

Mechano-elektrochemische Effekte, IV [1] Potentialverschiebungen an Kupfer in nichtwäßrigen Lösungen während und nach der plastischen Deformation

W. Kantner, V. Gutmann* und W. Linert

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

(Eingegangen 6. Oktober 1987. Angenommen 10. November 1987)

Mechano-Electrochemical Effects, IV. Potential Shifts During and After Mechanical Deformation of Copper in Non-Aqueous Solutions

Shifts of "current free" electrochemical potentials have been measured during and after mechanical deformation of copper electrodes in $5 \cdot 10^{-4}$ molar electrolyte solutions of acetonitrile, acetone, N,N-dimethylformamide, ethylene sulfite, dimethylsulfoxide and propylene carbonate. The potential changes and their relaxations were investigated depending on the pretreatment of the electrodes and the electrolytes. The plastic deformation of the electrodes produced potential shifts in the range of millivolts. The potential shifts are interpreted in terms of the slipping of (111) planes from the bulk electrode to the interface. In all solvents the potentials were found to be shifted towards negative values, except for acetonitrile. The presence of non-stoichiometric superstructures at the electrode surfaces and their changes in the course of the experiments allow only rather approximative descriptions in terms of simple electrode reactions.

(Keywords: Mechano-electrochemical effects on copper; Nonaqueous electrolytes; Potential shifts; Relaxations of the potential)

Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit dieser Reihe [1] wurden erstmals Untersuchungen über mechano-elektrochemische Effekte (MEE) in nicht-wäßrigen Elektrolytlösungen mitgeteilt. Im folgenden berichten wir über weitere Ergebnisse in Acetonitril (An) und N,N-Dimethylformamid (DMF), die während und vor allem nach der Dehnung erhalten wurden, sowie über das Dehnverhalten in Lösungen von Aceton (Ac), Dimethylsulfoxid (DMSO), Propylencarbonat (PDC) und Ethylensulfit (ES).

Experimenteller Teil

Der Versuchsaufbau für die Durchführung der Dehnversuche an Kupfer, die verwendeten Meßgeräte, die Vorbereitung der Kupferelektroden, die Reinigung der Lösungsmittel *An* und *DMF* und die Synthese ihrer Kupferperchloratkomplexe erfolgten wie bereits beschrieben [1–3].

Die Reinigung von Aceton erfolgte durch Trocknung über aktiviertem Molekularsieb (Merck, 3 Å) und anschließender Fraktionierung über eine Füllkörperkolonne [4]. Die Wasserbestimmung erfolgte infrarot-spektroskopisch [5]. *DMSO* [6], *PDC* [7] und *ES* [8] wurden jeweils durch mehrmalige Destillation im Ölpumpenvakuum über eine *Vigreux*-Kolonne von Verunreinigungen befreit. Die Bestimmung der Wasserwerte erfolgte mittels *Karl-Fischer*-Titration [9]. Da ein kristallisiertes Acetonsolvat des Kupfer(II)-perchloratkomplexes nicht bekannt ist, wurde die Lösung von vorentwässertem Kupferperchlorat in absolutem Aceton durch mehrmaliges Beschicken einer mit Molekularsieb (Merck, 3 Å) gefüllten Säule von Wasser befreit. Die Kupferkonzentration wurde komplexometrisch bestimmt [10] und durch Verdünnen auf $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l gebracht. Um einen definierten Ausgangszustand zu erhalten, wurden die Lösungsmittel vor dem Einbringen in die „glovebox“ durch zweistündiges Rückflußkochen unter Argonspülung weitgehend von Sauerstoff befreit.

Die Dehnversuche wurden an Kupferstäben in nicht-wäßrigen Elektrolytlösungen durchgeführt, die jeweils folgendermaßen vorbereitet wurden:

a) Die Elektrode wurde unter Argon geschliffen und in den sauerstoff-freien Elektrolyten eingebracht. Während des Experiments fand kein Kontakt mit Sauerstoff statt.

b) Die Elektrode wurde nach einigen Belastungszyklen aus der Zelle ausgebaut, im Argonstrom getrocknet und in einem Glasrohr etwa 3 bis 4 Minuten mit Luft gespült. Danach wurde sie wieder in die Zelle und die Zugvorrichtung zur Durchführung weiterer Belastungszyklen eingebaut.

c) Das System wurde geöffnet, so daß durch Diffusion Luft in die Elektrolytlösung eindringen konnte.

d) Vor dem Dehnversuch wurde etwa eine Minute lang Preßluft durch die Lösung geleitet.

Ergebnisse

Die Abb. 1–6 zeigen die Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

In *Ac*, *DMF*, *DMSO*, *PDC* und *ES* erfolgten unter allen Versuchsbedingungen die Potentialverschiebungen in Richtung negativer Werte (Abb. 2–6). Ihr Ausmaß betrug unter Argon zwischen -2 und -5 mV. In *Ac* und *ES* wurden im Laufe wiederholter Belastungen die Potentialverschiebungen immer größer. In *PDC* wurden beim ersten Belastungszyklus jeder Serie große Verschiebungen gefunden, bei den folgenden jedoch deutlich geringere.

In *DMF* waren nach der Oxidation der Elektrode [Vorbereitung (b)] die Verschiebungen am größten. In *Ac* und *DMF* führte das Öffnen des Systems [Vorbereitung (c)] ebenfalls zu größeren Potentialverschiebun-

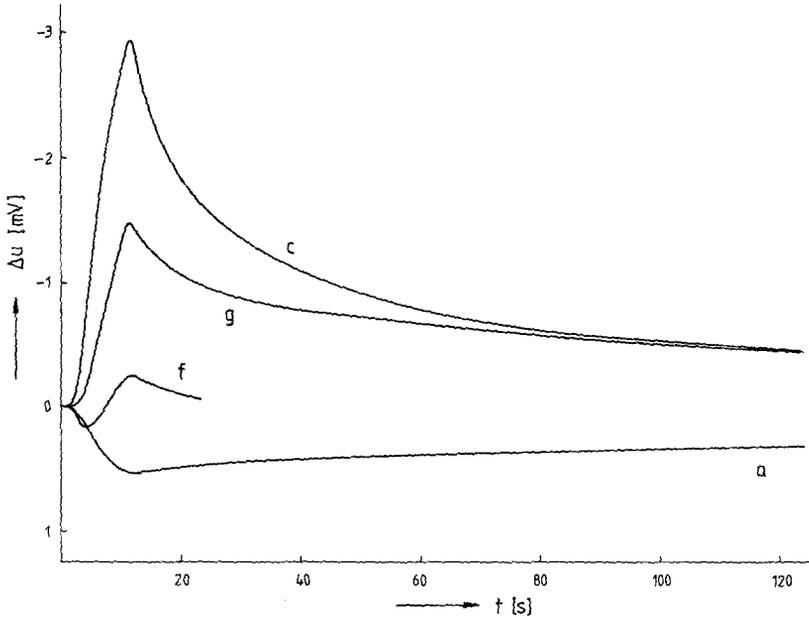


Abb. 1. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(I)-perchloratlösung in Acetonitril. *a* Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. *c* Offenes System; Sauerstoffdiffusion in die Meßzelle. *f* Injektion von 0.2 ml Ethanol in den Elektrolyten. *g* Injektion von weiteren 0.3 ml Ethanol in den Elektrolyten

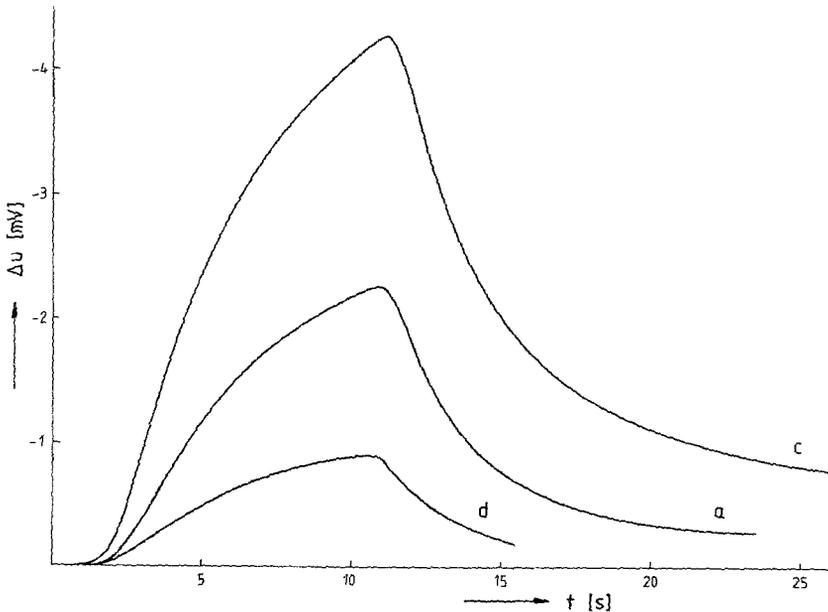


Abb. 2. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(II)-perchloratlösung in Aceton. *a* Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. *c* Offenes System; Sauerstoffdiffusion in die Meßzelle. *d* Sauerstoffangereicherter Elektrolyt

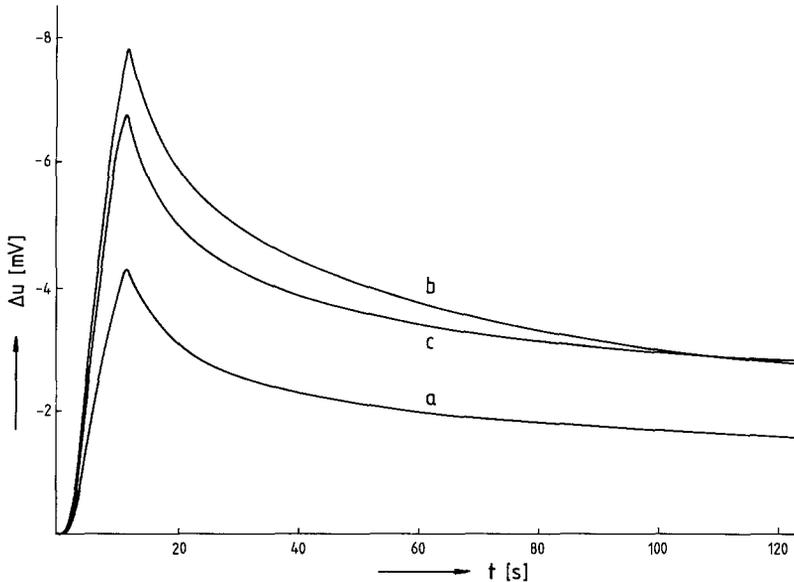


Abb. 3. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(II)-perchloratlösung in N,N-Dimethylformamid. *a* Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. *b* Testelektrode vor dem Experiment mit Luft gespült; sauerstoff-freier Elektrolyt. *c* Offenes System; Sauerstoffdiffusion in die Meßzelle

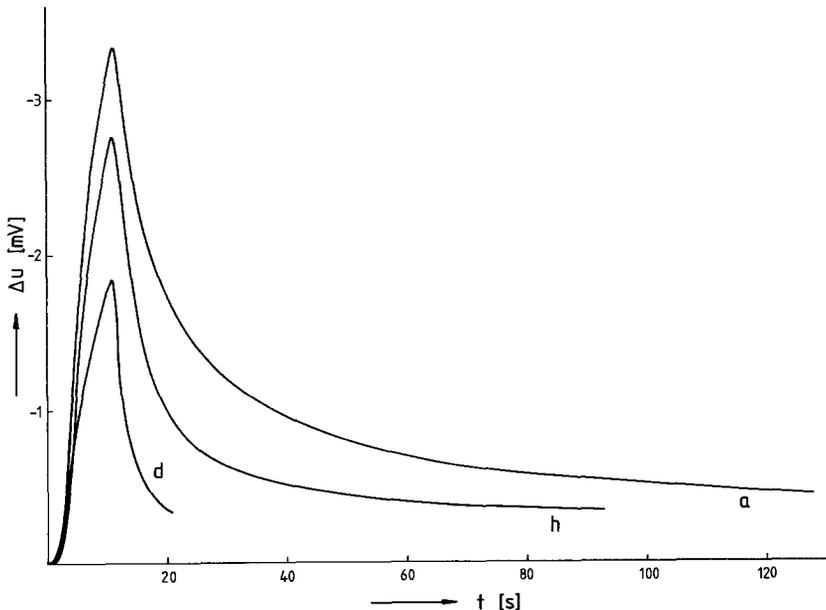


Abb. 4. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(II)-perchloratlösung in Dimethylsulfoxid. *a* Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. *d* Sauerstoffangereicherter Elektrolyt. *h* Neuerliches Durchleiten von Argon durch den Elektrolyten

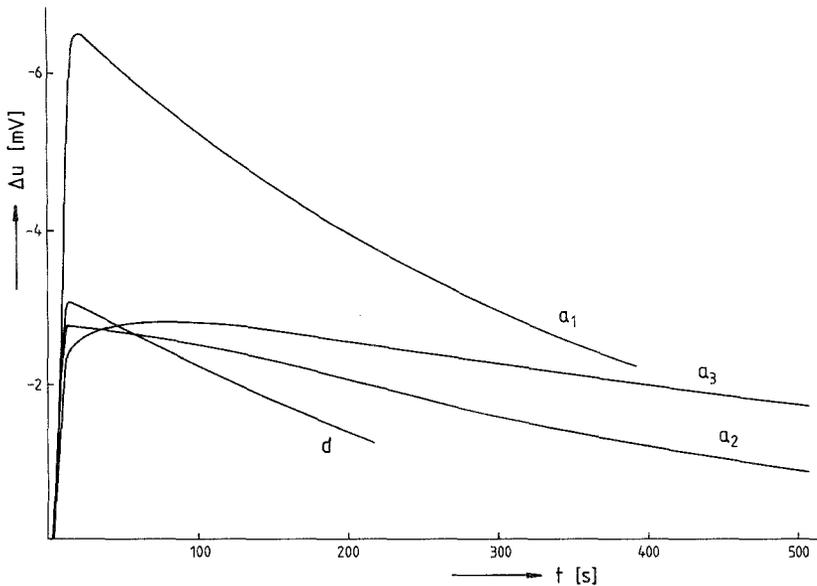


Abb. 5. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(II)-perchloratlösung in Propylencarbonat. a_1 , a_2 , a_3 Jeweils unter Argon geschliffene Elektroden; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. d Sauerstoffangereicherter Elektrolyt

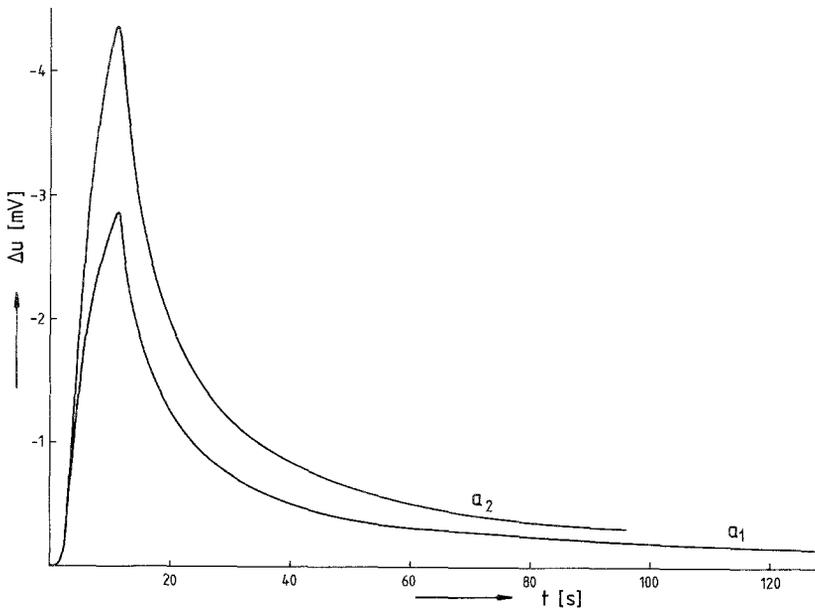


Abb. 6. Potentialtransienten während und nach der 10 s dauernden mechanischen Belastung von Kupfer in einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Kupfer(II)-perchloratlösung in Ethylensulfid. a_1 Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. 2. Belastungszyklus. a_2 Unter Argon geschliffene Elektrode; sauerstoff-freier Elektrolyt; Argonatmosphäre. 8. Belastungszyklus

gen. In *DMSO*, *PDC* und *ES* hatte die nach dem Öffnen des Systems mögliche Sauerstoffdiffusion in den Elektrolyten kaum Einfluß auf das Potentialverhalten beim Zugversuch. Mit Ausnahme von *PDC* waren in allen Lösungsmitteln die Potentialverschiebungen bei der Belastung nach dem Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten deutlich niedriger als unter Argon.

In *An* traten unter Ausschluß von Sauerstoff Verschiebungen des Elektrodenpotentials in Richtung positiver Werte auf. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oder nach Zusatz von Ethanol oder Wasser zum *An*-Elektrolyten wurde das Potential beim Zugversuch in Richtung negativer Werte verschoben.

In allen Lösungen erreichten die Potentialverschiebungen ihre Maxima erst ein bis zwei Sekunden nach Beendigung des Dehnvorganges (Nachlaufeffekt). Erst dann erfolgte die Relaxation in Richtung des Ausgangswertes. Es wurde versucht, die Relaxationen durch die $\frac{3}{4}$ - und $\frac{1}{2}$ -Wertszeiten zu charakterisieren. In den meisten Fällen wurden weitgehend reproduzierbare Werte für die Geschwindigkeiten der Relaxationen erhalten, nur in *An* gingen die Relaxationen der sehr kleinen Potentialverschiebungen (kleiner als 1 mV) bald im Grundlinienrauschen unter.

In *Ac* waren die Relaxationsgeschwindigkeiten besonders groß [die ermittelten $\frac{3}{4}$ -Wertszeiten lagen bei der Versuchsbedingung (a) bei 1.3 s, bei (c) bei 1.5 s und bei (d) bei 1.1 s, die $\frac{1}{2}$ -Wertszeiten bei (a) bei 3 s, bei (c) bei 3.2 s und bei (d) bei 2.6 s]. In *PDC* lagen bei Vorbehandlung (a) die $\frac{3}{4}$ -Wertszeiten bei 2.7 min und die $\frac{1}{2}$ -Wertszeiten bei 5.7 min. In den übrigen Elektrolytlösungen lagen bei den Vorbehandlungen (a), (b) oder (c) die $\frac{3}{4}$ -Wertszeiten zwischen 2.5 s und 7.5 s und änderten sich nicht (Ausnahme *Ac*) beim Wechsel dieser Versuchsbedingungen. Nach dem Durchleiten von Luft durch die Elektrolytlösungen [Vorbehandlung (d)] wurden, wie auch bei höheren Versuchstemperaturen, die Relaxationsgeschwindigkeiten erhöht.

In den Tabellen 1 und 2 sind die wesentlichen Aspekte der Messungen zusammengefaßt. Die Kleinbuchstaben in der ersten Spalte bezeichnen die im experimentellen Teil angegebenen Vorbehandlungen.

Diskussion

In *Ac*, *DMF* und *ES* sind Cu^{2+} -Ionen stabiler als Cu^+ -Ionen. Im Verlaufe der konsekutiven Zweielektronenübergänge ist die Konzentration der intermediär auftretenden Cu^+ -Ionen äußerst gering [5, 11 – 13].

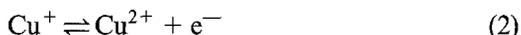


Tabelle 1. Übersicht über die maximalen Potentialverschiebungen

	An	Ac	DMF	DMSO	PDC	ES
ΔU_{\max} (a)	< + 1 mV	- 2.3 mV steigend	- 4.1 mV	- 3.3 mV	- 2.8 mV	- 3.6 mV steigend
ΔU_{\max} (b)	bleibt gleich	—	- 6.4 mV	bleibt gleich	bleibt gleich	—
ΔU_{\max} (c)	wird negativ	- 4.3 mV	bleibt gleich	bleibt gleich	bleibt gleich	bleibt gleich
ΔU_{\max} (d)	wird negativ	- 0.9 mV	—	< - 1.7 mV	wird größer	—

Tabelle 2. Übersicht über die Relaxationsgeschwindigkeiten unter Argon

	An	Ac	DMF	DMSO	PDC	ES
$t_{1/2}$	stark divergierend	1.3 s	7.5 s	3.7 s	2.7 min	2.6 s
$t_{1/2}$	stark divergierend	3 s	45 s sinkend	10.5 s steigend	5.7 min	7 s steigend

In den genannten Lösungsmitteln ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (2) um etwa drei Zehnerpotenzen langsamer als die Reaktion (1) [14]. In *DMSO* sind Cu^+ -Ionen stärker solvatisiert als in den eben erwähnten Lösungsmitteln und es verläuft die zweite Teilreaktion noch langsamer [12]. In *PDC* ist Cu^+ so instabil, daß der Elektronenübergang einstufig erfolgt und außerdem polarographisch irreversibel, d. h. extrem langsam ist [21].



In *An* sind Cu^+ -Ionen ungleich stabiler als Cu^{2+} -Ionen [12, 15], so daß zur Beschreibung nur der sehr schnell verlaufende Elektronenübergang (1) berücksichtigt wird.

In einer früheren Arbeit [3] wurde darauf hingewiesen, daß in wäßrigen Lösungen unterschiedliche oxidische Überstrukturen vorliegen, deren Eigenschaften von der Vorbehandlung der Elektrode, der Elektrolytzusammensetzung und dem Sauerstoffgehalt der Lösung wesentlich beeinflußt werden. Ihre Stabilität geht weit über den thermodynamisch zu erwartenden *pH*-Bereich hinaus [3], elektrochemisch zeigen sie edleres Verhalten als oxidfreies Kupfer. Auch in nicht-wäßrigen Elektrolytlösungen kann davon ausgegangen werden, daß an der Elektrodenoberfläche, wenn auch dünne, so doch sehr stabile oxidische Überstrukturen vorliegen. Aus diesem Grund sind die angeschriebenen Reaktionsgleichungen nur als Idealisierung aufzufassen.

Bei der Belastung der Elektrode kommt es mit dem Einsetzen der plastischen Verformung zum Aufreißen der Oberflächenschicht und zum Austritt von (111)Gleitebenen („blankem Metall“) [16–18]. Für die Richtung der Potentialverschiebung ist in erster Linie der Ausgangszustand der Testelektrode vor der Belastung entscheidend, da der Austritt der Gleitebenen weitgehend unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist [1]. Die Reaktion der austretenden Gleitebenen mit der Elektrolytlösung ist für das Ausmaß der Potentialverschiebung ebenso wie für die Art und für die Geschwindigkeit der Relaxation des Potentials nach Durchlaufen des Potentialmaximums entscheidend.

In der Potential-Zeit-Kurve wurde nach dem Belastungsbeginn ein Wendepunkt durchlaufen (Sättigungseffekt), der auf eine Reaktion der ausgetretenen Gleitebenen mit dem Elektrolyten hinweist. Die maximale Potentialverschiebung ist dann erreicht, wenn die Geschwindigkeiten der Austrittsreaktion der Gleitebenen und deren Reaktion mit der Lösung gleich groß sind. Die maximale Potentialverschiebung erfolgt jeweils ein bis zwei Sekunden nach dem Belastungsstopp (Nachlaufeffekt). Wenige Sekunden nach dem Maximum der Potentialverschiebung tritt ein Wendepunkt auf, der auf das Überhandnehmen der Reaktion der Gleitebenen mit der Elektrolytlösung zurückgeführt werden kann.

Das gegenüber der Referenzelektrode stromfrei gemessene Potential der Testelektrode scheint durch jene Elektrodenreaktionen maßgeblich bestimmt zu werden, deren Austauschstromdichte am größten ist: an der Phasengrenze treten vor allem zwei konkurrierende Vorgänge auf, nämlich Elektronenübertragungsreaktionen und Oberflächendiffusionsvorgänge [19]. Verläuft die Elektrodenreaktion langsam, wie zum Beispiel in allen Lösungsmitteln, in denen Cu^{2+} stabil ist, so liegen an der Elektrodenoberfläche niederindizierte Kristallflächen vor, die im Falle von Kupfer selbst unter Sauerstoffausschluß oxidische Überstrukturen zeigen. Durch diese ist die Oberfläche elektrochemisch etwas edler als die bei der Belastung austretenden (111)Gleitebenen: beim Zugversuch erfolgt die Potentialverschiebung in Richtung negativer Werte. Das Ausmaß dieser Verschiebung richtet sich vor allem danach, um wieviel edler die Elektrodenoberfläche vor dem Zugversuch im Vergleich zu den durch die Dehnung austretenden Gleitebenen ist.

In *An* kann die in Richtung positiver Werte erfolgende Potentialverschiebung dadurch erklärt werden, daß die ursprüngliche Elektrodenoberfläche unedler ist (Ausbildung von mikrokristallinen Strukturen aufgrund der hohen Austauschstromdichte [12, 15] als die bei der Belastung austretenden Gleitebenen. Bei offenem System oder nach Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten wurden hingegen Potentialverschiebungen in Richtung negativer Werte gemessen, da die unter diesen Versuchsbedingungen entstehenden oxidischen Überstrukturen edler sind als die austretenden (111)Gleitebenen. Bei Anwesenheit von Ethanol im Elektrolyten scheint Cu^{2+} stärker stabilisiert zu werden. Kurve (f) in Abb. 1 wird als Überlagerung von zwei Effekten mit unterschiedlichen Relaxationszeiten gedeutet: der durch die mikrokristallinen Kupferstrukturen hervorgerufene Effekt (Potentialverschiebung in positive Richtung) klingt schneller ab als der durch oxidische Überstrukturen hervorgerufene (Potentialverschiebung in negative Richtung). Kurve (g) zeigt, daß nach nochmaliger Zugabe von Ethanol die oxidischen Überstrukturen das Elektrodenpotential bestimmen.

Obwohl die Passivierungsvorgänge zu Beginn der Belastung nach dem Austreten der ersten Gleitebenen einsetzen, werden sie erst nach dem Auftreten des Potentialmaximums in Form der Relaxationskurve einer einfachen Auswertung zugänglich. Unter der Relaxation des Elektrodenpotentials wird die Umkehr der Potentialverschiebung in Richtung des Ausgangswertes nach Erreichen des Maximums verstanden. Sie erfolgt unter Passivierung der entstandenen aktiven Metalloberfläche. Während und unmittelbar nach dem Dehnen bestehen Spannungsverhältnisse, die zu Lokalströmen führen und der Lösung zusätzliche Angriffsmöglichkeiten bieten, wodurch aktivere Oberflächenstrukturen zugunsten von weniger aktiven abgebaut werden können. In sauerstoffhaltigen Elektro-

lyten erfolgt zusätzlich eine Passivierung durch Oxidation durch Sauerstoff aus der Lösung. Dieser Vorgang verläuft im allgemeinen sehr rasch, was an den hohen Relaxationsgeschwindigkeiten in sauerstoffhaltigen Lösungen zu erkennen ist.

Die Geschwindigkeit der Relaxation wird bei gegebener Elektrodengeometrie vor allem durch die Passivierungsgeschwindigkeit der aktiven Oberflächenstrukturen bestimmt. Sie scheint innerhalb gewisser Grenzen mit dem Wert der maximalen Potentialverschiebung nicht direkt korreliert zu sein. Messungen mit unterschiedlicher Belastungsdauer (6–30 s) ergaben ein Ansteigen oder Absinken des Wertes der maximalen Potentialverschiebung, jedoch keine Veränderung in der Relaxationsgeschwindigkeit. Neben der Geschwindigkeit der potentialbestimmenden Elektrodenreaktion und diversen Elektrolyteigenschaften hatte vor allem der Sauerstoffgehalt der Lösung einen maßgeblichen Einfluß auf die Passivierungsgeschwindigkeit.

In allen Lösungsmitteln außer *An* erfolgten bei Zugbelastung unter Argon die Potentialverschiebungen in Richtung negativer Werte (Tabelle 1). Die Relaxationsgeschwindigkeiten waren meist hoch, nur in *PDC* sehr klein. Die geringe Relaxationsgeschwindigkeit in *PDC* deutet auf die langsame Passivierung der während des Dehnens entstandenen aktiven Oberflächenbereiche hin, im Einklang mit der Irreversibilität der Kupferelektrodenreaktion [12] und den damit verbundenen geringen Austauschstromdichten. Eine besonders geringe Relaxationsgeschwindigkeit und einen ausgeprägten Nachlaufeffekt von etwa einer Minute zeigt Kurve a_3 in Abb. 5.

Unter Argon führen die Zugversuche in *DMF*-Lösungen zu ähnlichen Ergebnissen wie in wäßrigen Elektrolyten. In wäßriger Lösung kommt es aber selbst unter Sauerstoffausschluß zu einer Oxidbildung unter Einwirkung des Elektrolyten [20], was in *DMF* nicht der Fall ist. Bei Belastung einer oxidierten Elektrode in einem sauerstoff-freien *DMF*-Elektrolyten war die Potentialverschiebung größer als bei einer nicht oxidierten Elektrode, die Relaxationsgeschwindigkeit blieb unverändert. Bei der Oxidation der Elektrode schienen sich elektrochemisch edlere Oberflächenschichten zu bilden, deren Potentialunterschiede zu den bei der Belastung austretenden Gleitebenen größer sind als bei den Versuchen mit nicht oxidierte Elektrode. Nach dem Eindringen von Luft in die Meßzelle wurde hingegen eine etwas kleine Potentialverschiebung als beim Versuch mit oxidierte Elektrode beobachtet (sie ist jedoch immer noch größer als unter Argon). Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß die dehnungsabhängige Sauerstoffreduktion potentialbestimmend wird, wodurch die zuvor beschriebene Vergrößerung der Potentialverschiebung zum Teil kompensiert wird.

In *Ac* sind die Potentialverschiebungen größer und die Relaxationszei-

ten kürzer, nachdem über einen längeren Zeitraum Sauerstoff in die Lösung diffundieren konnte. Dies könnte analog zu den zuvor besprochenen Ergebnissen in *DMF* auf eine bessere Ausbildung der oxidischen Oberflächenschicht bzw. auf eine schnellere Repassivierung über Sauerstoff aus der Lösung zurückgeführt werden. Die Erniedrigung der Potentialverschiebung und Beschleunigung der Relaxation nach Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten fügt sich ebenfalls in die gegebene Erklärung ein: die Passivierungsgeschwindigkeit ist durch den in der Lösung vorhandenen Sauerstoff so groß, daß schon zu Beginn der plastischen Verformung ein starker Potentialschub in Richtung des Ausgangspotentials einsetzt, so daß keine größeren Potentialverschiebungen entstehen. Dementsprechend ist der Nachlaufeffekt wenig ausgeprägt.

In *DMSO*, *PDC* und *ES* hatten weder die Oxidation der Elektrode noch das Eindringen von Luft in die Meßzelle Auswirkungen auf die Potentialverschiebungen vor und nach der Dehnung. Erst nach Durchleiten von Luft durch die Lösung wurde in *DMSO* das Maximum der Potentialverschiebung verringert und die Relaxationsgeschwindigkeit erhöht, während in *PDC* eine Erhöhung der Potentialverschiebung festgestellt wurde. Die Versuche in *DMSO* fügen sich gut in das beschriebene Bild ein, hingegen stößt man bei jenen in *PDC* auf Schwierigkeiten. Einerseits scheint die Sauerstoffreduktion kinetisch gehemmt zu sein und die Reaktion der entstehenden aktiven Metalloberfläche mit Sauerstoff aus der Lösung während der Belastung nur eine untergeordnete Rolle zu spielen (die geringe Erhöhung der Potentialverschiebung scheint auf die verstärkte Ausbildung oxidischer Überstrukturen zurückzuführen zu sein), und andererseits deutet die Geschwindigkeitssteigerung der langsamen Relaxation um das zwei- bis vierfache auf eine Passivierung durch Sauerstoff aus der Lösung hin.

Die unterschiedlichen Ergebnisse, die an Kupferstäben gleichen Ursprunges und gleicher Größe in verschiedenen Elektrolytlösungen, unter sonst gleichartigen experimentellen Bedingungen, erhalten wurden, zeigen den entscheidenden Einfluß des Elektrolyten auf das Potentialverhalten während und nach der Dehnung. Ebenso ist in einem gegebenen Elektrolyten ein entscheidender Einfluß der Vorbehandlung der Elektroden bzw. der Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten festzustellen. Obwohl die an der Phasengrenzfläche erfolgenden qualitativen Veränderungen nur teilweise an Hand der quantitativen Meßergebnisse ausgewiesen werden, reichen auch zu ihrer Beschreibung die vorhandenen theoretischen Ansätze nicht aus. Es wird Aufgabe einer späteren Arbeit sein, zu versuchen, an Hand des aufgefundenen Verhaltens auf die Veränderungen der Organisationsformen der wechselwirkenden Systeme Elektrode—Elektrolyt zu schließen [21, 22].

Dank

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

Literatur

- [1] III. Mitt.: *Gutmann V, Kantner W, Linert W* (1986) *Monatsh Chem* 117: 739
- [2] *Linert W, Woronow V, Gutmann V* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1263
- [3] *Linert W, Stiglbrunner K, Gutmann V* (1984) *Monatsh Chem* 115: 905
- [4] *Gruber O, Jiru P, Ralek M* (1968) *Molekularsiebe*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [5] *Duschek O, Gutmann V, Rechberger P* (1974) *Monatsh Chem* 105: 62
- [6] *Gritzner G, Gutmann V, Schmid R* (1968) *Electrochim Acta* 13: 919
- [7] *Gutmann V, Kogelnig M, Michlmayr M* (1968) *Monatsh Chem* 99: 693
- [8] *Gutmann V, Scherhauser A* (1968) *Monatsh Chem* 99: 1686
- [9] *Eberius E* (1958) *Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung*. Verlag Chemie, Weinheim
- [10] *Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Triplex III.* (1977) E. Merck AG, Darmstadt
- [11] *Damjanovic A, Setty THV, Bockris JO'M* (1966) *J Electrochem Soc* 113: 429
- [12] *Duschek O, Gutmann V* (1972) *Z Anorg Allg Chem* 394: 243
- [13] *Gutmann V, Duschek O* (1969) *Monatsh Chem* 100: 1047
- [14] *Slaiman QJM, Lorenz WJ* (1974) *Electrochim Acta* 19: 791
- [15] *Kolthoff IM* (1964) *J Polarogr Soc* 10: 22
- [16] *Gerischer H, Rickert H* (1955) *Z Metallk* 46: 681
- [17] *Gerischer H* (1957) *Z Elektrochem* 61: 276
- [18] *Gerischer H* (1957) *Werkstoffe Korrosion* 7: 394
- [19] *Damjanovic A, Bockris JO'M* (1963) *J Electrochem Soc* 110: 1035
- [20] *Ives DJG, Rawson AE* (1962) *J Electrochem Soc* 109: 447, 452, 458, 462
- [21] *Gutmann V, Resch G* (1981) *Pure Appl Chem* 53: 1447
- [22] *Resch G, Gutmann V* (1980) *Z Phys Chem* 121: 211; *Resch G, Gutmann V* (1981) *Z Phys Chem* 126: 223