ag^+ -Ionen

in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt viel wesentlicher ist, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationswerte bei ganz geringen Stromdichten fast auf Null absinken. Die Wirkung des Rührens gelangt hier selbstverständlich stärker zum Ausdruck als in Silbernitratlösungen.

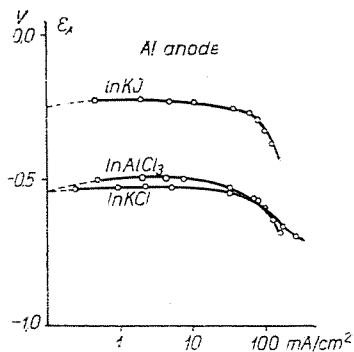


Abb. 8. Die Polarisation der Aluminiumanode in 1 n Aluminiumchlorid, 1 n Kaliumchlorid- und 1 n Kaliumjodidlösung
(Die gestrichelte Teile der Kurven sind weniger verlässlich)

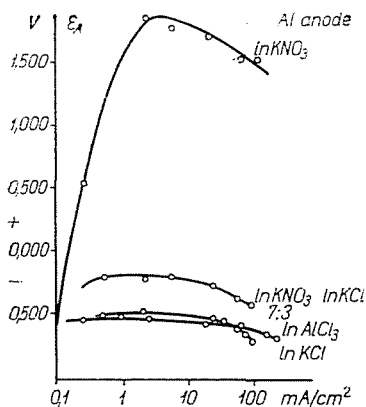


Abb. 9. Die Polarisation der Aluminiumanode in verschiedenen Elektrolytlösungen

B) Die anodische Polarisation des Aluminiums

Das verwendete Metall war ein raffiniertes Aluminium des Reinheitsgrades 99,99%. Die Ausbildung der Elektrode zeigt Abb. 7.

Da diese Messungen darauf abzielten, die Annahme über die anodische Aktivierung des Aluminiums zu bekräftigen, führte ich die Bestimmung des Potentials in verschiedenen Elektrolyten und in einem sehr breiten Stromdichtenbereich durch. Die verwendeten Elektrolyte können gruppiert werden je nachdem, ob der Elektrolyt die Bildung einer Oxydschicht auf der Aluminium-

anode begünstigt oder nicht. Nach dieser Einteilung gehört die Natriumsulfatlösung und das Chromsäure-Phosphorsäure Gemisch (20 g Chromsäure + 30 g Phosphorsäure je Liter) in die eine, die übrigen Elektrolyten, die Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration, das Kaliumjodid, Kaliumnitrat sowie das Kaliumchlorid-Kaliumnitrat-Gemisch hingegen — da sie eine Zunahme der Oxydschicht hemmen — in die andere Gruppe. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 8, 9, 10 und 11 zusammengestellt.

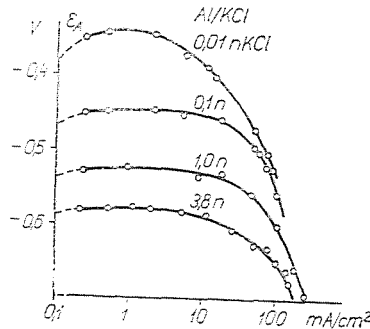


Abb. 10. Die Polarisation der Aluminiumanode in Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration
(Die gestrichelte Teile der Kurven sind weniger verlässlich)

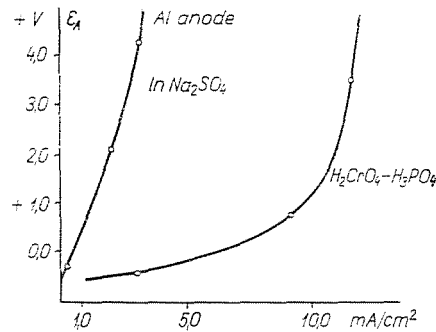


Abb. 11. Die Polarisation der Aluminiumanode in 1 n Natriumsulfatlösung und in Chromsäure-Phosphorsäure-Gemisch

Wie ersichtlich, ist der Charakter der Änderung der Polarisation beim Aluminium in jenen Elektrolyten, die die Verdickung der Oxydschicht verhindern, ein ganz anderer als beim Silber. Die Kurve steigt hier anfangs zu positiven Werten, neigt sich jedoch bei größeren Stromdichten nach Durchlaufen eines flachen Maximums zu weniger positiven Werten, ein Verhalten, das von den bisher gewohnten anodischen Polarisationerscheinungen abweicht. In Elektrolyten, die eine Zunahme der Stärke der Oxydschicht begünstigen, verläuft die Kurve steil aufwärts (Abb. 11), doch gelang nur die

Bestimmung ihres Anfangsabschnittes, da die Zunahme des Widerstandes bei größeren Stromdichten infolge der Verdickung der Oxydschicht derart rasch vor sich geht, daß sie mit der Meßvorrichtung über eine bestimmte Grenze hinaus nicht mehr verfolgt werden konnte.

Die im stromfreien Zustand gemessenen Elektrodenpotential-Werte zeigten auch hier starke Schwankungen, bei mittleren Stromdichten war jedoch die Genauigkeit der Messungen befriedigend (etwa innerhalb eines Fehlers von ± 1 — 2 mV). Bei Stromdichten von mehreren hundert mA/cm² wurde die Messung infolge der starken Wasserstoffentwicklung auf der Anode wieder unsicherer, und die Streuung erreichte Werte bis ± 10 mV.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse meiner mit Silberanoden durchgeführten Messungen stimmen mit den bisherigen Erfahrungen bei den Polarisationserscheinungen in jeder Hinsicht überein, beim Aluminium ist dies jedoch nicht der Fall. Bei einer bestimmten Gruppe der Elektrolyte (Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Kaliumnitrat) zeigt die Änderung des Anodenpotentials als Funktion der Stromdichte ein Maximum und verläuft dann bei höheren Stromdichten in Richtung weniger positiver Werte. Dies ist auf dem Gebiete der Polarisationserscheinungen bei Anoden ein überraschendes und bisher noch nicht beobachtetes Verhalten und bekräftigt die Annahme einer unter gewissen Umständen zustandekommenden anodischen Aktivierung des Aluminiums. Der absteigende Abschnitt der Kurve deutet auf eine Zunahme der Aktivierung. Daß sie nur in der Gegend des Maximums zur Geltung gelangt, kann jedoch nicht behauptet werden, da ja die Wasserstoffentwicklung auf der Anode bereits bei wesentlich geringeren Stromdichten einsetzt (0,1—0,2 mA/cm²). Übereinstimmend damit kann jedoch auch der Maximum-Charakter erklärt werden. Es kann nämlich angenommen werden, daß es auf der Oberfläche von Aluminiumanoden hinsichtlich des Zustandekommens des Elektrodenpotentials zweierlei Bezirke gibt. Der eine besteht aus solchen, aktives Aluminium enthaltenden Oberflächen (die nicht mit Oxydschichten überdeckt sind), deren Elektrodenpotential negativer ist. Diese entstehen unter dem Einfluß des Stromes, in Gegenwart aktivierender Ionen. Mit Zunahme der Stromdichte wächst die Gesamtoberfläche der aktiven Bezirke im Verhältnis zu den mit Oxydschicht überzogenen Oberflächen mit positiveren Potentialen. Die Elektrode kann also als eine Mischelektrode angesehen werden. Diese Mischelektrode versucht ihre unter dem Einfluß der äußeren Stromquelle zustandekommende, positiv gerichtete Polarisation zu vermindern; mit Zunahme ihrer aktiven Oberfläche wird ihr resultierendes Potential immer negativer, bis schließlich die rasch vor sich gehende Aktivierung die positive Änderung des Anodenpotentials überkompensiert und die in den Diagrammen gezeigte absteigende Tendenz

zustande kommt. Infolge der verschiedenen Oberflächenbezirke kann diese Elektrode auch allein als ein System von Mikrogalvanelementen angesehen werden, deren lokale Ströme Wasserstoffgas produzieren.

Bei der anderen Gruppe der verwendeten Elektrolyten, bei jenen also, die die Verdickung der Oxydschicht der Anode nicht begünstigen, zeigt sich die Aktivierungserscheinung nicht, die Kurve besitzt keinen absteigenden Abschnitt (Abb. 11). Wie bereits erwähnt, konnten die Messungen bei größeren Stromdichten nicht fortgesetzt werden, es scheint aber dennoch sehr wahrscheinlich, daß ein absteigender Abschnitt bei diesen selbst dann nicht zum Vorschein käme, da ja das Anodenpotential z. B. im Chromsäure-Phosphorsäure Gemisch bei 13 mA/cm^2 gemessen wurde, und die Kurve auch hier steil anstieg, während sie bei solchen Stromdichten in allen aktivierenden Elektrolyten bereits wieder im Absteigen begriffen war.

Im Zusammenhange mit meinen Versuchen möchte ich bemerken, daß mehrere Autoren, so CLARK und AKIMOW [8] sowie R. MÜLLER [9] das Potential von Aluminiumanoden in verschiedenen Elektrolyten gleichfalls so bestimmten, daß die Oberfläche der Elektrode während der Messung mit einem Karborundumstab dauernd gerieben wurde. Sie fanden die Potentiale bei diesen Versuchen stets negativer als bei ungestörten Oberflächen. Bei meinem Versuch wurde dieses »Schleifen« durch die auf Wirkung des Stromes in gewissen Elektrolyten zustandekommende teilweise Ablösung der Oxydschicht ersetzt.

Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten bei der Erklärung der Erscheinung der Wasserstoffentwicklung auf der Aluminiumanode auch G. W. AKIMOW, N. D. TOMASCHOW, W. N. MODESTOWA und E. N. PALEOLOG [7, 10], die die Polarisation von Aluminiumanoden verschiedener Reinheitsgrade in Lösungen verschiedener Halogenide bestimmten. Ein Vergleich der Resultate genannter Autoren mit meinen Ergebnissen läßt im großen und ganzen eine Übereinstimmung feststellen. *Der wesentlichste Unterschied* zeigt sich jedoch am auffallendsten im Ablauf der Polarisationskurven. Nach den Ergebnissen genannter Autoren erreicht diese Kurve nach Durchlaufen einer anfangs positiv gerichteten Änderung bei verhältnismäßig geringen Stromdichten (ca. 1 mA/cm^2) einen nahezu konstanten Wert und behält diesen bis zu der ihr zugrunde liegenden maximalen Stromdichte (100 mA/cm^2) bei.

Die Abweichung der Ergebnisse ihrer Messungen (das Fehlen des Maximum-Charakters) kann meiner Ansicht nach damit erklärt werden, daß die durch genannte Autoren angegebenen Potentialwerte der polarisierten Elektrode auch die Pseudo-Widerstandspolarisation einschließen, da sie bei ihren Messungen die Potentialdifferenz zwischen der Anode und der in ihrer Nähe untergebrachten, an eine Sonde angeschlossenen Kalomelektrode bestimmten.

Anderenteils ist es aber auch möglich, daß sie den Maximum-Charakter übersehen haben bzw. diesen auch gar nicht beobachten konnten, da die Mehrheit ihrer Meßpunkte in jenen Bereich fällt ($1\text{--}20 \text{ mA/cm}^2$), in welchem

Tabelle I

Anodenpotential des Silbers in 1 n Silbernitratlösung

mA/cm ²		0,00	1,0	10,0	60,0
E _A	1.	+0,7768	0,7827	0,7839	—
	2.	0,7790	0,7836	0,7856	—
	3.	0,7791	0,7825	0,7834	0,7850
	4.	0,7881	0,7910	0,7931	0,7976

Anodenpotential des Silbers in 1 n Kaliumnitratlösung

mA/cm ²		0,00	1,0	10,0	100,0
E _A	1.	+0,332	0,619	0,681	—
	2.	0,524	0,623	0,676	0,763
	3.	0,436	—	0,675	0,752
	4.	0,413	0,615	0,670	0,750

Tabelle II

Anodenpotential des Aluminiums in 1 n Kaliumchloridlösung

mA/cm ²		0,00	1,0	10,0	50,0
E _A	1.	-0,531	-0,519	-0,520	—
	2.	-0,627	-0,514	-0,513	-0,599
	3.	-0,524	-0,511	-0,517	-0,557
	4.	-0,530	-0,499	-0,507	-0,584
	5.	-0,520	—	-0,503	-0,573
	6.	-0,560	-0,525	-0,529	-0,564

die Kurve auch bei mir ziemlich flach verläuft. Wenn genannte Autoren auch im Bereich größerer Stromdichten an mehreren Stellen Messungen durchgeführt hätten, hätte möglicherweise eine Zurückneigung der scheinbar horizontal verlaufenden Kurve, welche letztere ja bloß eine Vermutung der Aktivierung des Aluminiums zuläßt, trotz der oben erwähnten Abweichungen zwischen den Bestimmungsmethoden beobachtet werden können.

Die bei den *absoluten Werten* der Anodenpolarisation vorhandene Differenz kann mit dem nicht völlig identischen Elektrodenmaterial und den abweichenden Versuchsbedingungen erklärt werden.

Herrn Prof. Dr. J. PROSZT, der meiner Arbeit ein anspornendes Interesse entgegenbrachte und mich mit wertvollen Ratschlägen tatkräftig unterstützte, sowie Herrn Ing. ERNÖ VÁSÁRHELYI, der mir bei der Zusammenstellung der Meßvorrichtung behilflich war, möchte ich für ihre Bemühungen auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmte mit Hilfe einer eigens ausgearbeiteten Meßanordnung das Polarisationspotential von Silber- und Aluminiumanoden in Abhängigkeit von der Stromdichte. Während die mit Silber erzielten Ergebnisse mit den bekannten Polarisationsverhältnissen in jeder Hinsicht übereinstimmten, zeigten Aluminiumanoden ein anomales Verhalten. Bei diesen wurde festgestellt, daß ihre Polarisation in Lösungen von Haloiden oder Kaliumnitrat neuartige Erscheinungen zeigt. Die als Funktion der Stromdichte aufgenommene Polarisation verläuft einer Maximumkurve entsprechend, d. h. nach anfänglichem Verlauf in positiver Richtung neigt sie sich bei Stromdichten um 10 mA/cm^2 wieder zu weniger positiven Werten. Diese Erscheinung wird als ein Beweis dafür betrachtet, daß das Aluminium als Ergebnis der gemeinsamen Einwirkung des Stromes und der erwähnten Elektrolyte aktiviert wird. Die sich mit der Stromdichte parallel vergrößernden aktiven und die verbleibenden passiven Oberflächenanteile bilden eine Mischelektrode, deren resultierendes Potential gemessen werden kann.

Literatur

1. BOCKRIS, O'M. and AZZAM, A. M.: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 145 (1952).
BREITER, M. und GUGGENBERGER, TH.: *Z. Elektrochem.* **60**, 594 (1956).
2. PIONTELLI, R. und Mitarb.: *Z. Elektrochem.* **56**, 86 (1952); **53**, 54, 86 (1954); **59**, 64, 778 (1955).
3. DROSSBACH, P.: *Z. Elektrochem.* **42**, 65 (1936); **43**, 891 (1937); **56**, 23, 31, 599 (1952); **53**, 66 (1954); **59**, 512 (1955).
4. WÖHLER, F. und BUFF, H.: *Lieb. Ann.* **103**, 218 (1857).
5. TURRENTINE, J. W.: *Journ. of Phys. Chem.* **12**, 448 (1908).
6. RAIJOLA, E. and DAVIDSON, A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 556 (1956).
7. TOMASOW, N. D., MODESTOWA, W. N.: *Исследования по коррозии I. Изд. АН СССР* **42**, 1951.
8. CLARK, AKIMOW, G. W.: *Докл. АН СССР* **30**, 798 (1941).
9. KREMAN, R. und MÜLLER, R.: *Z. Metallkunde* **12**, 289 (1920).
MÜLLER, R. und HÖLZL, F.: *Z. Anorg. Ch.* **121**, 103 (1922).
10. AKIMOV, G. W., PALEOLOG, E. N.: *Исследования по коррозии металлов I. Изд. АН СССР* **22**, 1951.

L. RÉDEY, Budapest, XI. Gellért tér 4. Ungarn.