

## Der Einfluß des elektrochemischen Metallpolierens auf die Wasserstoffüberspannung

Von

Ch. I. Noninski und S. S. Parlapanska

Aus dem Höheren Chemisch-technologischen Institut, Sofia, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. April 1975;  
in endgültiger Form am 23. Juni 1975)

### *Influence of Electropolishing on the Hydrogen Overpotential*

An experimental study of hydrogen overpotential on electropolished and non-polished metals with low, average and high overvoltage values has been made. The data in the literature on this subject are poor and contradictory.

Platinum, iron, nickel, aluminum, silver, copper, lead and zinc were used as samples in the investigation.

It has been established that electropolishing causes an increase of hydrogen overpotential on metals with low overpotential and a decrease on metals with average and high overvoltage values. A qualitative explanation is given.

Das elektrochemische Polieren der Metalle als eine Methode der Oberflächenbearbeitung verändert den Zustand der Metalloberfläche<sup>1-3</sup>. Es ist sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkt aus von Interesse, den Einfluß dieses Vorgangs auf die Wasserstoffüberspannung zu studieren. Die Literaturangaben hierüber sind sehr spärlich. *Azzam*<sup>4</sup> sowie *Azzam* und *Bockris*<sup>5</sup> stellen fest, daß elektrochemisches Polieren die Wasserstoffüberspannung bei Metallen mit hohen Überspannungswerten z. B. Blei, schwach beeinflusst, dagegen bei Metallen mit niedrigen Wasserstoffüberspannungswerten, z. B. Nickel und Wolfram, erhöht. *Tajima*, *Nakamura* und *Mori*<sup>6</sup> sowie *Tajima*, *Fujiwara* und *Mori*<sup>7</sup> haben eine erhöhte Wasserstoffüberspannung bei Titan nach elektrochemischen Polieren festgestellt. *Toshihiko*<sup>8</sup> hat eine erhöhte Wasserstoffüberspannung als Resultat der chemischen Polierung bei Nickel und Kupfer beobachtet. *Ammar*<sup>9</sup> untersucht diesen Effekt bei Zinn, Aluminium und Eisen und konstatiert nach elektrochemischen Polieren eine Erniedrigung der Wasser-

stoffüberspannung. Wie daraus ersichtlich, sind die Literaturangaben über den Einfluß des elektrochemischen Polierens der Metalle auf die Wasserstoffüberspannung nicht nur spärlich, sondern auch widersprechend.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, eine vergleichende und verhältnismäßig komplette Untersuchung des Einflusses elektrochemischer Polierung auf die Wasserstoffüberspannung durchzuführen, welche Metalle mit niedrigen, mittleren und hohen Wasserstoffüberspannungswerten umfaßt. Es wurden dafür die *Tafelschen Kurven* unter gleichen Bedingungen auf unpolierte und elektrochemisch polierte Metalle aufgenommen.

### Experimenteller Teil

Die zur Durchführung der Polarisationsmessungen nötige Apparatur bestand aus einem System zur Gewinnung und Reinigung des Wasserstoffs, einem Elektrolysetrog zur Vorelektrolyse der Lösungen und einem Zentralelektrolysetrog für die Polarisationsmessungen selbst. Der Wasserstoff wurde durch Wasserelektrolyse gewonnen. Als Elektrolyt diente 10—15proz. KOH-Lösung. Die Elektrolyse wurde mit Hilfe von Nickel-Elektroden bei 2—3 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte bewerkstelligt. Der anfallende Wasserstoff wurde von Sauerstoff durch 5proz. alkal. Pyrogallollösung und nachfolgende katalytische Bindung der letzten Spuren in einem Glasrohr mit Palladiumasbest bei 300—400 °C befreit.

Das Messen der Wasserstoffüberspannung erfolgte mit Hilfe eines Kompensationsschemas nach dem direkten Verfahren. Die angewandten Stromdichten wurden mit Hilfe eines Mikroamperemeters und Milliampere-meters Goerz, Genauigkeitsklasse 0,5, abgelesen. Das Potential der untersuchten Elektrode (Überspannung der Wasserstoffentwicklung) wurde gegenüber dem Potential der Vergleichs-Wasserstoffelektrode mit Hilfe des Potentiometers PPTW-R307, Klasse 0,015, des normalen Westonelements „Norma“ und eines Galvanometers, Genauigkeitsklasse 0,5, Empfindlichkeit  $3 \cdot 10^{-8}$  A/Skalenteil gemessen. Die Lösungen wurden aus Salzsäure p. a. und Schwefelsäure p. a. bereitet. TGL — mit Garantie-schein. Vor den Versuchen wurden diese Lösungen durch 24stdg. Kathodenreduktion bei  $2 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> gereinigt. Die Temperatur bei den Versuchen wurde mit Hilfe eines Ultrathermostats auf  $\pm 0,02$  °C konstant gehalten.

Die unpolierten Elektroden wurden vor jeder Aufnahme der *Tafelschen* Kurve mechanisch gereinigt, elektrochemisch entfettet und auf chemischem Weg von den Oberflächenfilmen befreit.

Folgende Metalle wurden als Untersuchungsobjekte benutzt: Platin (99,9%), Eisen (kohlenstoffarmer Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt unterhalb 0,1%), Nickel (99,93%) Marke H 1 nach GOST 849-56, Aluminium (99,93%) Marke ABO nach GOST 3549-52, Elektrolytsilber (99,99%), Elektrolytkupfer (99,98%), Zink (99,96%) Marke ZO nach GOST 3610-57 und Blei (99,98%) Marke C 1 nach GOST 3778-56.

Das elektrochemische Polieren der Metalle wurde nach bekannten Methoden<sup>2, 3</sup> durchgeführt.

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse sind in den Abb. 1—4 dargestellt.

Abb. 1 zeigt die Versuchsergebnisse für Metalle (Platin, Eisen und Nickel), die sich durch niedrige Überspannung in 1N-Schwefelsäure bei 25 °C auszeichnen, im Bereich der Stromdichten:  $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup> für Platin,  $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> für Eisen und  $1 \cdot 10^{-6}$ — $4,5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> für Nickel.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß im ganzen untersuchten Intervall die Wasserstoffüberspannung auf den elektropolierten Elektroden höhere Werte aufweist. Diese Erhöhung beträgt 40—70 mV beim Platin (Kur-

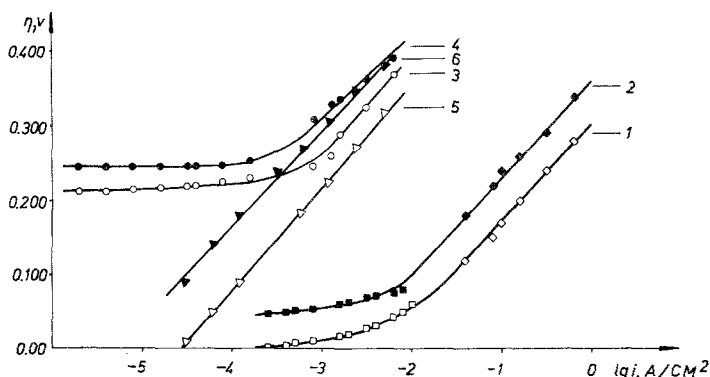


Abb. 1. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung bei unpolierten und elektrochemisch polierten Metallen mit niedrigen Wasserstoffüberspannungswerten (Platin, Eisen und Nickel) vom Logarithmus der Stromdichte bei 25 °C in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kurve 1: unpolierte Platinelektrode; Kurve 2: elektrochemisch polierte Platinelektrode; Kurve 3: unpolierte Eisenelektrode; Kurve 4: elektrochemisch polierte Eisenelektrode; Kurve 5: unpolierte Nickelelektrode; Kurve 6: elektrochemisch polierte Nickelelektrode

ven 1, 2), 50—60 mV beim Eisen (Kurven 3, 4) und 70—80 mV beim Nickel (Kurven 5, 6).

Auf Abb. 2 und 3 sind die Polarisationskurven von Aluminium, Kupfer und Silber, welche durch mittlere Wasserstoffüberspannungswerte charakterisiert sind, in 1N-Schwefelsäure und 1N-Salzsäure bei 25 °C dargestellt. Die Kurven für unpoliertes und elektrochemisch poliertes Aluminium in solchen Lösungen wurden im Stromdichtebereich  $1 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Die Polarisationskurven von Kupfer in 1N-Schwefelsäure wurden im Stromdichteintervall  $1 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> aufgenommen; in 1N-HCl wurden die Kupfer- und Silberelektroden bei  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $8 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> untersucht. Aus den Abbildungen ist zu ersehen, daß bei diesen Metallen, zum Unterschied von den Metallen mit niedriger Wasserstoffüberspannung, die elektrolytische Wasserstoffentwicklung mit verminderter Überspannung an den elektrochemisch polierten Elektroden erfolgt. Diese Verminderung beläuft sich beim Aluminium in 1N-HCl auf 40—50 mV (Abb. 2, Kurven 1, 2), in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 80—90 mV (Abb. 2, Kurven 3, 4). Die Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung einer elektropolierten Kupferelektrode ist 60—80 mV in 1N-HCl (Abb. 3, Kurven 3, 4), 140—150 mV in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abb. 2, Kurven 5, 6). Bei der Silberelektrode

ist die Wasserstoffüberspannungs-Verminderung in 1N-HCl gleich 50/60 mV (Abb. 3, Kurven 1, 2).

Die beobachtete scharfe Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung sowohl für die unpolierte als auch für die elektrochemisch polierte Kupfer-

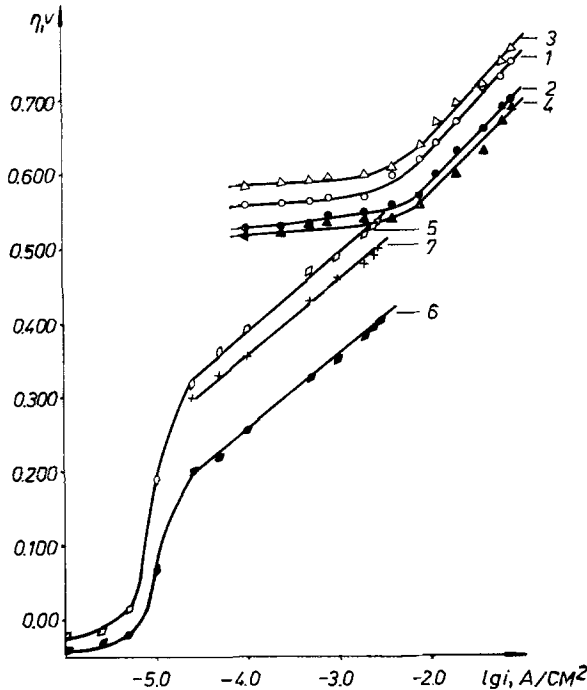


Abb. 2. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung bei unpolierten und elektrochemisch polierten Metallen mit mittleren Wasserstoffüberspannungswerten (Aluminium und Kupfer) vom Logarithmus der Stromdichte bei 25 °C. Kurve 1: unpolierte Aluminiumelektrode in 1N-HCl; Kurve 2: elektrochemisch polierte Aluminiumelektrode in 1N-HCl; Kurve 3: unpolierte Aluminiumelektrode in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Kurve 4: elektrochemisch polierte Aluminiumelektrode in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Kurve 5: unpolierte Kupferelektrode in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Kurve 6: elektrochemisch polierte Kupferelektrode in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Kurve 7: elektrochemisch polierte Kupferelektrode nach dauernder Kathodenreduktion bei der Stromdichte  $3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

elektrode (Abb. 2, Kurven 5, 6) bei Stromdichten von etwa  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, mit dem Übergang durch den Punkt der Nullladung verbunden\*.

\* Zum ersten Mal wurde eine derart scharfe Abweichung bei den Tafelschen Geraden im Potential der Nullladung von *Kolotirkin*<sup>10</sup> festgestellt. Später wurde ein solcher Polarisationskurvenknick bei mehreren Metallen konstatiert<sup>11-20</sup> (Blei, Kadmium, Indium, Zinn, Wismut, Gallium, Kupfer und Silber).

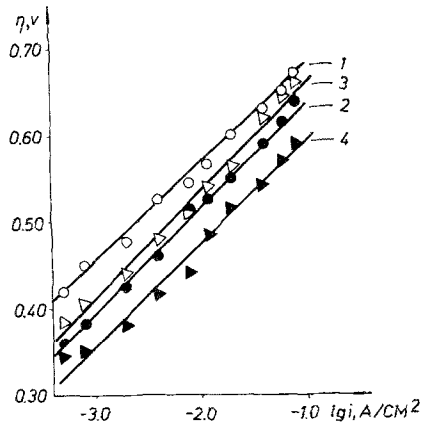


Abb. 3. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung bei unpolierten und elektrochemisch polierten Metallen (Silber und Kupfer) vom Logarithmus der Stromdichte in 1N-HCl bei 25 °C. Kurve 1: unpolierte Silberelektrode; Kurve 2: elektrochemisch polierte Silberelektrode; Kurve 3: unpolierte Kupferelektrode; Kurve 4: elektrochemisch polierte Kupferelektrode

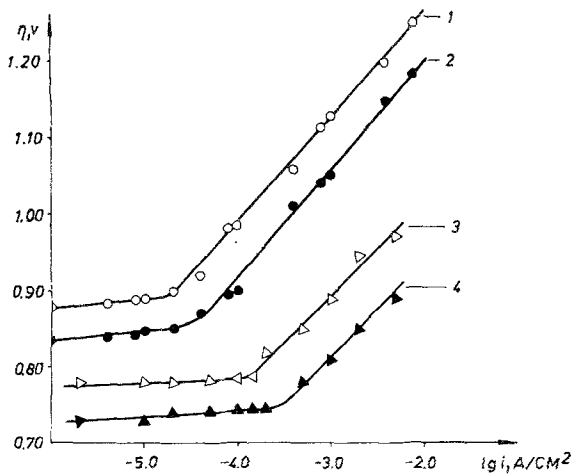


Abb. 4. Abhängigkeit der Wasserstoffüberspannung bei unpolierten und elektrochemisch polierten Metallen mit hohen Wasserstoffüberspannungswerten (Blei und Zink) vom Logarithmus der Stromdichte in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C. Kurve 1: unpolierte Bleielektrode; Kurve 2: elektrochemisch polierte Bleielektrode; Kurve 3: unpolierte Zinkelektrode; Kurve 4: elektrochemisch polierte Zinkelektrode

Auf Abb. 4 sind die Ergebnisse der Wasserstoffüberspannungsmessung bei unpoliertem und elektrochemisch poliertem Blei (Kurven 1 und 2) und Zink (Kurven 3 und 4) in  $1N\text{-H}_2\text{SO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  im Stromdichtebereich  $1 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> für das Blei und  $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> für das Zink dargestellt; Auch bei diesen Metallen, welche sich durch hohe Wasserstoffüberspannungswerte auszeichnen, vermindert das elektrochemische Polieren die Überspannung, und zwar um ungefähr den gleichen Wert (etwa 80 mV beim Blei: Kurven 1, 2; etwa 70 mV beim Zink: Kurven 3, 4).

Tabelle 1. Werte der Konstanten  $a$  und  $b$  der Tafelschen Gleichung für die kathodische Wasserstoffentwicklung an unpolierten und elektrochemisch polierten Metallen bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,2$ )

Metall		Konstante $a$	Konstante $b$
Platin	unpoliert	0,30	0,12
	elektrochem. poliert	0,36	0,13
Eisen	unpoliert	0,68	0,13
	elektrochem. poliert	0,71	0,12
Nickel	unpoliert	0,62	0,125
	elektrochem. poliert	0,69	0,13
Aluminium	unpoliert	0,89	0,115
	elektrochem. poliert	0,80	0,11
Silber	unpoliert	0,80	0,12
	elektrochem. poliert	0,75	0,12
Kupfer	unpoliert	0,82	0,11
	elektrochem. poliert	0,66	0,10
Zink	unpoliert	1,25	0,12
	elektrochem. poliert	1,17	0,12
Blei	unpoliert	1,55	0,13
	elektrochem. poliert	1,48	0,13

Wenn die elektrochemisch polierten Elektroden (Kupfer, Silber, Zink und Blei) vor Aufnahme der Polarisationskurven einer dauernden Kathodenreduktion unterworfen werden, erfahren die jeweiligen Wasserstoffüberspannungswerte dabei eine Erhöhung, die sich denjenigen der entsprechenden unpolierten Elektroden nähert (Abb. 2—4).

Dafür sei der Fall mit der Kupferelektrode (Abb. 2, Kurve 7) hervorgehoben, die einer kathodischen Reduktion (Stromdichte  $3 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, 8 Stdn.) unterworfen wurde. Die von uns erhaltenen Werte für die Konstanten der Tafelschen Gleichung bei Aufnahme der Kurven in  $1N\text{-H}_2\text{SO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  sind in Tab. 1 wiedergegeben. (Die Daten für das Silber wurden in  $1N\text{-HCl}$  bei derselben Temperatur ermittelt.)

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Unsere Untersuchungsergebnisse bestätigen die von *Azzam*, *Bockris*<sup>5</sup>, *Tajima*, *Nakamura*, *Mori*<sup>6</sup> und *Tajima*, *Fujiwara*, *Mori*<sup>7</sup> festgestellte Erhöhung der Wasserstoffüberspannung bei Metallen mit nied-

rigen Überspannungswerten nach ihrer Elektropolierung. Zum Unterschied von den in Arbeit<sup>5</sup> gegebenen Daten zeigen unsere experimentellen Ergebnisse, daß das Elektropolieren einen bedeutenden Einfluß auch auf die Überspannung der Metalle mit hohen Wasserstoffüberspannungswerten ausübt. Die von *Ammar*<sup>9</sup> konstatierte Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung bei Metallen mit niedrigen Überspannungswerten (Eisen) wurde durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt.

Die Ursache für die Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung, die von uns beobachtet wurde, kann nicht in der Veränderung der Oberflächengröße nach dem elektrochemischen Polieren gesucht werden, nachdem diese Veränderung (Verminderung der reellen Oberfläche bei Bestimmung der Stromdichte gegenüber der sichtbaren Fläche) gerade zum umgekehrten Effekt führt. Wenn man jedoch die Tatsache berücksichtigt, daß nach dem elektrochemischen Polieren auch eine Änderung in der chemischen Charakteristik der Oberfläche (Bildung von Oberflächen- und Chemosorptionsoxidschichten<sup>21</sup>) eintritt, erscheint es logisch, eine wahrscheinliche Erklärung des beobachteten Effekts eben darin zu suchen.

In manchen Arbeiten<sup>22-25</sup> wird behauptet, daß die Oxidschichten gewöhnlich die Wasserstoffüberspannung erhöhen. In Arbeit<sup>26</sup> aber stellen *Djakov* und *Kostoussova* fest, daß die Wasserstoffüberspannung an einer oxidierten Aluminiumoberfläche eine niedrigere ist als bei einer aktiven Aluminiumoberfläche (frei von Oxidschichten). Darauf ist indirekt auch in der Arbeit von *Klark* und *Akimov*<sup>27</sup> hingewiesen. Eine Erklärung für diese experimentellen Daten kann gegeben werden, wenn man von den Gleichungen ausgeht, die von einem der Autoren<sup>28</sup> vorliegender Arbeit abgeleitet wurden\*:

$$a = a_{\text{Pt}} + U_{\text{Pt}/M} \quad (1)$$

$$\eta = a_{\text{Pt}} + U_{\text{Pt}/M} + b \ln i \quad (2)$$

worin  $a$  und  $b$  die Konstanten der *Tafel*schen Gleichung für die Wasserstoffüberspannung,  $\eta$  die Überspannung der Wasserstoffentwicklung,  $a_{\text{Pt}}$  der Konstante  $a$  bezogen auf Platin,  $U_{\text{Pt}/M}$  die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Platin und der untersuchten Elektrode,  $i$  die Stromdichte ist. Aus den Gln. (1) und (2) ist zu ersehen, daß sich die Wasserstoffüberspannung bei Verminderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Platin und Metall der untersuchten Elektrode erniedrigt. Es ist bekannt, daß sich die Kontakt-Potentialdifferenz zwischen zwei

\* In dieser Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß es richtiger wäre, in Gl. (1) und (2) den entsprechenden Unterschied zwischen den Potentialen der Nulladung des Platins und des Kathodenmetalls zu benutzen.

Metallen durch den Unterschied in der Austrittsarbeit der beiden Metalle bestimmen läßt. Wenn eines der vergleichbaren Metalle Platin ist, so wird sich offensichtlich die Kontakt-Potentialdifferenz zwischen ihm und einem anderen weniger edlen Metall vermindern, wenn sich die Austrittsarbeit von diesem Metall erhöht. Andererseits ist bekannt<sup>29, 30</sup>, daß sich bei Metallen mit oxidierteter Oberfläche die Austrittsarbeit erhöht. Wie vorher erwähnt, hat das elektrochemische Polieren als Ergebnis eben die Bildung von Oxidschichten, was zur Erhöhung der Austrittsarbeit bei elektrochemisch polierten Metallen führt. Infolgedessen wird die Kontakt-Potentialdifferenz zwischen dem Platin und dem untersuchten Metall nach seinem elektrochemischen Polieren ( $U_{Pt/M}$ ) niedriger, und dies wird nach Gl. (1) und (2) zur Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung führen.

Die von uns festgestellte Erhöhung der Wasserstoffüberspannung nach elektrochemischem Polieren von Platin, Eisen und Nickel kann mit dem Entstehen einer reinen, von Oxidschichten freien Metalloberfläche erklärt werden, die sich als Resultat der elektrochemischen Polierung unter bestimmten Bedingungen formiert. Diese Annahme folgt aus unseren experimentellen Daten für die stationären Potentiale der bezeichneten Metalle, die nach dem elektrochemischen Polieren um etwa 30—70 mV negativer waren als jene der unpolierten Metallelektroden. Unsere Annahme wird auch durch die Ansicht von *Jacquet*<sup>31</sup>, *Popilov* und *Saitzeva*<sup>32</sup> bekräftigt, welche die Voraussetzung vertreten, daß in manchen Fällen eine Beseitigung der Oxidschichten von der Oberfläche der Metalle mit niedriger Überspannung (z. B. Nickel) nach deren elektrochemischem Polieren eintritt. Dabei wird sich die nach elektrochemischer Polierung ergebende reine Metalloberfläche durch eine niedrigere Austrittsarbeit, d. h. durch eine höhere Kontakt-Potentialdifferenz auszeichnen, und dies wird, im Einklang mit Gl. (1) und (2), als Ergebnis eine Erhöhung der Wasserstoffüberspannung bei diesen Metallen zur Folge haben. Diese Tatsache wurde eben auch bei den von uns durchgeführten Versuchen beobachtet.

### Literatur

- <sup>1</sup> *P. A. Jacquet*, Electrolytic and chemical polishing. London: 1950.
- <sup>2</sup> *W. I. Tegar*t, Electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry. London: Pergamon. 1956.
- <sup>3</sup> *P. W. Schtigolev*, Electrolitisheskoe i chimitscheskoe polirovanie metallov. Moskau: Isd. AN SSSR. 1959.
- <sup>4</sup> *A. Azzam*, Ph. D. Thesis. London: 1949.
- <sup>5</sup> *A. Azzam* und *J. O'M. Bockris*, Nature **165**, 403 (1950).
- <sup>6</sup> *S. Tajima*, *Y. Nakamura* und *T. Mori*, J. Electrochem. Soc. Japan **22**, 513 (1954).



- <sup>7</sup> *S. Tajima, M. Fujiwara und T. Mori*, J. Electrochem. Soc. Japan **24**, 212 (1956).
- <sup>8</sup> *K. Toshihiko*, Bull. Jamagata Univ. (Nature Sci.) **4**, 351 (1958).
- <sup>9</sup> *I. A. Ammar*, J. Chem. Unit. Arab. Rep. **4**, 31 (1961).
- <sup>10</sup> *J. Kolotirkin und L. Medvedeva*, Trudi soweschtanii electrochimii AN SSSR, M., 1953.
- <sup>11</sup> *W. Bistrov und L. Krischtalik*, Elektrokhemia [russ.] **3**, 1345 (1967).
- <sup>12</sup> *W. Bistrov und L. Krischtalik*, Elektrokhemia [russ.] **3**, 1499 (1967).
- <sup>13</sup> *A. Kilimnik und A. Rotinjan*, Elektrokhemia [russ.] **5**, 1239 (1969).
- <sup>14</sup> *E. Lewin und A. Rotinjan*, Elektrokhemia [russ.] **6**, 383 (1970).
- <sup>15</sup> *S. Lanina und Z. Joja*, Elektrokhemia [russ.] **5**, 359 (1969).
- <sup>16</sup> *A. Kilimnik und A. Rotinjan*, Elektrokhemia [russ.] **6**, 385 (1970).
- <sup>17</sup> *M. Mjagi und U. Palm*, Utschenie sapiski Tartuskowo Universiteta **193**, 96 (1966).
- <sup>18</sup> *S. A. Joja und W. A. Makarova*, Elektrokhemia [russ.] **1**, 230 (1965).
- <sup>19</sup> *S. J. Lanina und S. A. Joja*, Elektrokhemia [russ.] **5**, 359 (1969).
- <sup>20</sup> *J. O'M. Bockris und N. Pentland*, Trans. Faraday Soc. **48**, 833 (1952).
- <sup>21</sup> *W. I. Leiner und N. T. Kudrjantzev*, Osnowi galwanostegii, Metallurgisdat, S. 130—132, (1953).
- <sup>22</sup> *P. Platonova und S. Lewina*, J. fisitsch. khimii [russ.] **21**, 331 (1947).
- <sup>23</sup> *S. Rosenzweig und B. Kabanov*, J. fisitsch. khimii [russ.] **22**, 513 (1948).
- <sup>24</sup> *B. Kabanov und E. Barelko*, J. fisitsch. khimii [russ.] **31**, 2501 (1957).
- <sup>25</sup> *A. Frumkin*, Farad. Soc., Discuss on electrode processes **1**, 57 (1947).
- <sup>26</sup> *A. Djakov und T. Kostoussova*, J. fisitsch. khimii [russ.] **34**, 1610 (1960).
- <sup>27</sup> *G. Klark und G. Akimov*, Trudi wtoroi konferenzii po korosii metallov, Band II, 33, 1943.
- <sup>28</sup> *Chr. I. Noninski*, Dokl. Bulg. Akad. Nauk, Abtl. für phys. mathem. u. techn. Wiss., Serie Phys. **6**, 407 (1956).
- <sup>29</sup> *J. Giner und E. Lange*, Naturwissenschaften **40**, 506 (1953).
- <sup>30</sup> *B. M. Zarev*, Kontaknaja rasnost potentialov, G.I.T.L., Moskwa, 1949.
- <sup>31</sup> *P. A. Jacquet*, Atomes **8**, 183 (1953).
- <sup>32</sup> *L. Popilov und L. Saitzeva*, Elektropolirowanie i elektrotrowlenie metallo graphitscheskich schliffow, Moskwa, 1963.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. Ch. I. Noninski*  
*Höheres Chemisch-technologisches*  
*Institut*  
*Sofia*  
*Bulgarien*