

Mechano-elektrochemische Effekte, III [1] Verschiebung des elektrochemischen Potentials bei plastischer Deformation von Kupfer in nichtwäßrigen Elektrolyten

Viktor Gutmann*, Wolfgang Kantner und Wolfgang Linert

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien,
Österreich

(Eingegangen 16. Januar 1986. Angenommen 5. Februar 1986)

*Mechano-Electrochemical Effects, Part III. Electrochemical Potential Shifts Due to
Plastic Deformation of Copper in Non-aqueous Electrolytes*

Shifts of the “current free” electrochemical potentials have been measured in the course of mechanical deformation of copper in electrolyte solutions of N,N-dimethylformamide (*DMF*), N,N-dimethylthioformamide (*DMTF*) and acetonitrile (*An*). Shifts towards negative potentials are observed in *DMF* and in *DMTF*, towards positive values in *An*. By increasing the oxygen concentration the potential shifts are increased in *DMF*, decreased in *DMTF* and reversed in sign in *An*. As the temperature is increased, the potential shifts are decreased in *DMF* and *DMTF* and increased in *An*. After cooling to room temperature the potential shifts are found at positive potentials in *DMF*, whereas in *An* the value found at the highest temperature is retained after cooling. The observations suggest characteristic changes in both copper and copperoxide superstructures at the metal-solvent interface.

(*Keywords: Mechano-electrochemical effects on copper; Nonaqueous electrolytes; Superstructures on copper; Redox potentials during plastic deformation of the electrode*)

Einleitung

In den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe wurde der Einfluß der Zusammensetzung wäßriger Elektrolyte auf mechano-elektrochemische Effekte (*MEE*) an Kupferelektroden untersucht [1, 2]. Es zeigte sich, daß an der Metalloberfläche oxidische Überstrukturen vorliegen, deren Säurebeständigkeit größer ist als diejenige stöchiometrisch zusammengesetzter Kupferoxide. Oxidische Überstrukturen entstehen bereits bei der Wechselwirkung von Kupfer mit wäßrigen Elektrolytlösungen, selbst

* Herrn Professor Dr. Kurt L. Komarek zum 60. Geburtstag gewidmet.

unter Ausschluß von Sauerstoff. Über den Einfluß nicht-wäßriger Elektrolytlösungen auf *MEE* und damit auf die Ausbildung von Überstrukturen ist bisher nichts bekannt. Daher haben wir mit entsprechenden Untersuchungen in *N,N*-Dimethylformamid (*DMF*), *N,N*-Dimethylthioformamid (*DMTF*) und Acetonitril (*An*) begonnen.

Experimenteller Teil

Die Versuchsanordnung zur Durchführung der Dehnversuche an Kupfer wurde bereits beschrieben [2]. Zur Durchführung der Dehnexperimente unter Inertgasatmosphäre (Argon 5.0) wurde eine eigens dafür angefertigte "glove-box" verwendet. Sofern nicht anders angegeben, wurde die Meßzelle auf $20.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Die Potentialmessungen erfolgen im nahezu stromfreien Elektrodenzustand mittels eines Keithley-Nanovoltmeters (Innenwiderstand $> 1\text{ G}\Omega$). Es wurden unter Argon rekristallisierte Kupferstäbe verwendet, welche im zu dehnenen Bereich (E-Kupfer, DIN 1787) auf einer Länge von 40 mm von 8 mm Durchmesser auf 4 mm verjüngt waren. Bei jedem Dehnversuch wurde die Probe innerhalb von $10 \pm 0.01\text{ s}$ um $0.75 \pm 10^{-4}\text{ mm}$ gedehnt. Innerhalb der plastischen Verformbarkeit der Proben waren etwa 20 Belastungszyklen möglich.

Die Reinigung von *An* (Merck, zur Synthese) erfolgte nach Coetzee [3]. *DMF* (Merck, zur Synthese) wurde 10 Stunden über Calciumhydrid im Wasserstrahlpumpenvakuum am Rückfluß erhitzt, destilliert, über ein im Vakuum bei 350°C aktiviertes Molekularsieb (Merck, 4 \AA) getrocknet und anschließend fraktioniert. Zur Herstellung von *DMTF* wurde *DMF* (Merck, zur Synthese) mit Phosphorpentasulfid (Merck, zur Synthese) umgesetzt [4] und das entstandene Produkt wie *DMF* gereinigt. $\text{Cu}(\text{DMF})_4(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Cu}(\text{DMTF})_4\text{ClO}_4$ wurden durch mehrfaches Lösen in *DMF* bzw. *DMTF* und anschließendes Fällen mittels trockenem Ether aus entwässertem Kupfer(II)-perchlorat erhalten [5], wobei in *DMTF* der aus der Reduktion entstandene Schwefel durch Filtration entfernt wurde [6]. Die Herstellung von $\text{Cu}(\text{An})_4\text{ClO}_4$ erfolgte durch Reduktion von Kupfer(II)-perchlorat (Fluka, p.A.) mit Kupferpulver in trockenem *An* [7]. Der Kupfergehalt der erhaltenen Solvate wurde durch komplexometrische Titration gegen Murexid kontrolliert. Als Elektrolyte wurden $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen der Kupferperchloratsolvate verwendet, deren Wassergehalt unterhalb von $2 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ lag. Um den Einfluß von im Elektrolyten gelöstem Sauerstoff auf die Potentialverschiebung beim Zugversuch zu untersuchen, wurde der Elektrolyt vor dem Einbringen in die glove-box a) durch zweistündiges Rückflußkochen unter Argon weitgehend von Sauerstoff befreit oder b) mit Luft begast.

Die Kupferelektroden wurden mit Aceton entfettet, getrocknet, unter Argon mit Glaspapier geschliffen und in ein mit Argon gefülltes Glasrohr eingeschmolzen. Zur Rekristallisation des Kupfers wurde zweimal auf 640°C erwärmt und langsam abgekühlt. Der Kupferstab wurde unter Argon dem Glasrohr entnommen und nochmals geschliffen, bevor er in den Elektrolyten eingebracht wurde. Diese Arbeitsvorgänge sowie die anschließenden Zugversuche wurden in der erwähnten glove-box durchgeführt.

Der Einfluß des direkten Kontaktes der Elektrodenoberfläche mit Luftsauerstoff wurde untersucht, indem die Kupferelektrode nach etwa fünf Belastungszyklen im entgasten Elektrolyten aus der Zelle ausgebaut wurde. Die unter Schutzgas getrocknete Elektrode wurde in einem Glasrohr etwa drei bis vier Minuten mit Luft gespült, und danach wieder in die Zelle und die Zugvorrichtung zur Durchführung weiterer Belastungszyklen eingebaut.

Für die Messungen des Temperatureinflusses auf die Potentialverschiebungen wurden ausschließlich unter Argon ausgekochte Elektrolytlösungen verwendet. Mindestens drei aufeinanderfolgende Belastungszyklen wurden bei jeder Temperatur durchgeführt. Der Temperaturbereich in *DMF*, *DMTF* und Wasser umfaßte 20 bis 65 °C sowie in *An* 20 bis 40 °C. Nach dem Erreichen der höchsten Temperatur wurden abermals bei 20 °C Belastungszyklen durchgeführt.

Ergebnisse

Die Abb. 1 bis 4 zeigen die Potentialtransienten, welche während der 10 s dauernden Dehnphase und der anschließenden Relaxationsphase bei konstant gehaltener Belastung und verschiedenen Gasbedingungen auftraten.

In *DMF* und *DMTF* werden unter Ausschluß von Sauerstoff (Kurven a) bei mechanischer Belastung Potentialverschiebungen zu negativen Potentialwerten gefunden. Die Potentialkurven sind jenen in wäßrigen Elektrolyten ähnlich, die maximalen Potentialverschiebungen sind jedoch in *DMF* etwa doppelt und in *DMTF* etwa viermal so groß. Nur in *An* (Abb. 4, Kurve a) treten Verschiebungen zu positiven Potentialen auf.

Die Abb. 5 bis 8 zeigen Potentialtransienten bei mechanischer Belastung für unterschiedliche Temperaturwerte. Eine Erhöhung der

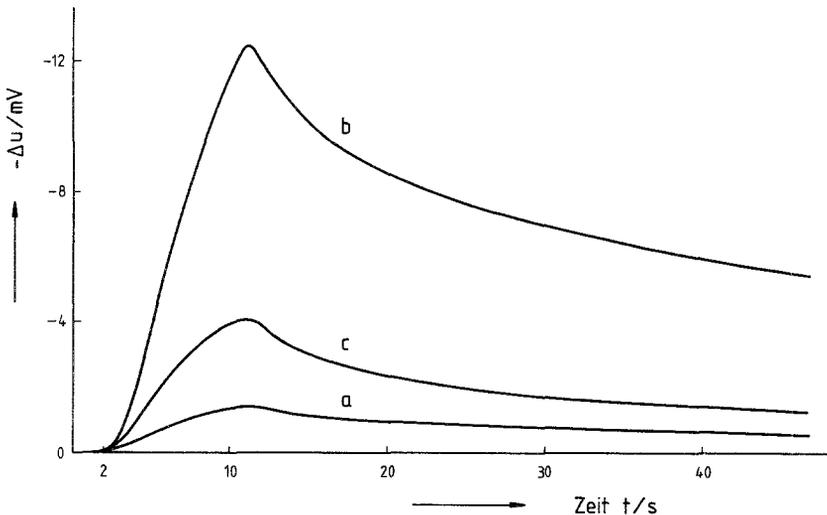


Abb. 1. Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung bei unterschiedlicher Vorbehandlung von Probe und Elektrolyten [$5 \cdot 10^{-4}$ molare Kupfer(II)-perchloratlösung in *DMF*]. a: unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstofffreier Elektrolyt, Argonatmosphäre. b: unter Argon geschliffene Elektrode; Elektrolyt an der Luft. c: unter Schutzgas geschliffene Elektrode, vor dem Experiment 5 min mit Luft gespült; sauerstofffreier Elektrolyt unter Argon

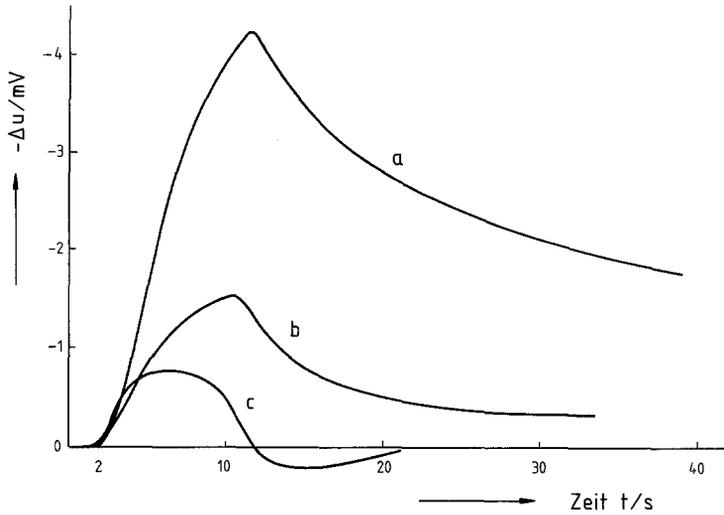


Abb. 2. Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung bei unterschiedlicher Vorbehandlung des Elektrolyten ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Kupferperchloratlösung in *DMTF*). Die Elektrode wurde bei allen Versuchen unter Argon geschliffen. **a** von Sauerstoff befreiter Elektrolyt, unter Argon. **b** un behandelter Elektrolyt, an der Luft. **c** Elektrolyt intensiv mit Luft gespült

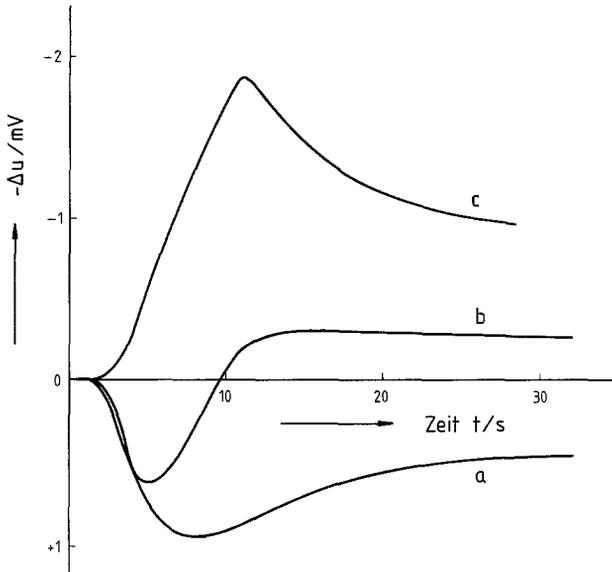


Abb. 3. Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung bei unterschiedlicher Vorbehandlung des Elektrolyten ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Kupferperchloratlösung in *An*). Die Elektrode wurde bei allen Versuchen unter Argon geschliffen. **a** von Sauerstoff befreiter Elektrolyt, unter Argon. **b** un behandelter Elektrolyt, an der Luft. **c** Elektrolyt intensiv mit Luft gespült

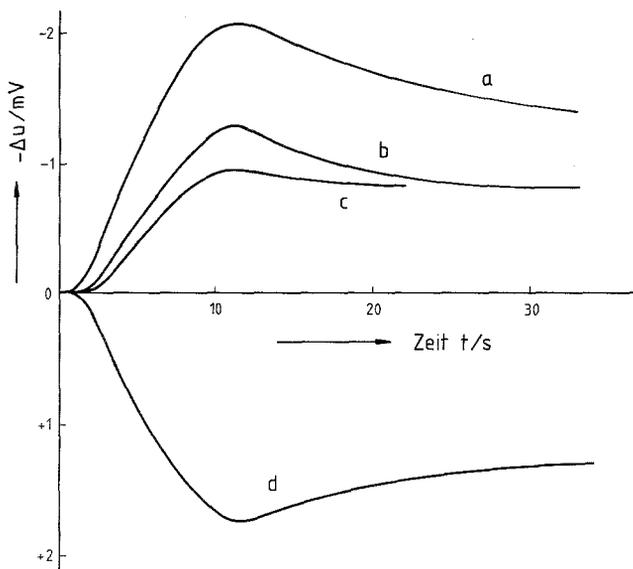


Abb. 4. Temperatureinfluß auf Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung in $5 \cdot 10^{-4}$ molarer wäßriger Kupferperchloratlösung. Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen, es wurde ein von Sauerstoff befreiter Elektrolyt verwendet. Durchführung in der Reihenfolge: a: 20.0 °C; b: 38.3 °C; c: 64.8 °C; d: 20.0 °C

Temperatur führt in Wasser, DMF und DMTF zur Verringerung der negativen Δu_{\max} -Werte und in AN zu einer Erhöhung der positiven Δu_{\max} -Werte. Mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta u = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H}{nF} + \frac{T\Delta S}{nF}$$

lassen sich aus den Steigungen in Abb. 9 Enthalpiewerte und über die Schnittpunkte mit der Ordinate bei $T = 0\text{K}$ Entropiewerte ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Enthalpie- und Entropiewerte auf Grund der Temperaturabhängigkeit der maximalen Potentialverschiebungen Δu_{\max} bei der Dehnung

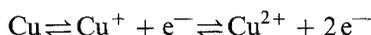
Lösungsmittel	ΔH kJ/mol	ΔS J/mol · K	Korrelations- koeffizient
H ₂ O	1.46	4.301	0.999
DMF	2.54	7.20	0.985
DMTF	2.19	6.14	0.985
AN	3.57	12.39	0.950

Abb. 5 (Kurve d), Abb. 6 und 7 (Kurve g) und Abb. 8 (Kurve f) zeigen Potentialtransienten, welche 2 Stunden nach der Wiederabkühlung auf 20 °C gemessen wurden. In *DMF* und Wasser treten nach dem Wiederabkühlen positive Δu_{\max} -Werte auf. In *DMTF* zeigen die Potentialtransienten bei 20 °C vor und nach dem Erwärmen keine Unterschiede. In *An* bleibt nach der Rückkehr zur Ausgangstemperatur der Potentialtransient nahezu unverändert.

Diskussion

Entsprechend den unterschiedlichen Elektrolytlösungen und den im einzelnen nicht bekannten Oberflächenstrukturen sind die Ergebnisse schwer interpretierbar. Um einen ersten Einblick zu bekommen, betrachten wir die qualitativen Aspekte an der Phasengrenzfläche Elektrode—Elektrolyt (Tab. 2).

Während in *DMF* und in Wasser Cu^{2+} -Ionen wesentlich stabiler als Cu^+ -Ionen sind und demnach ein konsekutiver Zweielektronenübergang vorherrscht, bei dem die Konzentration des als Zwischenprodukt auftretenden Cu^+ äußerst gering ist,



sind in *DMTF* und in *An* Cu^+ -Ionen bedeutend stabiler als Cu^{2+} -Ionen. In diesen Lösungen herrscht ein Einelektronenübergang

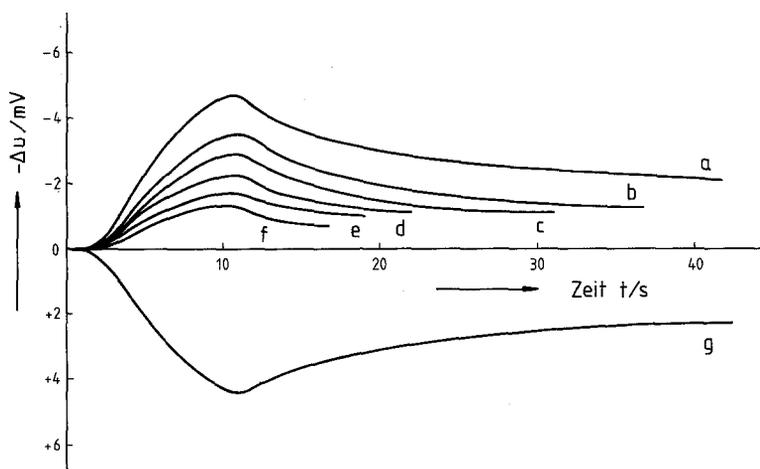
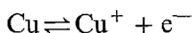


Abb. 5. Temperatureinfluß auf Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung in $5 \cdot 10^{-4}$ molarer Kupferchloratlösung in *DMF*. Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen, es wurde ein von Sauerstoff befreiter Elektrolyt verwendet. Durchführung in der Reihenfolge: a: 20.0 °C; b: 29.0 °C; c: 38.3 °C; d: 47.4 °C; e: 56.2 °C; f: 64.8 °C; g: 20.0 °C

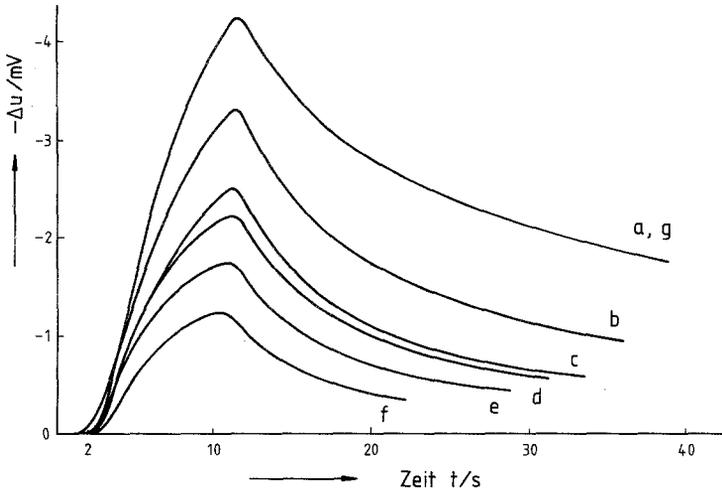


Abb. 6. Temperatureinfluß auf Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung innerhalb einer Belastungsserie in $5 \cdot 10^{-4}$ molarer Kupferperchloratlösung in *DMTE*. Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen, es wurde ein von Sauerstoff befreiter Elektrolyt verwendet. Durchführung in der Reihenfolge: a: 20.0 °C; b: 29.0 °C; c: 38.3 °C; d: 47.4 °C; e: 56.2 °C; f: 64.8 °C; g: 20.0 °C

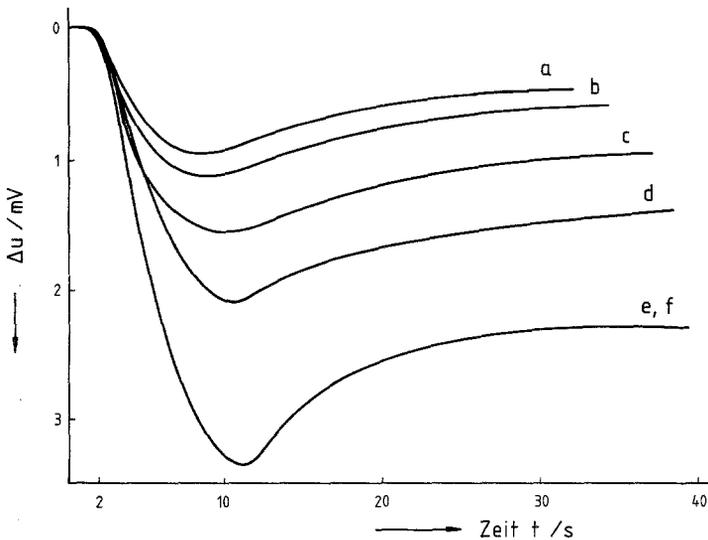


Abb. 7. Temperatureinfluß auf Potentialtransienten während und nach der 10 s währenden mechanischen Belastung innerhalb einer Belastungsserie in $5 \cdot 10^{-4}$ molarer Kupferperchloratlösung in *An*. Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen, es wurde ein von Sauerstoff befreiter Elektrolyt verwendet. Durchführung in der Reihenfolge: a: 20.0 °C; b: 24.6 °C; c: 29.0 °C; d: 33.7 °C; e: 38.3 °C; f: 20.0 °C

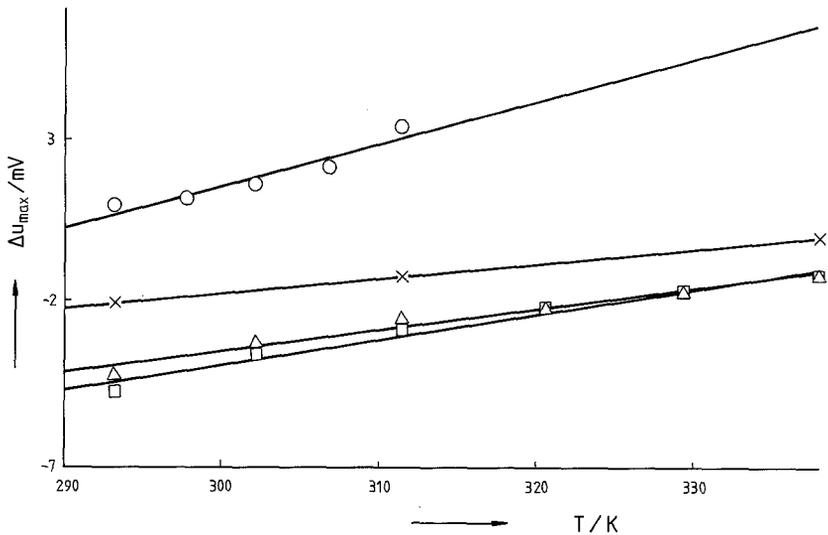
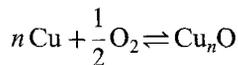


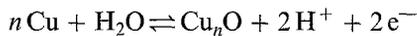
Abb. 8. Maximale Potentialverschiebungen Δu_{\max} bei der Deformation in Abhängigkeit der Temperatur. ○ An; × H₂O; Δ DMTF; □ DMF

vor. In Wasser ist die Geschwindigkeit des Zweielektronenüberganges größer als in DMF, und diejenige des Einelektronenüberganges in An deutlich größer als in DMTF.

In wäßrigen Lösungen wurde das unterschiedliche Verhalten von Kupfer beim Zugversuch auf das Vorhandensein unterschiedlicher oxidischer Überstrukturen zurückgeführt [2]. „Struktur“ und Eigenschaften dieser oxidischen Überstrukturen werden von der Vorbehandlung der Elektrode, der Elektrolytzusammensetzung und dem Sauerstoffgehalt des Lösungsmittels maßgeblich beeinflusst. Ihre Bildung erfolgt schon durch Kontakt der Elektrode mit Luft.



In Gegenwart von Wasser können oxidische Überstrukturen auch unter dem Einfluß des Elektrolyten entstehen.

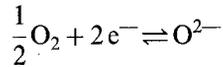


Die Stabilitäten der oxidischen Überstrukturen gehen weit über den thermodynamisch zu erwartenden *pH*-Bereich hinaus [2]. Sie zeigen ein elektrochemisch edleres Verhalten als weitgehend oxidfreies Kupfer. Bei der Belastung kommt es durch Austritt von Kupfer (111) Gleitebenen

Tabelle 2. Qualitative Übersicht über die maximalen Potentialverschiebungen Δu_{\max} während des Zugversuches

	H ₂ O [1, 2]	DMF	DMTF	An
Vorzeichen von				
Δu_{\max} unter Argon	negativ	negativ	negativ	positiv
Δu_{\max} unter O ₂ im Elektrolyten	große Potentialverschiebung zu neg. Werten	große Potentialverschiebung zu neg. Werten	kleine Potentialverschiebung zu neg. Werten	Potentialverschiebung zu neg. Werten
Δu_{\max} bei höherer Temperatur	Potentialverschiebung wird kleiner	Potentialverschiebung wird kleiner	Potentialverschiebung wird kleiner	Potentialverschiebung wird größer
Δu_{\max} nach dem Abkühlen	Potentialverschiebung zu pos. Werten	Potentialverschiebung zu pos. Werten	wie vor dem Erwärmen	wie bei der max. Temperatur

(„blankem Kupfer“) im allgemeinen zu einer Potentialverschiebung zu negativen Werten. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten kommt es neben der Ausbildung oxidischer Überstrukturen zur Sauerstoffreduktion an der Phasengrenzfläche:



Das gegenüber der Referenzelektrode stromfrei gemessene Potential der Testelektrode wird von den möglichen Reaktionen hauptsächlich durch jene bestimmt, deren Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Austauschstromdichte am größten ist. Zum Beispiel wurde festgestellt, daß in stark *EDTA*-hältigen Elektrolyten die Kupferelektrodenreaktion so langsam ist, daß die Sauerstoffreduktion potentialbestimmend wird [1].

An der Phasengrenze treten konkurrierende Vorgänge auf, nämlich die Elektronenübertragungsreaktion und Oberflächendifusionsvorgänge, die zur Integration abgeschiedener Kupfer-Ad-Atome in das Metallgitter führen [8]. Verläuft die Elektronenübertragungsreaktion langsam, so kommt es unter Sauerstoffausschluß an der Elektrodenoberfläche zur Ausbildung niederindizierter Kupferflächen. Niederindizierte, fehlerstellen- und halbkristallstellenarme Kupferflächen sind gegenüber hochindizierten Flächen elektrochemisch edler.

Für Größe und Richtung der Potentialverschiebung ist in erster Linie der Ausgangszustand der Kupfertestelektrode vor der Belastung entscheidend, da die im Verlauf der plastischen Dehnung austretenden Gleitebenen [im Falle von Kupfer vor allem (111)-Ebenen] zum Zeitpunkt ihres Austrittes weitgehend unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel sind. Ebenfalls maßgeblich für die Größe der Potentialverschiebung während der Dehnung ist die Reaktion der austretenden Gleitebenen mit der Elektrolytlösung, vor allem ist sie aber für die Art und die Geschwindigkeit der Relaxation des Potentials nach Beendigung der Belastung verantwortlich.

Erfolgt beim Zugversuch die Potentialverschiebung in negative Richtung, so hängt ihr Ausmaß davon ab, wieviel edler die Elektrodenoberfläche vor dem Zugversuch im Vergleich zu den durch die Dehnung austretenden Gleitebenen war. Oxidische Überstrukturen machen die Elektrodenoberfläche edler, so daß bei der Belastung die Potentialverschiebungen negativer werden.

Andererseits läßt sich die in *An* festgestellte Potentialverschiebung in positive Richtung in der Weise erklären, daß die ursprüngliche Elektrodenoberfläche unedler ist als die bei der Belastung austretenden Gleitebenen. Der Einelektronenübergang in *An* ist reversibel, was gleichbedeutend mit hohen Austauschstromdichten ist [9]. Wegen der dadurch gegebenen Hemmung der Oberflächendifusion können mikrokristalline Strukturen

an der Oberfläche angenommen werden. Da beim Zugversuch in *An* die Potentialverschiebung zu positiven Werten erfolgt, schließen wir, daß diese mikrokristallinen Oberflächenstrukturen elektrochemisch unedler als die bei der Dehnung austretenden Gleitebenen sind.

Beim Zugversuch in annähernd sauerstofffreiem *DMTF* sind bei Raumtemperatur Potentialverschiebungen in Richtung negativer Werte zu beobachten. Entsprechend der Irreversibilität der Kupferelektrodenreaktion und den damit verbundenen geringen Austauschstromdichten treten relativ große Potentialdifferenzen während der Zugbelastung auf, welche langsam abgebaut werden. Sauerstoff im Elektrolyten bewirkt eine Verringerung der Potentialverschiebung. Wie in wäßrigen Elektrolyten, in denen die Austauschstromdichte der Kupferelektrodenreaktion durch Überschuß an starken Komplexbildnern (z. B. *EDTA*) stark herabgesetzt wird [1], ist auch in *DMTF* bei Anwesenheit von Sauerstoff die Sauerstoffreduktion an der Elektrode potentialbestimmend. Die Sauerstoffreduktion und die Kupferelektrodenreaktion sind gegenläufige Effekte, was bei geringen Sauerstoffgehalten zur Verkleinerung der Potentialverschiebung führt. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen im Elektrolyten erfolgt hingegen nach wenigen Sekunden der Belastung eine Potentialumkehr in Richtung positiver Werte [Kurve (b) in Abb. 3]. Möglicherweise wird die Sauerstoffreduktion durch das Austreten von Gleitebenen während der plastischen Deformation beschleunigt.

Die sowohl in wäßrigen als auch in *DMF*-Elektrolyten bei Raumtemperatur gemessenen Potentialverschiebungen in negative Richtung weisen darauf hin, daß die blanke Kupferelektrodenoberfläche edler ist als die beim Zugversuch austretenden Gleitebenen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff werden größere Verschiebungen zu negativen Potentialen gefunden, was vermuten läßt, daß die hier vorliegenden oxidischen Überstrukturen noch edler sind.

Die durch Zugbeanspruchung bewirkte Änderung des Elektrodenzustandes klingt mit zunehmender Austauschstromdichte der Kupferelektrodenreaktion rascher ab. In wäßrigen, *DMF*- und *DMTF*-Elektrolyten sind die Potentialverschiebungen zu negativen Werten umso größer, je geringer die Austauschstromdichte ist.

In sauerstofffreiem *An* treten beim Zugversuch Potentialverschiebungen in Richtung positiver Werte auf. Die hohen Kupferaustauschstromdichten in diesen Elektrolyten lassen vermuten, daß bereits bei Raumtemperatur mikrokristalline Kupferstrukturen entstehen, die elektrochemisch noch unedler sind als die beim Zugversuch austretenden (111)-Gleitebenen. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten entstehen hingegen die elektrochemisch edleren oxidischen Überstrukturen. Die Sauerstoffreduktion dürfte in Anbetracht der hohen Kupferaustauschstromdichten kaum in Erscheinung treten. Kurve (b) in Abb. 4 wird als Ergebnis der

Überlagerung von zwei Effekten mit unterschiedlichen Relaxationszeiten gedeutet: der durch die mikrokristallinen Kupferstrukturen hervorgerufene Effekt (Potentialverschiebung in positive Richtung) klingt deutlich schneller ab als der durch die oxidischen Überstrukturen hervorgerufene (Potentialverschiebung in negative Richtung).

In *DMTF* zeigen die Potentialtransienten bei Raumtemperatur vor und nach dem Erwärmen keine Unterschiede. Daraus schließen wir, daß durch die bei höheren Temperaturen erhöhten Austauschstromdichten keine bleibenden Veränderungen in der Oberflächenstruktur des Kupfers hervorgerufen werden. Demnach wird nur die Erhöhung der Austauschstromdichte eine Herabsetzung der Potentialverschiebung mit steigender Temperatur bewirken. Dieser Vorgang ist reversibel, und beim Abkühlen wird ein Ansteigen der Potentialverschiebung beobachtet.

In *An* bewirkt die Temperaturerhöhung eine weitere Erhöhung der Austauschstromdichte und damit eine verstärkte Bildung von mikrokristallinen Kupferstrukturen (größere Verschiebungen zu positiven Potentialen). Nach Erwärmen und Rückkehr zur Ausgangstemperatur bleibt der Potentialtransient unverändert (Abb. 8, Kurven a und f), da die bei höheren Temperaturen gebildeten mikrokristallinen Kupferstrukturen nach dem Abkühlen bei geringen Austauschstromdichten nur sehr langsam (nicht innerhalb der Versuchsdauer) abgebaut werden.

In Wasser und *DMF* werden bei höherer Temperatur geringere Potentialverschiebungen zu negativen Werten beobachtet. Die erhöhten Austauschstromdichten führen zu höheren Relaxationsgeschwindigkeiten und damit zu einem noch während der Zugbelastung deutlich einsetzenden Potentialschub in Richtung Ausgangswert. Da in Wasser und *DMF*



die potentialbestimmende Elektrodenreaktion ist, wird bei höherer Temperatur ihre Geschwindigkeitserhöhung für die Potentialverschiebung bei der Dehnung hauptsächlich verantwortlich sein. Wenn analog zu den Verhältnissen in *An* auch in Wasser und *DMF* mikrokristalline Kupferstrukturen gebildet werden, sollte jedoch ihr Einfluß auf das Elektrodenpotential auf Grund der Beschleunigung der potentialbestimmenden Elektrodenreaktion $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ bei höherer Temperatur gering sein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Geschwindigkeit dieser Kupferelektrodenreaktion wieder den Ausgangswert vor dem Erwärmen einnehmen. Die gemessenen Potentialverschiebungen zu positiven Werten weisen aber darauf hin, daß die bei höheren Temperaturen gebildeten mikrokristallinen Kupferstrukturen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur nicht abgebaut werden (wie in *An*), sondern vielmehr das Elektrodenpotential bestimmen. Ein derartiges Verhalten scheint

bisher nicht beschrieben zu sein, und bedarf weiterer Untersuchungen an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt.

Entsprechend der gegebenen Interpretation führt eine Erhöhung der Austauschstromdichte dazu, daß die negativen Δu_{\max} -Werte in Wasser, DMF und DMTF erniedrigt, in An jedoch erhöht werden. Die gefundenen Enthalpie- und Entropiewerte der Potentialverschiebung sind geringer, als die Standardbildungsenthalpien und -entropien für Cu-Metall ($\Delta H^\circ = 0.0 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = 32.19 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), für Cu_{aq}^+ ($\Delta H^\circ = 72.42 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = -68.23 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) und für $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ($\Delta H^\circ = 64.42 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = -89.79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$). Sie sind viel geringer, als auf Grund einer Interpretation von Δu als freiem Enthalpieparameter einer „mechanisch gespeicherten Energie“ [10] zu erwarten wäre. Das zeigt, daß die Systeme sich nicht im Gleichgewicht befinden und daß in ihnen individuelle Systemorganisationen vorzuliegen scheinen [11].

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4324) danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] Vorhergehende Mitteilung: *Linert W, Woronow V, Gutmann V* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1263
- [2] *Linert W, Stiglbrunner K, Gutmann V* (1984) *Monatsh Chem* 115: 905
- [3] *Coetzee JF, Cunningham GP, McGuire DK, Padmanabhan GR* (1962) *Analytic Chem* 34: 1139
- [4] *Willstätter R, Wirth T* (1909) *Ber* 42: 1920
- [5] *Hubacek H, Stancic B, Gutmann V* (1963) *Monatsh Chem* 94: 1118
- [6] *Gritzner G, Linert W, Gutmann V* (1981) *J inorg nucl Chem* 43: 1193
- [7] *Hathaway BJ, Holah DG, Postlethwaite JD* (1961) *J Chem Soc* 1961: 3215
- [8] *Damjanovic A, Bockris JO'M* (1963) *J Electrochem Soc* 110: 1035
- [9] *Duschek O, Gutmann V* (1972) *Z anorg allg Chem* 394: 243
- [10] *Clark M* (1970) *Corr Sci* 10: 671
- [11] *Resch G, Gutmann V* (1980) *Z phys Chem (nF)* 121: 211 (1981)—126: 223