

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXVII

Über Zeiterscheinungen bei anodischer Polarisation am glatten Platin in $2n$ Schwefelsäure

Von

WOLF JOHANNES MÜLLER und O. HERING

(Mit 15 Textfiguren)

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 5. 4. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Die Potentialeinstellung, die man bei konstanter Stromstärke an anodisch arbeitenden Platinelektroden erhält, ist, wie aus den Arbeiten von BENNEWITZ u. a.¹ festgestellt wurde, zeitlich weitgehend veränderlich. Dem entspricht, wie FOERSTER² betont, ein starkes zeitliches Absinken der Stromstärke bei konstant angelegter Spannung. Die zeitlichen Erscheinungen im Reststromgebiet wurden in jüngster Zeit von P. T. HOAR³ studiert, dieser fand als Zeitgesetz des Absinkens der Stromstärke eine Beziehung $1/i^2 = kt$, welche mit dem „Tiefenbedeckungsgesetz“ der anodischen Passivierung von W. J. MÜLLER und C. KONOPICKY⁴ identisch ist. Versuche über die Zeiterscheinung bei höheren wirksamen Potentialen und auch besonders über die sehr rasch verlaufenden Vorgänge sofort nach Stromschluß liegen bisher nicht vor. Da das Studium der Zeiterscheinungen an löslichen Anoden wichtige Ergebnisse für die Theorie der Passivitätserscheinungen gezeigt hatte, haben wir solche Versuche durchgeführt; die ausführlichen Meßresultate sind in der Dissertation des einen von uns (HERING) zur Erlangung des Doktorats an der Technik in Wien zusammengestellt.

I. Vorversuche.

Bringt man zwei Platinelektroden (zusammengerollte Drahtnetz-kathoden) in ein Gefäß mit $2n$ Schwefelsäure, in welchem sich zur Messung der Spannung zwei HABER-LUGGINSCHKE Kapillaren an der

¹ FOERSTER, Elektrochemie der wässrigen Lösungen, 1923, S. 327 ff.

² l. c. S. 330.

³ P. T. HOAR, Proc. Roy. Soc. London (A), Vol. 142, 628.

⁴ W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Verlag Chemie, 1933, S. 40.

Anode und der Kathode befinden, die wechselweise die Messung gegen eine Normalelektrode durch Kompensation gestatten, so erhält man für die Verläufe von Stromstärke, Anoden- und Kathodenpotential bei 2·2 V Spannung folgendes Bild (Fig. 1).

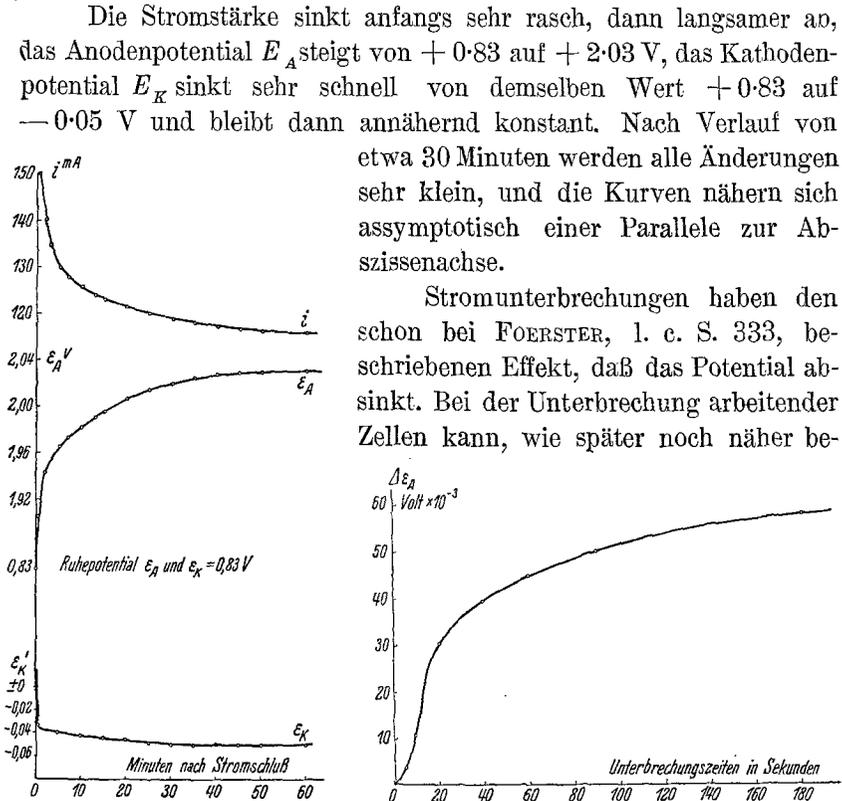


Fig. 1.

Die Stromstärke sinkt anfangs sehr rasch, dann langsamer an, das Anodenpotential E_A steigt von +0·83 auf +2·03 V, das Kathodenpotential E_K sinkt sehr schnell von demselben Wert +0·83 auf -0·05 V und bleibt dann annähernd konstant. Nach Verlauf von etwa 30 Minuten werden alle Änderungen sehr klein, und die Kurven nähern sich asymptotisch einer Parallelen zur Abszissenachse.

Stromunterbrechungen haben den schon bei FOERSTER, l. c. S. 333, beschriebenen Effekt, daß das Potential absinkt. Bei der Unterbrechung arbeitender Zellen kann, wie später noch näher be-

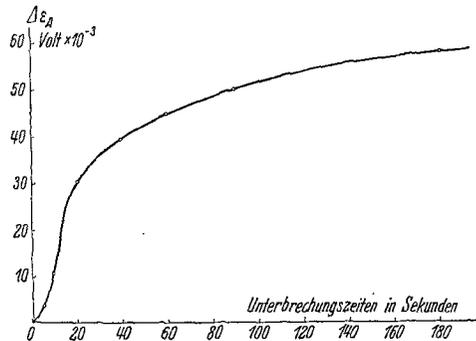


Fig. 2.

schrieben, durch Verwendung einer Hilfsanode eine angenäherte Konstanz des Kathodenpotentials erreicht werden, während das Anodenpotential fällt. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß beim Anlegen einer bestimmten Spannung nach etwa 30-40 Minuten der weitere Potentialanstieg nur noch sehr langsam erfolgt. Betrachtet man den nach dieser Zeit erreichten Potentialwert als Endpotential und unterbricht den Strom kürzere oder längere Zeit, so beobachtet man, daß ein Potentialabfall eintritt. In der folgenden Fig. 2 ist der jeweilige Abfall des Anodenpotentials in Millivolt, also Endpotential minus Potential nach t -Sekunden, mit den Unterbrechnungszeiten t aufgetragen; der Abfall ist bei kurzer Unterbrechungsdauer groß, bei langer Unterbrechungszeit wird er verhältnismäßig kleiner, was sich in der Abflachung der Kurve zeigt. Umgekehrt

verhält es sich mit der Zeit, die nach Wiedereinschalten des Stromes notwendig ist, um das Endpotential wieder zu erreichen. Auf Fig. 3 ist als Abszisse die Unterbrechungszeit in Sekunden, als Ordinate die Zeit bis zur Wiederherstellung des Endpotentials in Minuten aufgetragen. Man sieht, daß die Wiederherstellungszeit bei kurzer Unter-

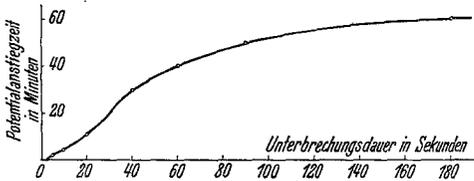


Fig. 3.

brechung klein ist und bei längeren Unterbrechungen stark anwächst.

Wenn man diesen zeitlichen Potentialanstieg, bzw. bei konstanter wirksamer Spannung das Absinken der Stromstärke in der Strom-

dichtespannungskurve berücksichtigt, so ergibt sich der Weg der Aufnahme der Stromdichtespannungskurven in ihrer Abhängigkeit von der Zeit ⁵.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst wie in allen folgenden Versuchen als Anode ein Platinblech von 2×2 cm und 0.2 mm Dicke verwendet, welches vor jedem neuen Versuch durch Beizen in Salpetersäure und Ausglühen in einer Bunsenflamme vorbereitet wurde. Das Blech zeigte nach dem Einsetzen in den Elektrolyten immer das „Luftpotential“ von $+0.83$ V.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen derart angestellt, daß an die Zelle mit Hilfe eines Potentiometers ein konstantes Potential angelegt wurde, das für genaue Versuche durch Nachregulieren am Potentiometer konstant gehalten werden mußte, da durch Änderung des Widerstandes in der Zelle eine wenn auch geringe Änderung des Potentials am Potentiometer eintrat. Auf diese Art wurden nun bei verschiedenen wirksamen Potentialen Versuche ausgeführt, bei welchen das Ansteigen des Potentials der Anode sowie das Absinken der Stromstärke notiert wurden. Fig. 4 zeigt die zeitlichen Potentialanstiege bei

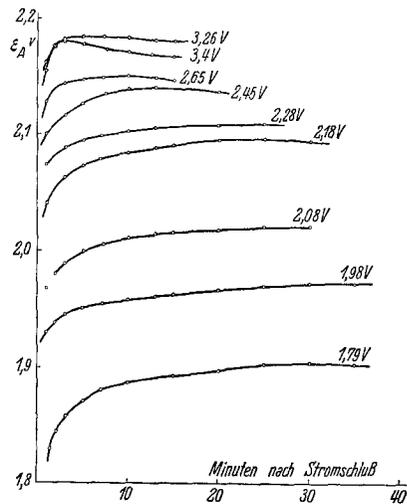


Fig. 4.

⁵ Vgl. Buch, S. 11.

verschiedenen angelegten Spannungen. Man sieht sehr deutlich, daß ein annähernd konstantes, eventuell sogar wieder absinkendes Potential um so schneller erreicht wird, je höher die angelegte Spannung und damit die Anfangsstromstärke ist. Als Anfangsstromstärke wurden die eine halbe Minute nach Stromschluß sich einstellenden Werte notiert. Hierin liegt natürlich eine gewisse Willkürlichkeit, da weitere

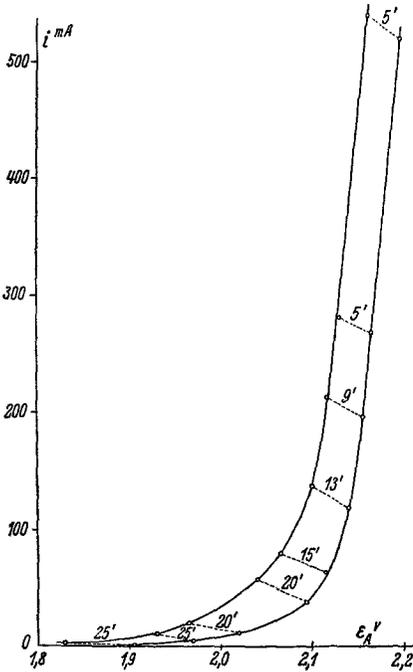


Fig. 5 a.

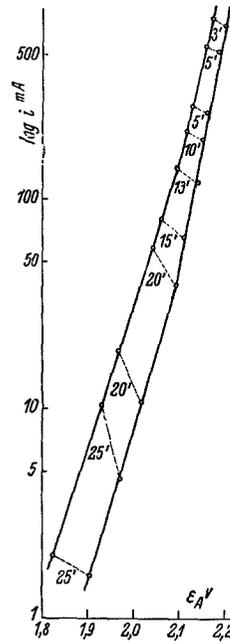


Fig. 5 b.

Versuche, über die noch später berichtet wird, ergaben, daß die mit dem Oszillographen gemessenen Anfangsstromstärken wesentlich höher lagen. Als Endstromstärken und entsprechende Potentiale sind die nach Verlauf der angegebenen Zeit sich sehr angenähert konstant einstellenden Werte notiert. In Fig. 5 ist die entsprechende Strompotentialkurve unter Berücksichtigung der Zeit aufgetragen, u. zw. in 5 a im linearen, in 5 b im einfach logarithmischen Maßstab. Die Kurve ähnelt den bei anodischen Passivierungsvorgängen erhaltenen Kurven insofern, als sich auch hier zeigt, daß die Einstellung der Endstromstärke oder Höchstpolarisation um so schneller vor sich geht, je höher die Anfangsstromstärke ist. In dem logarithmischen Diagramm B sind höhere Stromstärken berücksichtigt als im linearen. Trägt man die Anfangsstromstärke mit der Zeit des Abfalls im doppelt logarith-

mischen System auf, so erhält man eine Kurve Fig. 6. Diese zeigt von dem linearen Verlauf derartiger $i_0 t_p$ -Kurven bei der Passivierung löslicher Anoden, wie ja kaum anders zu erwarten war, wesentliche Abweichungen, was zum Teil in dem ganz anders gearteten Vorgang

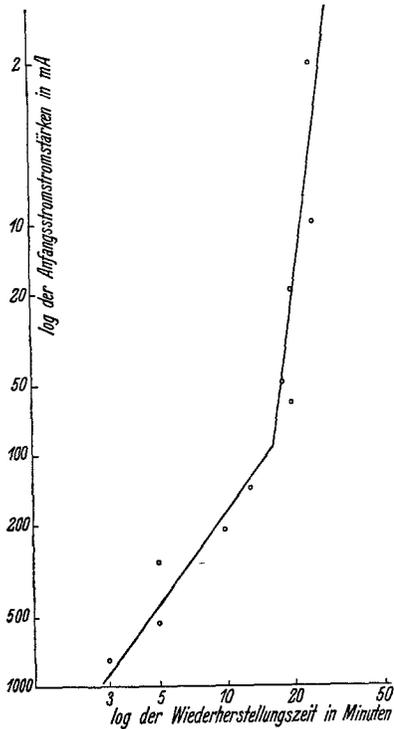


Fig. 6.

gelegen sein kann, zum Teil aber auch darin, daß die Passivierungszeit bei der Passivierung löslicher Anoden durch den raschen Stromabfall sehr scharf zu erfassen ist, während dies hier bei dem schleichenden Verlauf gegen Ende, wie aus Fig. 4 hervorgeht, nicht der Fall ist. Einen Einfluß mag auch die Tatsache haben, daß die auf diese Art bestimmte Anfangsstromstärke derjenigen beim Einschalten nicht entspricht, welche nur oszillographisch zu ermitteln ist. Unsere Bemühungen gingen nun dahin, die gesamte Kurve, vom Einschalten an, mit Hilfe des Oszillographen zu untersuchen und auf diese Art sämtliche zur Charakterisierung der Zelle bzw. der Anode gehörigen Werte einwandfrei zu erfassen.

Zu diesem Zwecke mußte nun eine Reihe experimenteller Maß-

nahmen getroffen werden, wovon die wichtigste die Ausschaltung des Einflusses der Kathode auf den Vorgang war. In einer Reihe von Arbeiten über die Passivierung von Metallen konnte eine genügende Konstanz der Kathode dadurch erreicht werden, daß die Kathode mittels einer Hilfsanode mit ungefähr derjenigen Stromstärke vorpolarisiert wurde, die beim Hauptversuch zu erwarten war. Trotz raschen Umschaltens zeigten sich aber im luftgesättigten Elektrolyten anfängliche Änderungen des Kathodenpotentials, die offenbar auf die depolarisierende Wirkung des gelösten Sauerstoffes zurückzuführen waren. Die definitiven Versuche wurden daher so durchgeführt, daß Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt und durch den Kathodenraum dauernd luftfreier Wasserstoff durchgeleitet wurde.

Besondere Versuche zeigten, daß nach etwa einer Stunde Durchleiten von Wasserstoff das Potential dieser Kathode von zirka

+ 0.83 V auf ungefähr + 0.04 V gefallen war. In der folgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Stromstärken sich einstellenden Kathodenpotentiale zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stromstärke in Milliampere	Kathodenpotential in Volt
0.5	— 0.028
1.3	— 0.035
1.9	— 0.043
3.2	— 0.054
5.9	— 0.069
11.2	— 0.084
29.8	— 0.107
46	— 0.119
65	— 0.125
86	— 0.150
107	— 0.172
157	— 0.201
203	— 0.219
320	— 0.252
380	— 0.264

Diese Potentialeinstellung an solcherart vorbereiteten Platindrahtnetzkatoden geht sehr rasch vor sich, so daß man in den folgenden Berechnungen als Kathodenpotential unbedenklich das der Stromstärke entsprechende Potential nach obiger Tabelle interpolieren kann. Dazu ist man um so mehr berechtigt, als die absolute Größe des Kathodenpotentials gegenüber dem sich einstellenden Anodenpotential immer sehr klein ist.

Während die oszillographische Aufnahme von Stromzeitkurven ohne weiteres möglich ist, bereitet die Bestimmung des Anodenpotentials mit Hilfe des Oszillographen gewisse Schwierigkeiten. Potentialverläufe an arbeitenden Elektroden sind meßbar, wenn das zu messende Potential zwischen Gitter und Kathode einer Elektronenröhre angelegt wird. Die resultierende Anodenstromänderung, von der Steilheit der verwendeten Röhre abhängig, ist dann ein Maß für das gesuchte Potential. Nun betrug aber der kleinste Meßbereich der empfindlichsten Schleife des zur Verfügung stehenden Oszillographen bei vollem Ausschlag des Lichtstrahles auf der Registriertrommel nur zirka 10^{-2} Ampere, während die Anodenstromänderungen bei Anwendung eines Röhrenvoltmeters üblicher Konstruktion um viele Zehnerpotenzen niedriger liegen. Es wurde daher in den Anodenstromkreis eine Verstärkerröhre von der Type RES 164 eingebaut, wodurch genügend große Ausschläge am Oszillographen erhalten werden konnten.

Fig. 7 zeigt die Gesamtanordnung der Schaltung, die für die Benutzung des Röhrenpotentiometers zur Anwendung gelangte. In Abschnitt I ist die Versuchszelle Z ersichtlich, an welche über Potentiometer P_1 beliebige Spannungen angelegt werden können. Die Ver-

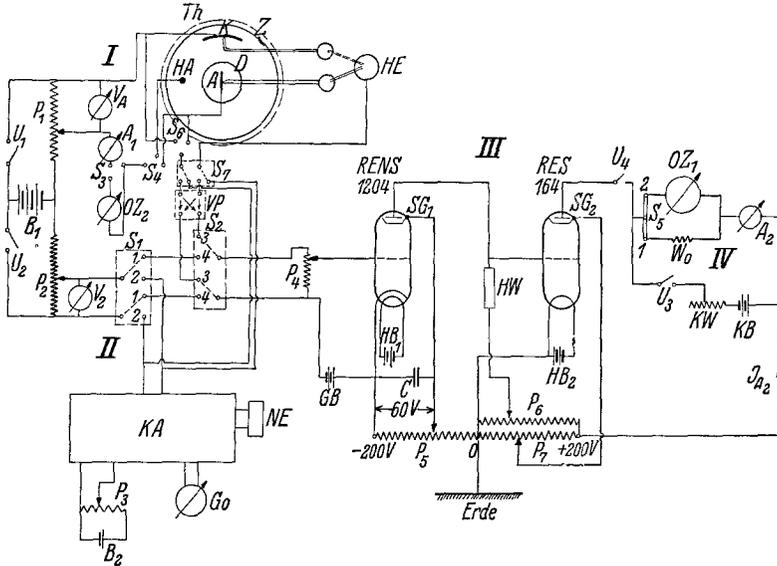


Fig. 7.

suchszelle enthält zwecks Vorpolarisation der Kathode K eine Hilfsanode HA . Schalter S_3 ermöglicht die Hintereinanderschaltung der Oszillographenschleife O_{z2} mit Amperemeter A_1 zur Aufnahme der Stromstärkeverläufe. Von Anode A bzw. Kathode K und Normal-elektrode HE wird das zu messende Potential zu Schalter S_6 übertragen. Abschnitt II umfaßt eine Kompensationsapparatur KA zur genauen Messung der an die Röhren anzulegenden Eichspannungen. Abschnitt III enthält die Röhrenpotentiometerverstärkerapparatur mit den Schirmgitterröhren RENS 1204 und Endröhre RES 164. Die Spannung für die Meßröhren betrug ± 200 Volt, die von 2 Varta-Akkumulatorenbatterien geliefert wurde, welche uns von der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe (Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden waren.

Die Messung des resultierenden Anodenstromes erfolgte in Abschnitt IV durch Kontrollinstrumente A_2 und Oszillographschleife O_{z1} . Mittels eines Kompensationsstromkreises $KB-KW-U_3$ konnte der Anodenruhestrom auf Null eingestellt werden; dieser Stromkreis diente auch bei geöffnetem Unterbrecher U_4 zum Eichen der Schleife O_{z1} .

Die Ausschlagsmethode des Röhrenpotentiometers hat den Nachteil, daß der dem freien Gitterpotential entsprechende Arbeitspunkt (Gitterstrom = 0) nicht eingehalten werden kann, doch ist die Kompensationsmethode für Aufnahme von Potentialverläufen nicht anwendbar. Immerhin war anzunehmen, daß bei Benutzung von Elektroden genügend großer Kapazität der sehr kleine fließende Gitterstrom keine nennenswerten Einflüsse auf die Polarisierung der Elektrode hervorruft. Die Empfindlichkeit des Röhrenapparates war sowohl durch Änderung der Anodenspannung der Röhre 1204 über Potentiometer P_6 als auch durch den Hochohmpotentiometer P_4 an den Eingangsklemmen zur Röhre regulierbar. Im allgemeinen gelangte bei der Ausführung der Messungen fast ausschließlich erstere Methode zur Anwendung, da die Anodenspannung an der Akkumulatorenbatterie von 2 zu 2 Volt durch Eintauchen von Bleistöpseln genau abgenommen werden konnte.

Im folgenden ist die Eichung des Verstärkers sowie die prinzipielle Ausrechnung eines Oszillogramms kurz beschrieben, für genauere Angaben verweisen wir auf die Dissertation HERING⁶, I. c. S. 119. Eine Reihe von im Abschnitt II vorher genau gemessenen Potentialen wird an das Röhrenpotentiometer angelegt und der zugehörige Anodenstromwert notiert. Man gelangt derart zu einer Eichspannungsanodenstromkurve, deren Verlauf, wie aus Fig. 8 hervorgeht, durch die Höhe der Anodenspannung der ersten Röhre wesentlich beeinflusst wird. Das allmähliche Absinken der Spannung der Akkumulatorenbatterie bewirkt eine allmählich eintretende Verschiebung der Eichkurve, welcher Fehler durch Aufnahme solcher Eichkurven unmittelbar vor und nach jedem Hauptversuch und Mitteln der erhaltenen Werte auf ein Minimum herabgesetzt werden kann.

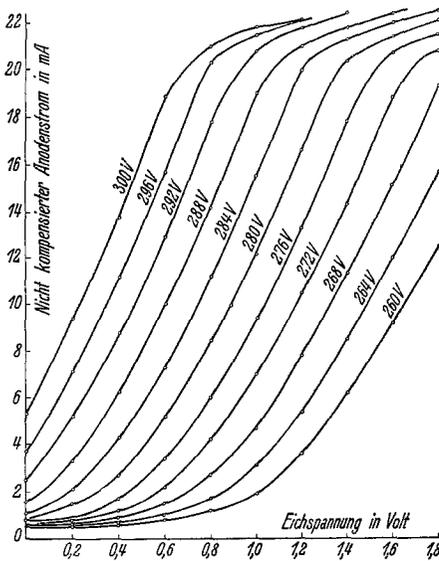


Fig. 8.

⁶ OTTO HERING: Über Potentialmessungen an arbeitenden Elektroden. 1934. Dissertation liegt in der Technischen Hochschule Wien als Manuskript vor.

Angenommen, es sei ein Oszillogramm von 0—20 mA geeicht worden, der Abstand der 20-mA-Eichlinie von der 0-Linie beträgt 60 mm. Ein beliebiger Punkt der Oszillogrammkurve in z. B. 30 mm Entfernung von der 0-Linie entspricht daher einem Anodenstromwert von 10 mA. Betrag die Anodenspannung an der ersten Röhre z. B. 280 V, so ergibt die Ablesung aus der entsprechenden Eichkurve auf Fig. 8 ein angelegtes Potential von 0.89 V, von welchem Wert nur noch das Potential der Normalelektrode abzuziehen ist, um das E_h zu erhalten.

Versuchsergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Werte der angelegten Spannung, wie sie mit Hilfe des Voltmeters nach verschiedenen Zeiten ermittelt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zusammenstellung der aus den Versuchen I—XV erhaltenen Werte der angelegten Spannung E .

Minuten nach Stromschluß	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Spannung zu Ende der Vorpolarisationsperiode in Volt							
	1.8	1.855	1.91	2.03	2.12	2.245	2.38	2.48
	Spannung während des Versuches in Volt							
0.2			1.88	1.95	2.02	2.1	2.22	2.32
2	1.8	1.84	1.89	1.97	2.05	2.15	2.26	2.35
10	1.8	1.84	1.90	2.00	2.07	2.17	2.28	2.37
20	1.81	1.845	1.90	2.01	2.08	2.17	2.28	2.41
25	1.81	1.85	1.90	2.01	2.08	2.17	2.28	2.42
Minuten nach Stromschluß	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
	Spannung zu Ende der Vorpolarisationsperiode in Volt							
	2.58	2.7	2.82	2.94	3.01	3.13	3.47	
	Spannung während des Versuches in Volt							
0.2	2.44	2.53	2.63	2.76	2.86	3.0	3.37	
2	2.48	2.57	2.67	2.80	2.90	3.04	3.4	
10	2.52	2.62	2.72	2.85	2.93	3.10	3.43	
20	2.525	2.63	2.73	2.87	2.95	3.12	3.43	
25	2.525	2.63	2.73	2.875	2.95	3.12	3.43	

Die nächste Tabelle 3 zeigt die in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Stromstärkewerte. Den daraus ersichtlichen starken Stromabfall sofort nach Stromschluß veranschaulicht Fig. 9.

Die zugehörigen Potentialverläufe, wie sie mit Hilfe des Röhren-

Tabelle 3.
Zusammenstellung der aus den Versuchen I—XV entnommenen Stromstärke in Milliampere.

Zeit nach Stromschluß	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
0·00 Sek.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0·0005 "	44	48·6	44·8	51	60·2	66·3	80·8	118	151	169·5	193	247	292	358	487
0·01 "	37·8	40·3	39·5	45·5	53·8	61	75·9	109	147	163·8	188	243	280	332	458
0·02 "	32·9	33·7	34·6	40·4	48·5	56·3	69·4	97	141·3	150·7	170	227	235	293	420
0·03 "	29·8	29·5	30·8	—	44·3	52·2	64·2	89	132	134·6	156	194	212	284	413
0·04 "	28·4	26·2	27·6	35·9	41·5	48·9	59·5	82·5	120·8	125	147	184	201	281	407
0·05 "	26·5	23·6	25·6	34·3	38·6	45·7	55·9	79	114·3	121	144·5	181	196·5	279	404
0·06 "	25·2	21·4	23·4	32·4	36·7	43·2	53	76·3	110	118·8	141·8	179	192	277	403
0·08 "	23·4	18·4	20·3	28·8	32·4	38·7	48·7	73·7	106·4	117	140·5	177·2	187·5	274	402·5
0·10 "	21·6	16	17·6	25·5	29·7	35·2	45·8	72·5	105	115	138·8	175·3	185·2	273	400
0·12 "	19·6	13·9	16·1	22·4	27·2	33·2	44·2	71·5	103·5	114·6	137·5	174	184	272·5	398
0·14 "	18·3	12·7	14·1	20·6	25·5	31·3	42·9	70·7	102·6	114·1	137	172·5	208	272·5	396
0·16 "	17·2	11·6	13·3	19·2	24·5	30·5	42·1	70·5	102	113·5	136·3	172	207	271·5	395
0·20 "	14·9	8·7	11·2	17·3	22·8	28·8	41·7	70	101	112·6	134·9	171·2	207	270	395
0·2 Min.	—	—	4	8	11	20	—	57	85	107	127	163	203	268	390
2 "	0·6	1·0	1·7	5	8	15·3	27·7	53	82	101	120	155	198	255	375
5 "	—	0·7	1·3	3·9	—	—	—	51	—	97	114	147	192	245	365
10 "	0·4	0·6	1·0	3·1	6·3	13·1	26·5	49	79	92	112	143	191	240	355
20 "	0·3	0·4	0·8	2·5	5·7	13·0	26·3	46	—	91	109	140	188	235	355
25 "	—	0·4	0·75	2·4	5·5	12·9	26·2	46	72	90	108	139	187	235	354

Tabelle 4.

Zusammenstellung der aus den Versuchen I—XV erhaltenen Anodenpotentialwerte in Volt.

Zeit nach Stromschluß	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
0.00 Sek.	0.720	0.48	0.58	0.53	0.58	0.63	0.67	0.71	0.68	0.74	0.77	0.77	0.68	0.63	0.68
0.005 "	1.155	1.065	1.30	1.145	1.215	1.245	1.27	1.335	1.385	1.355	1.375	1.465	1.415	1.545	1.57
0.01 "	1.225	1.195	1.345	1.215	1.305	1.315	1.365	1.525	1.415	1.385	1.445	1.598	1.525	1.665	1.86
0.02 "	1.255	1.31	1.37	1.27	1.355	1.375	1.415	1.645	1.455	1.54	1.640	1.745	1.76	1.92	1.995
0.03 "	1.275	1.351	1.39		1.389	1.41	1.475	1.735	1.605	1.705	1.765	1.83	1.85	1.93	1.987
0.04 "	1.29	1.381	1.41	1.32	1.42	1.45	1.545	1.78	1.755	1.805	1.82	1.875	1.87	1.923	1.98
0.05 "	1.303	1.415	1.445	1.365	1.465	1.565	1.59	1.80	1.835	1.83	1.835	1.875	1.875	1.92	1.973
0.06 "	1.325	1.44	1.455	1.40	1.485	1.535	1.635	1.83	1.875	1.845	1.85	1.875	1.88	1.92	1.973
0.08 "	1.34	1.48	1.495	1.465	1.535	1.605	1.695	1.845	1.89	1.855	1.853	1.875	1.895	1.924	1.983
0.10 "	1.375	1.515	1.515	1.525	1.585	1.645	1.735	1.855	1.905	1.865	1.860	1.875	1.910	1.928	1.988
0.12 "	1.395	1.540	1.545	1.571	1.625	1.685	1.760	1.870	1.912	1.875	1.875	1.875	1.920	1.930	1.995
0.14 "	1.410	1.565	1.570	1.605	1.665	1.715	1.770	1.880	1.920	1.880	1.880	1.875	1.935	1.938	2.00
0.16 "	1.440	1.580	1.590	1.630	1.685	1.735	1.780	1.885	1.930	1.885	1.885	1.880	1.940	1.943	2.005
0.20 "	1.475	1.635	1.615	1.660	1.705	1.755	1.795	1.895	1.940	1.890	1.895	1.885	1.960	1.955	2.015
2 Min.	1.753	1.771	1.871	1.928	1.970	2.014	2.072	2.085	2.109	2.091	2.109		2.133	2.180	2.187
10 "	1.821		1.884	1.960	2.006	2.053	2.096	2.100		2.182	2.208	2.252	2.204	2.235	2.275
15 "	1.825		1.887	1.966	2.012	2.053	2.100	2.162	2.199	2.209	2.225	2.267	2.220	2.245	2.288
20 "	1.827	1.844	1.889	1.971	2.017	2.053	2.105	2.173	2.202	2.220	2.235	2.277	2.230	2.270	2.297
25 "	1.828	1.846	1.891	1.974	2.020	2.053	2.106	2.182	2.197	2.224	2.240	2.286	2.234	2.271	2.299

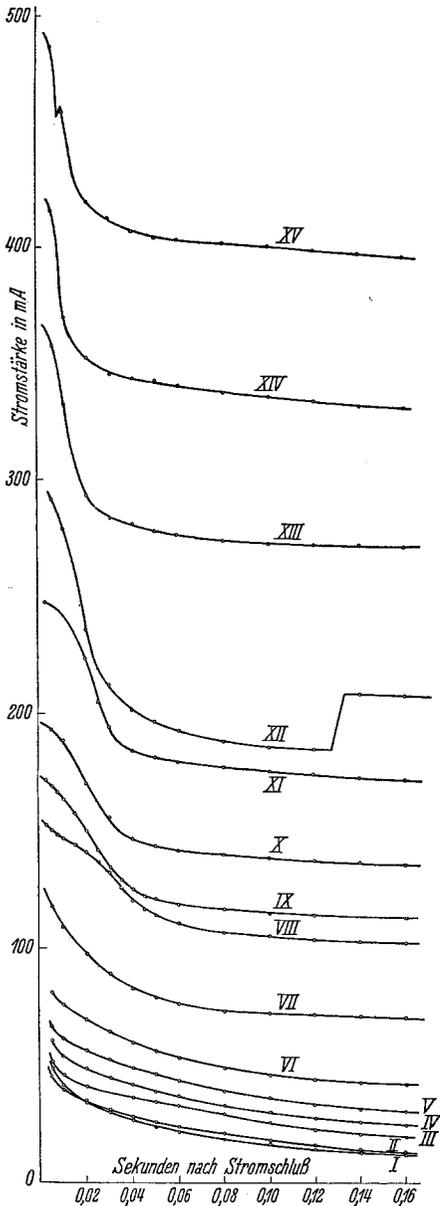


Fig. 9.

voltmeters und Oszillographen erhalten wurden, sind in Tabelle 4 zusammengefaßt und in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Das so erhaltene Zahlenmaterial ist im folgenden durch graphische Darstellung der verschiedenen Funktionen, die sich ergeben, ausgewertet.

In Fig. 11 sind die zeitlich zusammengestellten Werte von Stromstärke und Anodenpotential miteinander aufgetragen, wobei die einzelnen Versuche mit dem jeweils wirksamen Potential bezeichnet sind. Man sieht, daß bis zu einem wirksamen Potential von zirka 2.3 V der Zusammenhang ein praktisch geradliniger ist, während von einem

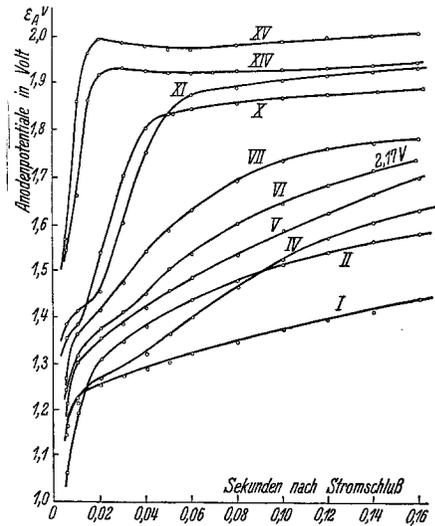


Fig. 10.

angelegten Potential von 2.3 V an sich Kurven ergeben, welche in ihrem rechten Teil angenähert parallel zur Ordinate (Stromachse) verlaufen.

Aus den in Fig. 12 a linear, in 12 b einfach logarithmisch dargestellten Stromspannungskurven zu verschiedenen Zeitpunkten ist fol-

gendes ersichtlich: Für die ganz kurze Zeit von 0·005 Sekunden ist der Verlauf der logarithmischen Kurve ein geradliniger, bei den mittel-

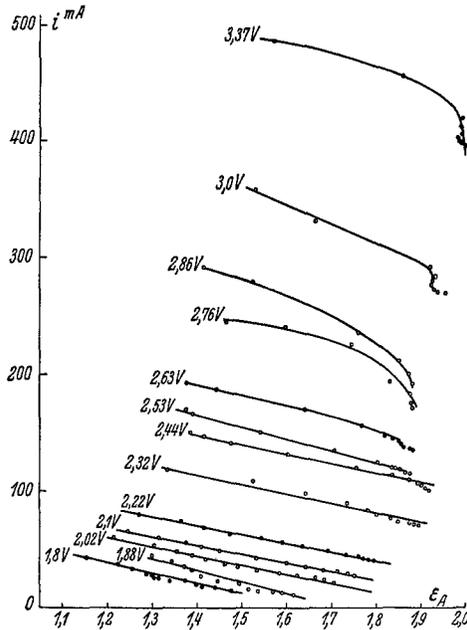


Fig. 11.

langen Zeiten von 0·05—0·2 Sekunden ergaben sich deutlich gebrochene Linien, während nach längeren Zeiten wieder ein sehr ange-

Tabelle 5.

$$1 \text{ cm}^2 = 0\cdot01 \text{ Sekunden} \cdot 0\cdot01 \text{ A} = 10^{-4} \text{ A/Sek.}$$

Versuchs-Nr.	Angelegte Spannung E in Volt	Anfangsstromstärke in Milliampere	Ausplanmetrierte Fläche in Quadratcentimetern	Abweichung vom Mittelwert in Quadratcentimetern
II	1·85	48·6	17·5	— 1·8
III	1·91	44·8	17·6	— 1·2
IV	2·03	51	18·1	— 0·2
V	2·12	60·2	18·8	—
VI	2·24	66·3	19·0	+ 0·2
VII	2·38	80·8	18·1	— 0·7
VIII	2·48	118	16·9	— 1·9
IX	2·58	151	19·9	+ 1·1
X	2·70	169·5	17·8	— 1·0
XI	2·82	193	18·8	—
XII	2·94	247	23·7	+ 4·9
XIV	3·13	358	19·1	+ 0·3
XV	3·47	487	20·8	+ 2·0

nähert linearer Verlauf vorhanden ist. Die Neigung der Kurven bei kurzen Zeiten vor dem Knick ist jedenfalls wesentlich kleiner als die

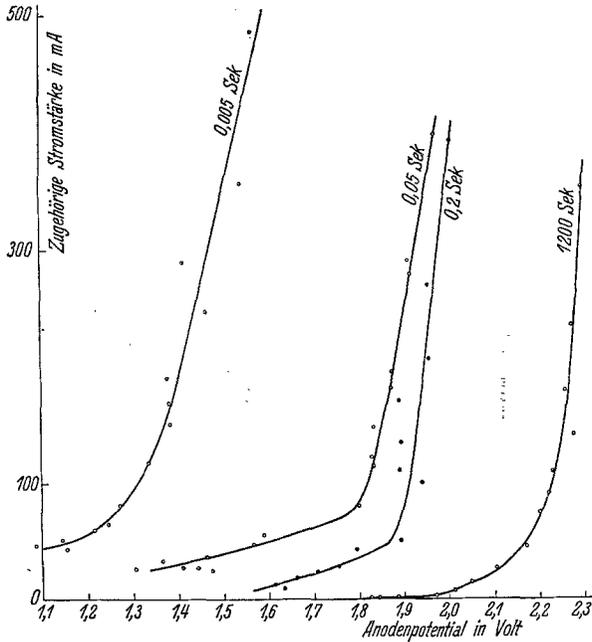


Fig. 12 a.

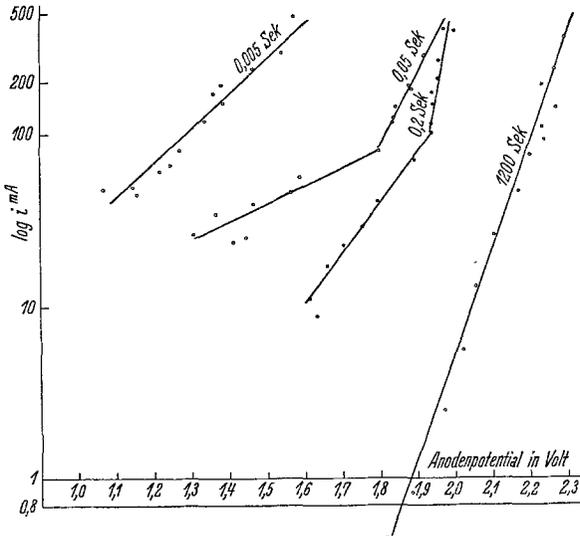


Fig. 12 b.

nach dem Knick. Nachdem P. T. HOAR bei niedrigen Potentialen über längere Zeiten die Gültigkeit des $1/t^2$ -Gesetzes festgestellt hat,

sind in dem nächsten Diagramm, Fig. 13, die Kurven für $1/i^2$ für verschieden angelegte Potentiale aufgetragen. Die Maßstäbe sind, um die Kurven auf einem einzigen Blatt darstellen zu können, verschieden gewählt, da der Maßstab für den Verlauf der Kurve unwesentlich ist.

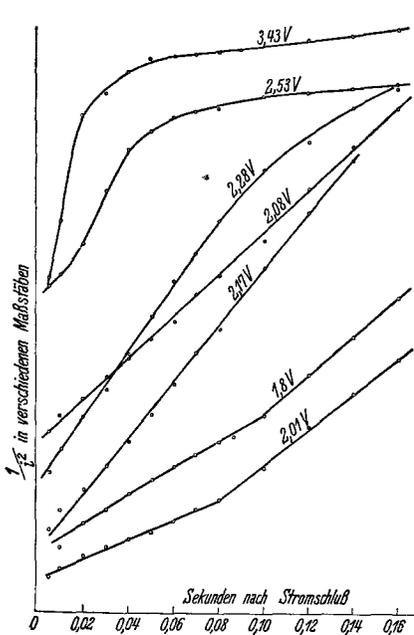


Fig. 13.

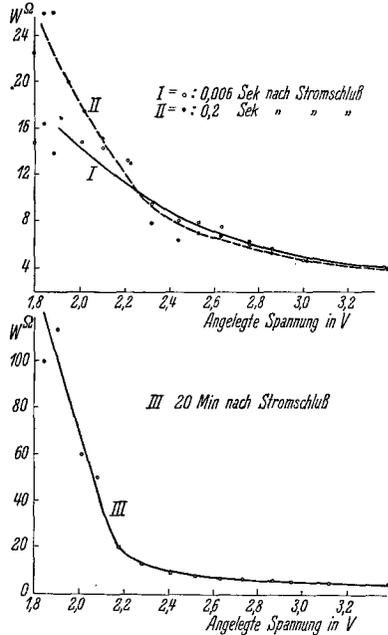


Fig. 14.

Man sieht, daß das $1/i^2$ -Gesetz bis zu einem angelegten Potential von 2.3 V sehr angenähert gilt, während bei höher angelegten Potentialen die Kurven von dem geradlinigen Verlauf stark abweichen.

Eine weitere wichtige Tatsache ergibt sich durch Ausplanimetrieren der Kurven der Fig. 9 bis zu einem Zeitpunkt von 0.16 Sekunden. Diese Planimetrierung ergibt die Strommenge in 10^{-4} A/Sek., welche bis zu diesem Zeitpunkte durch die Zelle fließt.

Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich, ist diese Strommenge in allen Fällen ungefähr die gleiche und steigt bei Erhöhung der Spannung nur um wenige Prozente an.

Weitere interessante Resultate ergibt die Berechnung des Widerstandes des gesamten Systems, der nach der Formel $W = \frac{E - (E_A - E_K)}{i}$ berechnet werden kann. Das äußerst überraschende Ergebnis dieser Auswertung ist jenes, daß bei den Versuchen mit niedriger angelegter Spannung während des Versuches ein starkes Ansteigen des so be-

Tabelle 6.

Zusammenstellung der aus den Versuchen I—XV berechneten Widerstandswerte in Ohm.

Sekunden nach Strom- schluß	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
0·005	14·7	16·5	13·7	16·9	14·7	14·2	13·1	9·4	7·95	7·9	7·45	6·0	5·65	4·74	4·23
0·01	15·5	16·7	14·5	17·4	14·8	14·3	12·7	8·3	7·95	8·0	7·25	5·55	5·5	4·75	3·88
0·02	16·9	16·6	15·8	18·2	15·4	14·4	13·1	8·2	8·0	7·56	6·9	5·3	5·53	4·5	3·90
0·03	17·9	17·4	17·0	—	16·0	14·9	13·3	7·9	7·45	7·35	6·7	5·75	5·73	4·62	3·98
0·04	18·3	18·6	18·3	19·2	16·4	15·1	13·2	8·0	6·9	7·1	6·74	5·85	5·94	4·68	4·05
0·05	19·1	19·2	18·4	18·7	16·5	15·0	13·2	8·1	6·55	7·1	6·74	5·95	6·06	4·73	4·12
0·06	19·3	19·8	19·6	18·7	16·8	15·1	13·1	8·0	6·45	7·15	6·78	6·0	6·17	4·77	4·12
0·08	20·2	21·1	20·8	18·8	17·4	15·0	13·0	8·1	6·5	7·17	6·8	6·08	6·25	4·80	4·08
0·10	20·2	22	22·8	18·9	17·4	15·4	13·0	8·1	6·47	7·2	6·84	6·13	6·25	4·80	4·12
0·12	21·2	23·6	23	19·5	17·5	15·2	12·9	8·0	6·5	7·15	6·8	6·18	6·23	4·80	4·12
0·14	21·8	23·9	24·5	19·5	17·1	15·1	13·0	7·9	6·5	7·13	6·78	6·23	5·44	4·79	4·12
0·16	21·6	24·8	24·5	19·6	17·0	14·9	13·0	7·9	6·45	7·13	6·78	6·23	5·44	4·78	4·12
0·20	22·4	26·8	26·8	20·0	17·3	15·0	12·8	7·8	6·4	7·15	6·78	6·23	5·34	4·77	4·10
1200	33·3	98	118	60	50	19·5	12·6	9·1	7·5	7·2	6·8	6·2	5·1	4·9	4·10

rechneten Widerstandes vorhanden ist, während der Widerstand bei höher angelegten Spannungen praktisch über die ganze Versuchsdauer konstant bleibt, wie dies Tabelle 6 aufzeigt. In der folgenden Fig. 14 sind die errechneten Widerstandswerte mit der angelegten Spannung für verschiedene Zeiten nach Stromschluß aufgetragen.

Diskussion der Resultate.

Zur Diskussion der Resultate gehen wir zweckmäßig von der eingangs zitierten Arbeit von HOAR aus, wo festgestellt wurde, daß bei niedrigen Potentialen von etwa 1.4 V der Stromabfall an einer anodisch polarisierten Platinelektrode nach dem $1/i^2$ -Gesetz vor sich geht. Wie aus Fig. 13 ersichtlich, ist diese Erscheinung praktisch bis zu wirksamen Potentialen von etwa 2.3 V der Fall, während bei höher angelegtem Potential der Verlauf einer $1/i^2$ -Kurve ein völlig abweichender wird. Aus der Berechnung von HOAR, S. 636, ergibt sich durch leichte Umrechnung, daß die bei dem $1/i^2$ -Verlauf entsprechende Strommenge $11 \cdot 10^{-4}$ A/Sek. beträgt. Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß diese Zahlen für den anfänglichen Stromverbrauch bis zu den höchsten angelegten Potentialen angenähert konstant sind und von 17.5 A/Sek. bei einem Potential von 1.8 V auf etwa 22 bei dem wirksamen Potential von 3.5 V ansteigen. Die von uns erhaltenen Zahlen stimmen größenordnungsmäßig mit der Zahl von HOAR ausgezeichnet überein, besonders wenn man bedenkt, daß offenbar ein Gang vorhanden ist. Extrapoliert man von unseren Zahlen geradlinig auf das von HOAR angewendete Potential von 1.227 V, so erhält man eine Zahl von $14.5 \cdot 10^{-4}$, was mit den Versuchen von HOAR praktisch übereinstimmt. Die Versuchsdauer betrug bei den von HOAR angelegten niedrigen Spannungen 400 Minuten, während sie bei den höchsten Potentialen nur 0.2 Sekunden beträgt. Damit scheint der Beweis einwandfrei erbracht, daß die anfängliche Potentialänderung bzw. Stromänderung in allen Fällen auf dieselbe Erscheinung zurückzuführen ist, u. zw. ist diese Erscheinung dadurch charakterisiert, daß für ihren zeitlichen Verlauf das $1/i^2$ -Gesetz gilt.

Für das $1/i^2$ -Gesetz haben wir abgeleitet ⁷ und an vielen Beispielen belegt, daß es immer erst dann eintritt, wenn die Porenoberfläche des Metalls von zirka 10^{-4} cm² auf 1 cm² Gesamtfläche maßgebend ist. Vergleicht man damit den von HOAR in seiner Gleichung, S. 634, gegebenen Ansatz, wonach der Porenwiderstand durch in den Poren niedergeschlagenes Platinoxid erfolgen soll, so läßt sich leicht zeigen, daß dieser

⁷ Vgl. Buch, S. 41.

Ansatz zu einer anderen Form des Bedeckungsgesetzes führt, nämlich zu dem Ansatz des Flächenbedeckungsgesetzes. Wenn die Widerstandsvermehrung dadurch hervorgerufen wird, daß sich Platin-oxyd *in* den Poren ablagert, so wird die freie Fläche in den Poren kleiner, d. h. durch die Wirkung des Stromes tritt eine Flächenverminderung ein, die wir entsprechend den Ansätzen des Flächenbedeckungsgesetzes als Gleichung

$$d m = K i d t = \frac{\delta d F}{s} \quad (1)$$

schreiben können. Integrieren wir diese Gleichung, so erhalten wir

$$\int_0^t d F = F' = s K i t \quad (2)$$

Der Widerstand in den Poren zur Zeit Null ist gegeben durch

$$W_0 = \frac{\delta}{K F_0'} \quad (3)$$

Durch weitere Abdeckung um F' würde der Widerstand steigen und wäre zur Zeit t entsprechend

$$W = \frac{\delta}{K (F_0' - F')} = \frac{\delta}{K (F_0' - A \int_0^t i d t)} \quad (4)$$

oder bei Umrechnen auf E entsprechend

$$E = i \left(W_0 + \frac{\delta}{K (F_0' - F')} \right) \quad (5)$$

Dieser Ansatz ist in etwas anderer Schreibweise identisch mit dem Ansatz für das Flächenbedeckungsgesetz und führt in Übereinstimmung mit diesem Gesetz zu einem Absinken des Stromes.

Nimmt man dagegen an, daß die Widerstandsvermehrung bei konstanter Porenoberfläche durch Dickenwachstum der Schicht erfolgt, so erhält man die Grundgleichung

$$d m = K i d t = \frac{F' d \delta}{s}; \quad d \delta = \frac{s K i d t}{F'} \quad (6)$$

die ohne weiteres zu der Gleichung

$$E = i (W_0 - A \int_0^t i d t) \quad (7)$$

führt, welche mit der Gleichung, die HOAR abgeleitet hat, identisch ist. Die Grundlage der Berechnung ist also die gleiche wie die bei der Berechnung des Tiefenbedeckungsgesetzes, u. zw. ist die Gleichung

unter denselben Bedingungen abgeleitet wie das Tiefenbedeckungsgesetz von MÜLLER und KONOPICKY.

In der Berechnung auf S. 636 schreibt HOAR, daß durch die abgeschiedene Menge Platinoxid die Schicht über die ganze Fläche nur um einige wenige Molekularschichten Platinoxid verdickt ist.

Solche Berechnungen haben wir für das Tiefenbedeckungsgesetz mehrfach angestellt und sind dabei zu dem Resultat gekommen, daß tatsächlich bei Verteilung der abgeschiedenen Mengen auf die ganze Oberfläche die Widerstandsvergrößerung wesentlich geringer herauskommt, als sie tatsächlich ist. Aus diesem Dilemma — beim Zuwachsen der Poren müßte die Form der Kurve eine andere sein, und andererseits ist die Widerstandsvergrößerung höher, als erwartet — hilft unseres Erachtens folgende Überlegung:

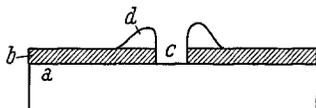


Fig. 15.

Ist a das Metall, b , sehr vergrößert, die Deckschicht und c eine Pore, so ist es natürlich sehr wahrscheinlich, daß das frisch abgeschiedene Salz sich zunächst und am stärksten am oberen Rand der Poren als Ring d abscheidet und sich nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt. In diesem Fall ist das Längenwachstum der Poren natürlich ein wesentlich größeres, als wenn wir den Zuwachs auf die ganze Deckschicht verteilen, andererseits wird dieser Längenzuwachs natürlich ebenfalls der abgeschiedenen Menge des Deckschichtenmaterials proportional sein.

Es erscheint danach klar, daß man die Stromverminderung oder Polarisation in dem Gebiet, wo das Inlösengehen des Platins den Stromtransport vermittelt, auf ein Dickenwachstum der Poren zurückführen muß. Aus den in Tabelle 6 berechneten Werten des Widerstandes ergibt sich als Porenwiderstand zur Zeit 0 im Mittel etwa 13—16 Ohm. Nimmt man an, daß die Poren zu Beginn mit n Schwefelsäure angefüllt sind, nimmt man zirka $2000 \cdot 10^{-4}$ als Leitfähigkeit und die Dicke der Schicht mit der Größenordnung 10^{-6} an, so kommt die freie Fläche zu $3 \cdot 10^{-1}$ cm heraus, die zweifellos zu groß ist. Um auf einen theoretisch wahrscheinlichen Wert der Porenfläche zu kommen, müßte die Leitfähigkeit in den Poren ungefähr $7 \cdot 10^{-4}$ betragen. Dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit allen unseren bisherigen

Beobachtungen⁸, wonach die Leitfähigkeit in den Poren wesentlich kleiner herauskommt, als die Leitfähigkeit des benutzten Elektrolyten ist. Diese Tatsache kann einmal so erklärt werden, daß in den Poren ein Verschwinden von Wasserstoffionen, welche die hohe Leitfähigkeit bewirken, dadurch eintritt, daß das Metall in den Poren in Lösung geht und auf diese Art eine Salzlösung von wesentlich geringerer Leitfähigkeit entsteht. Eine weitere Verringerung der Leitfähigkeit erscheint dadurch möglich, daß in den Poren eine Adsorption dieses Salzes stattfindet, welche natürlich weiterhin eine Verringerung der Leitfähigkeit zur Folge hat.

Über die Verteilung der Poren auf der Oberfläche lassen sich auf Grund der mehrfach beschriebenen Tatsachen⁹ der Abhängigkeit der EMK eines bedeckten Metalles von der Größe der Anionen wenig angenäherte Schlüsse ziehen. Leider liegen über die Größe der Anionen in wässrigen Lösungen keine genauen Daten vor. Nach allem, was bekannt ist, werden sie durch die mitgeführte Wassermenge größer sein als die aus röntgenographischen Kristallmessungen abgeleiteten Werte. Nimmt man einen Durchmesser von etwa 10 Angström an, so wäre der Durchmesser einer Pore also von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} cm, die Fläche einer Pore also in der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-14} cm², so daß auf 1 cm² bei einer Gesamtläche von 10^{-4} cm² größenordnungsmäßig 10^8 bis 10^{10} einzelne Poren kommen, was einer sehr gleichmäßigen Verteilung entspricht. Der Widerstand wächst während des Inlösengehens im Mittel der Versuche von zirka 15 auf zirka 60 Ω , d. h. auf das Vierfache, an. Die Dicke der Schicht muß also am Rand der Poren um das ungefähr Vierfache, also von zirka 10^{-6} auf $4 \cdot 10^{-6}$ cm wachsen. Nimmt man nun an, daß diese Schicht aus Platinoxid besteht, das sich durch Hydrolyse abgeschieden hat, so würde das Volumen $3 \cdot 5 \cdot 10^{-9}$ cm³ betragen, woraus sich die bedeckte Fläche zu ungefähr $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ cm² berechnet. Dies stimmt mit der obigen Überlegung, daß das Dickenwachstum nicht über die ganze Oberfläche, sondern nur am Rande der Poren eintritt, ausgezeichnet überein, u. zw. würde die Bedeckung ungefähr die zehnfache Fläche der Poren ausmachen. Der sich aufrichtende Wall von Platinoxid würde also den dreifachen Durchmesser der eigentlichen Poren besitzen.

Im Gegensatz zu dem anfänglichen Verlauf der anodischen Polarisation am Platin zeigen die nach etwa 20 Minuten erreichten End-

⁸ Vgl. Buch, S. 17.

⁹ Vgl. Buch, S. 54.

werte ein vollständig normales Verhalten, da bei Auftragen des Logarithmus der Stromstärke mit der Spannung eine geradlinige Kurve, wie sie für alle derartigen Überspannungserscheinungen zu erwarten ist, beobachtet wird.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß an einer anodisch polarisierten Platinanode in 2 *n* Schwefelsäure zwei Vorgänge nebeneinander stattfinden. Der eine Vorgang ist das anodische Inlösengehen von Platin, das in den Poren einer zweifellos oxydischen Deckschicht stattfindet und bis zu wirksamen Potentialen von etwa 2·2 V den an der anodischen Deckschicht stattfindenden Vorgang der Sauerstoffentwicklung weit überwiegt. Dieser Vorgang ist es, der die eigenartige zeitliche Einstellung des Potentials in erster Linie bewirkt. Er beansprucht ganz unabhängig von dem angelegten Potential eine Strommenge von $18 \cdot 10^{-4}$ Cb im Mittel und braucht bei niedrigen Potentialen — bei 1·227 V nach den Messungen von HOAR — zirka 400 Minuten, bei 1·8 V zirka 2, bei 2·2 V 0·2 und bei 3·5 V nur noch 0·02 Sekunden. Wahrscheinlich tritt sofort Hydrolyse der in Lösung gegangenen Platinionen ein, welche zu einer Verlängerung der Poren führt. Unabhängig davon setzt auf dem bedeckten Teil der Elektrode die Sauerstoffentwicklung nach einem logarithmischen Überspannungsgesetz ein. Aber auch hier findet mit der Zeit noch ein Absinken der Stromstärke statt, das auf Grund der bisherigen Versuche noch nicht erklärt werden kann und sich in einem schwachen asymptotischen Ansteigen der Spannung unter gleichzeitigem Absinken der Stromstärke zeigt.

Zusammenfassung.

Der zeitliche Verlauf der anodischen Polarisation blanken Platins in 2 *n* Schwefelsäure wurde mit Hilfe einer Anordnung gemessen, die es gestattet, sowohl die Stromzeitkurve wie auch die Spannungszeitkurve aufzunehmen. Es wurde das wirksame Potential von 1·8 bis 3·5 V untersucht, wobei als Kathode eine Platinnetzkatode diente, die sich im Wasserstoff befand und deren Potential durch Vorpolarisation jeweils auf den Versuchswert gebracht war, so daß Schwankungen des kathodischen Potentials nur im verschwindenden Maß eintreten konnten. Es ergab sich, daß die Potentialzeitkurve in allen Fällen der Stromzeitkurve vollständig entsprach, was dadurch erwiesen werden konnte, daß die Auftragung zusammengehöriger Potentiale und Stromwerte in gleichen Versuchen gerade Linien ergab.

Das Verhältnis der Anfangsstromstärke, gemessen nach 0·005 Sekunden, und der Endstromstärke nach 20 Minuten variiert außerordent-

lich stark. Bei 1·8 wirksamen Potentialen ist dieses Verhältnis ungefähr 150, bei zirka 2·16 V noch ungefähr das Zehnfache, bei wirksamen Potentialen über 3 V nur noch ungefähr das Eineinhalbfache.

Durch Planimetrieren konnte festgestellt werden, daß die bei der Elektrolyse durchgehende Strommenge während des ersten starken Stromabfalles vom wirksamen Potential beinahe unabhängig ist und im Mittel aus den Versuchen ungefähr $18 \cdot 10^{-4}$ Cb beträgt. Dieser Wert ist praktisch gleich dem von HOAR gefundenen Wert für die bei der Elektrolyse bei 1·28 V durchgehende Strommenge. Bis zu 2·3 V wirksamer Spannung, bis zu welchem Potential die für die Sauerstoffentwicklung verbrauchte Strommenge sehr klein ist, fällt die Stromstärke wie bei den Versuchen von HOAR nach dem zweiten Bedeckungsgesetz (Tiefenbedeckungsgesetz) ab, wobei das reziproke Quadrat der Stromstärke proportional dem Verlauf der Zeit ist. Ein Stromabfall nach diesem Gesetz entspricht dem Inlösungsgehen eines Metalles, das bis auf eine Porenfläche von ungefähr 10^{-4} cm^2 auf 1 cm^2 von einer Oxydschicht abgedeckt ist.

Bei anodischer Polarisation an einer Platinoberfläche gehen also zwei Vorgänge der Hauptsache nach hintereinander vor sich. Anfangs überwiegt der erste Vorgang vollständig. Je höher das wirksame Potential ist, desto eher tritt die Sauerstoffentwicklung ein, u. zw. entspricht in diesem Fall der erste Abfall der Stromstärke dem Inlösungsgehen des Platins in den Poren, welcher bis zu einem Anodenpotential von etwa 2 V das einzige ist, was durch die Konstanz der für diesen Fall verbrauchten Coulomb erwiesen wird. Erst wenn in den Poren die Deckschichtenpolarisation über 2 V angestiegen ist, tritt auch die Sauerstoffentwicklung ein. Auch diese zeigt noch einen zeitlichen Stromstärkeabfall, der aber, verglichen mit dem Stromstärkeabfall durch das Zuwachsen der Poren, verhältnismäßig klein ist.

Bei der Durchführung dieser Untersuchung wurden wir von der Österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe (Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft) durch die zur Verfügungstellung einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie und durch Bereitstellung von Mitteln für Material unterstützt, wofür wir hier unseren besten Dank aussprechen.