

Mechano-elektrochemische Effekte, VI [1]. Einfluß der Elektrodengeometrie auf Potentialverschiebungen bei der plastischen Deformation von Kupfer und Hinweise auf die Systemorganisationen

Viktor Gutmann*, Gerhard Resch, Wolfgang Kantner und Wolfgang Linert

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

Mechano-Electrochemical Effects, Part VI. Influence of Electrode Geometry on Potential Shifts in the Course of Plastic Deformation of Copper and Considerations in Terms of System Organizations

Summary. Plastic deformation of a copper electrode in an aqueous $10^{-4} M \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ solution leads to greater potential shifts, to smaller “post strain effects” and to greater relaxation rates as the ratio interfacial area: volume of copper is increased. It is suggested that its system organization is improved, as the interfacial area is increased. The system organization appears also to be improved as oxidic superstructures are developing at the interface, where the highest hierarchic levels of both electrode and electrolyte are in immediate contact. Further hints as to the system organization of the whole system Cu/CuSO_4 solution are obtained from the fact that at $pH = 2$ and $c_{\text{Cu}^{++}} = 10^{-1} \text{mol/l}$ the redox potential is independent of the pretreatment of the electrode and independent of the presence of oxidic superstructures. It is underlined that the passivity due to the presence of an oxidic superstructure is maintained only at $pH > 2$, whereas at lower pH -values copper is more readily dissolved. It is suggested that at $pH = 2$ the system is in an optimal state of system organization (OSO), similar to those reported in the course of phase transformations, in extremely thin metal films and in solutions at the isokinetic temperature.

Keywords. Electrolyte-electrode interactions; Plastic deformation of copper in electrolytes; Redox potentials; Interface phenomena; System organization.

Einleitung

Die in den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe [1—5] aufgefundenen Ergebnisse konnten nicht immer im Rahmen bestehender Modellvorstellungen interpretiert werden. In der Suche nach einem erweiterten Denkraum sind wir davon ausgegangen, daß alles Erkennbare unter wechselnden Bedingungen seine Grundcharakteristik aufrechterhält [6—10]. Dazu ist das „In-Beziehung-Stehen“ aller Teile untereinander erforderlich, das nur dann gedacht werden kann, wenn zwischen den Dingen und ihren Teilen Differenzen und Relationen sowie weitere Differenzierungsmöglichkeiten bestehen, also Über- und Unterordnungen, wie sie für eine „Systemorganisation“ charakteristisch sind [6—10].

Da eine Systemorganisation nicht direkt erfahrbar ist, stehen wir vor ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie der Erforschung von Realkristallen in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts entgegenstanden. Damals mußten aufgrund der makroskopischen Eigenschaften indirekt Schlüsse auf die Differenziertheit von Realkristallen gezogen werden, die sich in der Folge glänzend bewährt haben. Im Hinblick auf die Fragen nach den Systemorganisationen haben wir ebenfalls aufgrund makroskopischer Eigenschaften indirekt auf die geordneten dynamischen Relationen zwischen den einzelnen Teilen zu schließen [6—10].

Dazu haben wir innerhalb der kontinuierlichen Übergänge mit Hilfe der Abstraktion „hierarchische Ebenen“ eingeführt und betont, daß jede von ihnen nur innerhalb des Ganzen verstanden und daher nicht scharf definiert werden kann. Die vorgeschlagene Gliederung dient als Orientierungshilfe auf dem Weg zum Verständnis des Gesamtsystems und seiner Organisation.

Aufgrund des Adsorptionsverhaltens an Metallen [11—16] wurde geschlossen, daß die Ladungsbereiche an der Festkörperoberfläche regulierende Funktionen für das Gesamtsystem ausüben, ohne selbst grundlegend verändert zu werden [9].

Auch der Vergleich aller Eigenschaften der Oberflächenbausteine mit denjenigen der übrigen Bausteine erlaubte den Schluß, daß die Oberflächenbereiche allen anderen Systembereichen übergeordnet sind. Diesen unmittelbar nachgeordnet sind die Versetzungen, die den bei der plastischen Deformation auf das System wirkenden Kräften entsprechende Gegenkräfte entgegensetzen und gleichzeitig die Zahl der Punktdefekte regulieren. Daher sind den Versetzungen die Punktdefekte untergeordnet. Diese bewirken die Aufrechterhaltung eines bestimmten dynamischen Verhaltens der sogenannten „regulären Gitterbausteine“, indem sie weite Gitterbereiche strukturell modifizieren und durch die sogenannten Platzwechselreaktionen für die lokalen Gitterrelaxationen sorgen. Die „regulären“ Gitterbausteine werden der untersten hierarchischen Ebene zugeordnet. Sie bietet den strukturellen Rahmen, der durch die höhere Dynamik der Bausteine der höheren Ebenen aufrechterhalten wird und dem sich diese zugleich fügen [6—10].

Die Grundzüge der Systemorganisation von Festkörpern seien im Bild eines Schnittes durch einen Pyramidenstumpf in Abb. 1 illustriert. Da mit zunehmender

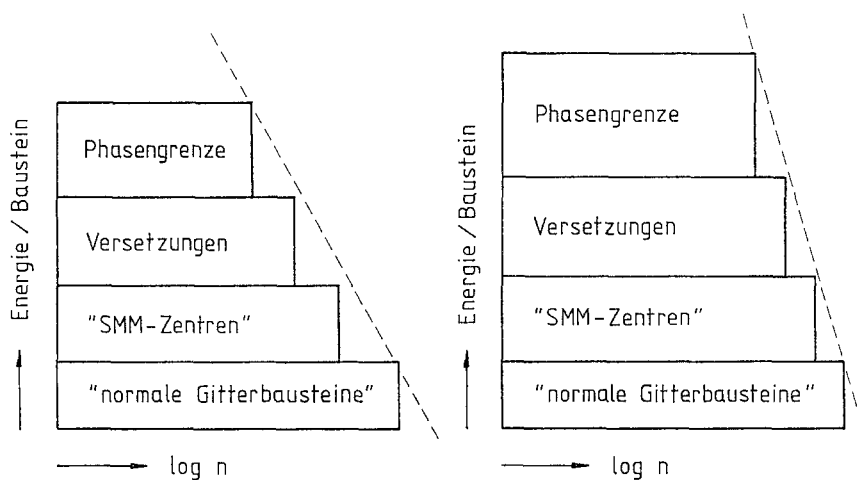
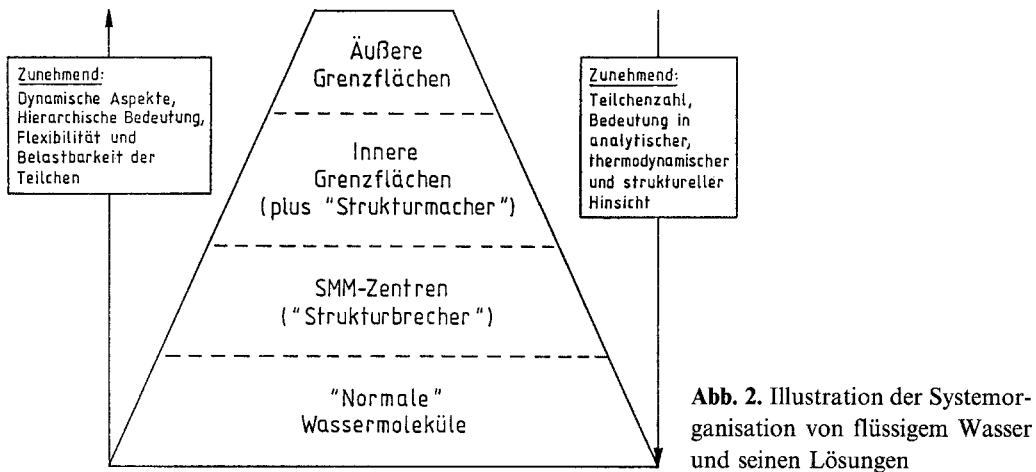


Abb. 1. Illustration der Bausteine in den verschiedenen hierarchischen Ebenen eines Festkörpers, links in einem gut gewachsenen Kristall, rechts in einem amorphen Körper



Regelmäßigkeit eines Kristalles die Zahl der Träger in den hierarchisch höheren Ebenen abnimmt, ist der Pyramidenstumpf in einem Kristall (A) weniger steil als in einem amorphen Körper (B). Größere Steilheit des Pyramidenstumpfes bringt höhere Differenziertheit und höhere Beweglichkeit zum Ausdruck, d. h. größere Anpassungsfähigkeit an die Umgebung unter Bewahrung seiner Grundcharakteristik, also höhere Systemorganisation.

Auch in einer Flüssigkeit kommt der Oberfläche die hierarchisch höchste Bedeutung zu [17, 18]. Ihr unmittelbar nachgeordnet sind die Bereiche der inneren Hohlräume, die teilweise die Moleküle gelöster Gase (z. B. Sauerstoff) enthalten und deren Schwingungsverhalten mit demjenigen der Flüssigkeitsstruktur abgestimmt sein muß. Den gelösten Gasmolekülen kommt eine entscheidende Rolle in der dynamischen Aufrechterhaltung der Lösungsstruktur zu: Sie wirken als eine Art Synchronisationsknoten innerhalb des Schwingungsmusters der Lösung.

Diesen untergeordnet sind die Moleküle bzw. Ionen der gelösten Stoffe, die auch als „Strukturbrecher“ bezeichnet werden. Sie wirken prägend auf die Lösungsstruktur und sind daher den Lösungsmittelmolekülen übergeordnet [8, 17, 18] (Abb. 2).

An der Phasengrenzfläche Elektrode-Elektrolyt treffen somit die hierarchisch höchsten Bereiche von Elektrode und Elektrolyt aufeinander, in denen auch der Einfluß ihrer „Vorgeschichten“ quasi „eingeschrieben“ ist [19]. Die Elektrodenoberfläche bietet dem Elektrolyten vorwiegend statische Randbedingungen, die die Elektrode annimmt, allerdings nicht ohne auf diese modifizierend zu wirken. Um die wechselseitigen Anpassungen zwischen Elektrode und Elektrolyt näher kennenzulernen, haben wir den Einfluß der Elektrodengeometrie auf das Potentialverhalten während und nach der Dehnung der Elektrode untersucht.

Experimenteller Teil

Die Dehnversuche wurden an Kupferstäben in 10^{-4} -molaren wäßrigen Kupferperchloratlösungen, die vor dem Experiment durch zweistündiges Rückflußkochen unter Argon weitgehend von Sauerstoff befreit worden waren, unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Herstellung der Kupferelektroden erfolgte aus 8 mm Rundkupferstäben, die derart spanabhebend behandelt wurden, daß in der Elektrodenmitte eine 25 mm lange Verjüngung entstand, deren Durchmesser zwischen 4 und 7 mm und deren Länge zwischen 10 und 40 mm variierte. Die Elektroden

wurden vor der Verwendung gereinigt, mit Glaspapier geschliffen, in ein evakuiertes Glasrohr eingebracht und zweimal zur Rekristallisation auf 640 °C erwärmt. Sie wurden erst unmittelbar vor dem Versuch unter Inertgas dem Glasrohr entnommen, nochmals mit Glaspapier geschliffen und so in die Meßzelle eingebaut, daß die verjüngte Zone auch nach wiederholten Belastungen nicht aus dem Elektrolyten austauschen konnte.

Für den Antrieb der Zugmaschine wurde ein Asynchron-Drehstrommotor verwendet, der eine nahezu lastunabhängige konstante Drehzahl sicherte. Bei einer maximalen Zuggeschwindigkeit von etwa 0.75 mm/min erfuhren Elektroden unterschiedlichen Durchmessers gleiche Dehnung. Meßanordnung und Versuchsaufbau entsprachen den in der 1. Mitteilung [2] gemachten Angaben.

Ergebnisse

Die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß mit steigendem Durchmesser und mit sinkender Länge des elektrochemisch aktiven Teils der Elektrode erstens die Potentialverschiebungen geringer, zweitens die Nachlaufzeiten größer und drittens die Relaxationsgeschwindigkeiten geringer werden. Zum Vergleich der Relaxationsgeschwindigkeiten wurden nicht die $\frac{1}{2}$ -Wertszeiten, sondern die $\frac{3}{4}$ -Wertszeiten herangezogen, da durch diese die Passivierungsvorgänge in der ersten Relaxationsphase besser zum Ausdruck kommen.

Tabelle 1. Einfluß des Durchmessers der Elektrode auf die maximale Potentialverschiebung, die Nachlaufzeit und die Relaxationsgeschwindigkeit bei einer konstanten Länge des verjüngten Teils der Elektrode von 40 mm

Durchmesser (mm)	Δu_{max} (mV)	Nachlaufzeit (s)	$\frac{3}{4}$ -Wertszeit	
			Bei wiederholten Dehnversuchen	Grenzwert nach 8 Dehnversuchen (s)
7	- 1.85	1.65	sinkend	15
6	- 2.46	1.36	leicht sinkend	10
5	- 2.73	1.23	leicht sinkend	7.4
4	- 3.20	1.08	kaum sinkend	5.8

Tabelle 2. Einfluß der Länge der Verjüngung der Elektrode auf die maximale Potentialverschiebung, die Nachlaufzeit und die Relaxationsgeschwindigkeit bei konstantem Elektrodendurchmesser von 4 mm

Länge der Verjüngung (mm)	Δu_{max} (mV)	Nachlaufzeit (s)	$\frac{3}{4}$ -Wertszeit	
			Im Verlauf wiederholter Dehnversuche	Grenzwert nach 8 Dehnversuchen (s)
40	- 3.2	1.08	kaum sinkend	5.8
30	- 3.2	1.1	konstant	5.15
20	- 2.25	1.19	kaum sinkend	6.5
10	- 1.74	1.31	leicht sinkend	9.4

Diskussion

Kupferstäbe mit kleinerem Durchmesser und längerer dehnbarer Zone zeigen bei der Deformation größere maximale Potentialdifferenzen, kürzere Nachlaufzeiten und geringere Relaxationsgeschwindigkeiten als solche mit größerem Durchmesser und kürzerer dehnbarer Zone. Bei zunehmendem Verhältnis freie Oberfläche zu Volumen nimmt das Anpassungsvermögen an geänderte Bedingungen zu, was sich auch darin zeigt, daß das Dehnverhalten von der Zahl der vorher durchgeführten Dehnversuche weniger beeinflusst wird. Da mit Vergrößerung der Phasengrenzfläche der dynamische Einfluß der hierarchisch höchsten Ebene auf die anderen zunimmt, können wir von einer Stärkung der Systemorganisation sprechen.

Zur Kenntnis der jeweiligen Strukturen an Phasengrenzflächen Elektrode/Elektrolyt wurden IR- und Raman-spektrographische Methoden entwickelt [20—22]. Die Inhomogenitäten an der Phasengrenzfläche sind aber nicht nur analytischer und topologischer Natur, sondern Ausdruck der Strukturinformationen des gesamten Systems.

Wie sehr jeder einzelne Kupferstab im Elektrolyten von seiner „Vorgeschichte“ mitbestimmt wird, geht schon daraus hervor, daß zwischen den Cu-Elektroden in einem gegebenen Elektrolyten immer eine Potentialdifferenz festgestellt wird, die zwischen 0.1 mV und 10 mV liegen kann. Die zwischen einer Cu-Elektrode und einer Hg/HgSO₄-Referenzelektrode gemessenen Potentialdifferenzen sind um so kleiner, desto stärker die Oberflächenstruktur durch Sauerstoff modifiziert wurde. Im Blick auf idealisiert gedachte Oberflächenmuster werden die durch Sauerstoff bedingten Veränderungen als „Rekonstruktionen“ aufgefaßt und ihr Ausmaß als Ausdruck der Unordnung angesehen. So schreibt Christmann [23]: „The worst case for a metal surface is represented by the interactions with oxygen . . .“. Gemeint sein kann wohl nur der „schlimmste Fall für den Versuch einer übersichtlichen Beschreibung“. Für das System bedeutet dieser Fall besonders ausgeprägte Anpassungsfähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Einflüssen der Umgebung. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit zeigt sich in der sogenannten Passivität von Metalloberflächen.

Da auch im Verlauf von Dehnversuchen die Potentialdifferenzen, die Nachlaufzeiten und die Relaxationsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Sauerstoffeinfluß dieselben Tendenzen zeigen wie bei zunehmendem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, so kann gesagt werden, daß auch durch zunehmende Sauerstoffintegration in die Elektrodenoberfläche die Organisation der Metallelektrode verbessert wird.

Aus Abb. 3 geht hervor, daß bei gegebener Oberflächenbeschaffenheit des Kupfers bei abnehmendem *pH*-Wert des Elektrolyten eine Potentialverschiebung zu negativen Werten erfolgt. Da mit zunehmender Acidität der Lösung Systemdynamik und Organisation zunehmen, kann gesagt werden, daß die statischen Randbedingungen, die die Elektrode dem Elektrolyten bietet, mit zunehmender Organisation der Flüssigkeit von dieser stärker modifiziert werden. Die Potentialverschiebung ist um so kleiner, desto weniger die Sauerstoffüberstruktur am Kupfer ausgebildet ist. Man könnte vielleicht sagen, die Elektrolytdynamik füge sich den statischen Randbedingungen um so eher, desto weniger die Organisation des Festkörpers ausgebildet ist (Kurve A), und modifiziere diese um so stärker, desto besser letztere entwickelt ist (Kurve D).

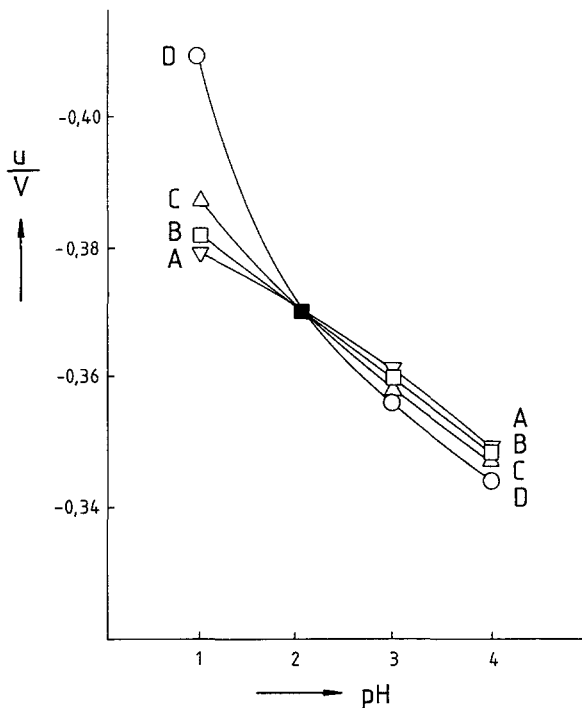


Abb. 3. Redoxpotentiale von Cu-Elektroden gegenüber einer Hg/HgSO₄-Referenzelektrode bei verschiedenen pH-Werten der Lösung. (A): Cu unter Schutzgas mit 10% H₃PO₄ abgeätzt, mit dest. Wasser gewaschen und unter Luftabschluß gemessen, (B): Vorbehandlung der Elektrode wie bei (A), sodann Einbau in die Zelle unter Luftzutritt mit folgender Entlüftung des Elektrolyten, (C): Vorbehandlung wie (B), ohne vorheriger Ätzung mit H₃PO₄, (D): Elektrode an der Luft geschliffen und vor der Messung 12 Std. in der mit Luft gesättigten Elektrolytlösung belassen

Das stärkere Eingehen einer passivierten Elektrode auf die Dynamik des Elektrolyten führt dazu, daß die Kurven von passivierten und nichtpassivierten Elektroden zum Schnitt gelangen, und zwar in Abb. 3 bei $pH = 2$ bzw. in Abb. 4 bei $c_{Cu^{2+}} = 10^{-1}$. Erhöhte Passivität des Festkörpers bewirkt oberhalb $pH > 2$ erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Elektrolyten (Festkörperdynamik wirkt vor allem nach innen), unterhalb $pH < 2$ hingegen erhöhte Lösungstendenz (Festkörperdynamik wirkt vor allem nach außen). In anderen Worten: eine durch Sauerstoffeinfluß gestärkte Systemorganisation der Elektrode leistet der durch pH-Erniedrigung verbesserten Systemorganisation des Elektrolyten nur oberhalb $pH > 2$ erhöhten Widerstand, fügt sich aber dieser bei weiterer Steigerung der Systemorganisation des Elektrolyten. Unter den zuletzt genannten Bedingungen bedeutet Passivität der Elektrode nicht mehr erhöhte Korrosionsbeständigkeit, sondern vielmehr verringerte Korrosionsbeständigkeit!

Der Umkehrpunkt von Passivität zu erhöhter Reaktivität sollte bei allen Korrosionsfragen beachtet werden. Er ist auch theoretisch von Interesse, da an ihm das Verhalten des Systems unabhängig von der Vorbehandlung der Elektrode und von ihrer jeweiligen Überstruktur ist. Da die jeweilige Überstruktur nicht zu den thermodynamischen Zustandsvariablen zählt, ist die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung, streng genommen, nur in diesem Bereich gegeben.

In diesem zeigt das Gesamtsystem unter optimaler Beibehaltung seiner eigenen Grundcharakteristik höchste Anpassungsfähigkeit an die Umgebung: Oberflächendifferenzierung und Oberflächendynamik sind optimal ausgeprägt. Diesen Bereich bezeichnen wir als denjenigen der *optimalen Systemorganisation (OSO)*.

Optimale Systemorganisationen wurden auch im Verlauf von Phasenumwandlungen im festen Zustand [24], an Goldfolien bestimmter Filmdicke und Vorbear-

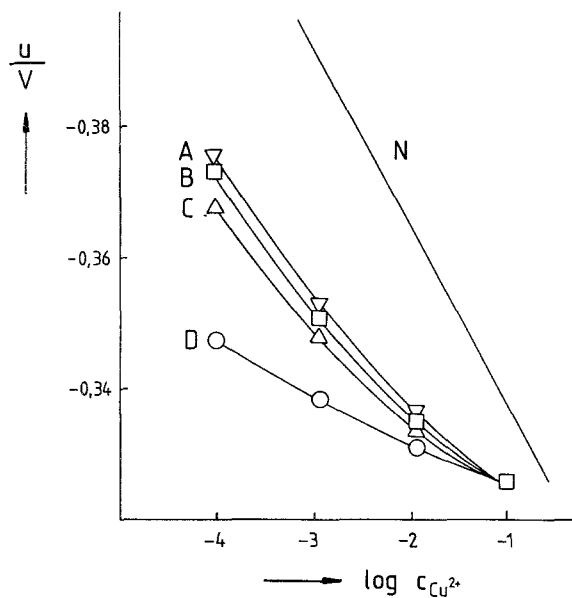


Abb. 4. Redoxpotentiale von Cu-Elektroden gegenüber einer Hg/HgSO₄-Referenzelektrode in Abhängigkeit von der Cu²⁺-Konzentration, Vorbehandlungen der Elektroden (A) bis (D) wie bei Abb. 1 erläutert, (N): Idealverhalten entsprechend $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

beitung [25] und bei zahlreichen chemischen Reaktionen im Bereich der sogenannten isokinetischen Temperatur aufgefunden [26].

Der in wäßrigen Elektrolyten bei einer Kupferionenkonzentration von 10⁻¹ mol/l aufgefundene Schnittpunkt deutet ebenfalls darauf hin, daß unter diesen Bedingungen die Systemorganisation optimal entwickelt ist (Abb. 4).

Mit Hilfe dieser Beschreibung wird dem Umstand entsprochen, daß an der Phasengrenzfläche die Systemorganisationen von Festkörper und Flüssigkeit jeweils über ihre hierarchisch höchsten Bereiche unmittelbar aufeinander einwirken und daß das besser organisierte System auf das Gesamtverhalten einen größeren Einfluß ausübt als das weniger gut organisierte. Zur Aufrechterhaltung des Gesamtsystems wird der Dynamik des Elektrolyten durch die feste Phase eine gewisse Trägheit entgegengesetzt. Die Trägheit der Elektrode zeigt sich z. B. darin, daß nach Beendigung des Dehnvorganges die Potentialverschiebung nicht unmittelbar zum Stillstand kommt, sondern kurze Zeit noch weiterläuft (Nachlaufeffekt). Je dynamischer der Elektrolyt auf die Elektrode einwirken kann, desto stärker wird letztere durch ersteren modifiziert. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich des Einflusses eines sauerstoffarmen und eines an Sauerstoff reichen Elektrolyten auf das Gesamtsystem. In allen untersuchten wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolyten [1–5] wird durch zunehmende Sauerstoffaktivität der Lösung die maximale Potentialverschiebung verkleinert und die Relaxation beschleunigt. Nach Entfernung des Sauerstoffs aus dem Elektrolyten werden bei der folgenden Dehnung wieder höhere Potentialdifferenzen und niedrigere Relaxationsgeschwindigkeit festgestellt. Das zeigt, daß das Wechselspiel zwischen Elektrolyt und Elektrode durch die Dynamik des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs mitbestimmt wird und daß beide Seiten (Elektrode und Elektrolyt) an der Bildung und Erhaltung der durch höhere Dynamik ausgezeichneten Überstrukturen beteiligt sind.

Die Relaxationsgeschwindigkeit dürfte hauptsächlich von der Passivierungsgeschwindigkeit der bei der Dehnung neu „entstandenen“ Oberflächenbereiche beeinflußt sein. Hingegen sind die Verhältnisse im Hinblick auf die maximale

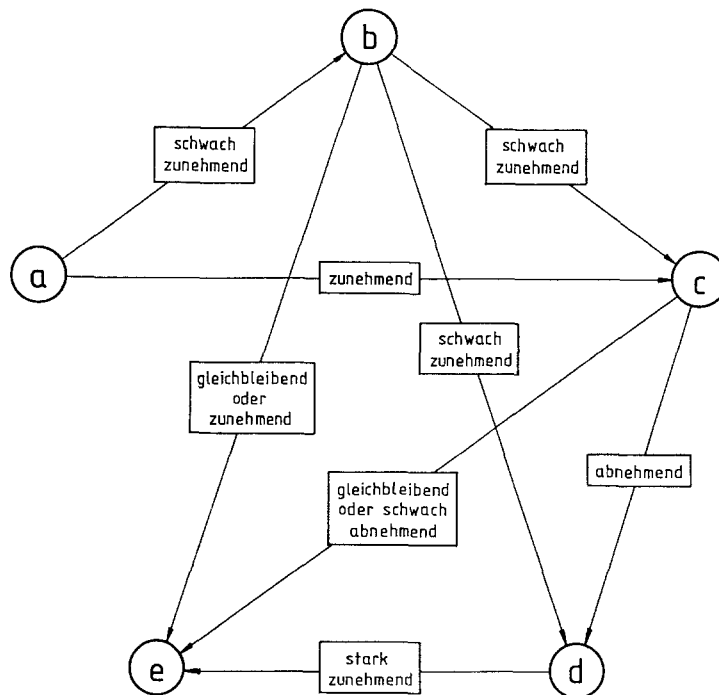


Abb. 5. Änderung der maximalen Potentialverschiebung (Δu_{max}) bei Dehnversuchen an Cu in $10^{-3} M$ $CuSO_4$ -Lösung in Wasser. (a): Elektrode unter N_2 abgeschliffen, Messung im von O_2 befreiten Elektrolyten, (b): Elektrode unter Luft abgeschliffen, Messung im von O_2 befreiten Elektrolyten, (c): unter Luft abgeschliffene Elektrode im nicht entlüfteten Elektrolyten, (d): unter Luft abgeschliffene Elektrode im mit Luft gesättigten Elektrolyten, (e): Messung nach 12stündigem Verweilen der Elektrode im Elektrolyten unter Luftzutritt

Potentialverschiebung weniger übersichtlich. Im Gleichgewicht (vor der Dehnung) sind Elektrode und Elektrolyt aufeinander „eingestimmt“. Im Verlauf der plastischen Dehnung treten neue (weniger dynamische) Oberflächenbereiche hervor. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Dynamik des Elektrolyten ist weniger ausgeprägt, so daß es zu einer Potentialverschiebung zu negativen Werten und zum bevorzugten Angriff des Elektrolyten auf die neu entstehenden Oberflächenbereiche kommt (Passivierung). Da bei der Passivierung die beim Austritt von Gleitebenen auftretenden Potentialdifferenzen abgebaut werden, wird mit zunehmender Systemorganisation des Elektrolyten Δu_{max} kleiner. Derselbe Effekt (höhere Passivierungsgeschwindigkeit, kleineres Δu_{max}) wurde nicht nur bei Erhöhung der Sauerstoffaktivität im Elektrolyten, sondern auch bei Temperaturerhöhung beobachtet.

Mit zunehmender Anzahl an Zugversuchen an einem gegebenen Kupferstab wird das Ausmaß der Potentialverschiebung meist kleiner. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt im System Cu/PDC, in dem im ersten Belastungszyklus die Potentialverschiebung mehr als doppelt so groß ist wie bei den folgenden [4]. Dies wird auf die zunehmende Versetzungsdichte zurückgeführt, die im Rahmen der Versetzungstheorie als „Verhärtung“ im Sinne von zunehmender dynamischer Widerstandsfähigkeit gegen weitere Formänderungen bezeichnet wird. Diese bedeutet erhöhte Systemdynamik und erhöhte Systemorganisation. Man könnte sagen, das System „lerne“ sich auf Belastungen einzustellen.

In Abb. 5 sind Gemeinsamkeiten des Einflusses von Sauerstoff unter unterschiedlichen Bedingungen (a bis e) auf die maximalen Potentialverschiebungen und die Relaxationsgeschwindigkeiten zusammengestellt.

Liegt Sauerstoff im Elektrolyten in Lösung vor, so ist die maximale Potentialverschiebung um so kleiner, desto rascher die Reaktion mit den während des Dehnens austretenden Gleitebenen erfolgt. Daher nimmt die maximale Potentialverschiebung bei vermehrtem Sauerstoffgehalt der Lösung ab (c → d). Die Veränderungen sind auch um so kleiner, desto edler die Elektrode schon vor dem Dehnversuch war.

Bei der Besprechung des Einflusses der Elektrodengeometrie wurde höhere Relaxationsgeschwindigkeit mit höherer Oberflächendynamik und damit mit höherer Systemorganisation in Beziehung gesehen. Demnach würde auch die höhere Relaxationsgeschwindigkeit bei (d) im Vergleich zu (e) in Abb. 5 auf höhere Systemorganisation des Gesamtsystems im Elektrolyten mit viel Sauerstoff hinweisen.

Versucht man die Ergebnisse der Zugversuche an einem gegebenen Metall (Kupfer oder Silber) in verschiedenen Elektrolytlösungen zu vergleichen, so stößt man auf Schwierigkeiten, da die verschiedenen nichtwäßrigen Systeme so verschiedenartig sind, daß Ähnlichkeitsbetrachtungen nicht zielführend sind.

Bei der Dehnung von Silberelektroden [5] nehmen die maximalen Potentialänderungen in der Reihe $H_2O > PDC > ES > An$ ab und die Relaxationszeiten in der Reihe $H_2O < ES < PDC$ zu. Im Sinne der bisher dargelegten Überlegungen scheinen die Systemorganisationen von wäßrigen Elektrolytlösungen [27] besser entwickelt zu sein als diejenigen der genannten nichtwäßrigen Elektrolyte.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich sei für die Unterstützung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes Nr. 4324 gedankt.

Literatur

- [1] V. Mitt.: Kantner W., Gutmann V., Linert W. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 661
- [2] Linert W., Stiglbrunner K., Gutmann V. (1984) *Monatsh. Chem.* **115**: 905
- [3] Linert W., Woronow V., Gutmann V. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 1263
- [4] Gutmann V., Kantner W., Linert W. (1986) *Monatsh. Chem.* **117**: 739
- [5] Kantner W., Gutmann V., Linert W. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 649
- [6] Gutmann V., Resch G. (1981) *Acta Chim. Hung.* **106**: 115
- [7] Resch G., Gutmann V. (1980) *Z. Phys. Chem. (nF)* **121**: 211; Resch G., Gutmann V. (1981) *Z. Phys. Chem. (nF)* **126**: 223
- [8] Resch G., Gutmann V. (1987) *Wissenschaftliche Grundlagen der Homöopathie*, 2. Aufl. O-Verlag, Berg am Starnberger See; englische Ausgabe: Resch G., Gutmann V. (1987) *Scientific Foundations of Homoeopathy*. Barthel and Barthel, Berg am Starnberger See
- [9] Gutmann V., Resch G. (1988) In: Grobet P. J., et al. (eds.) *Innovation in Zeolite Materials Science*. Elsevier, Amsterdam, p. 239
- [10] Gutmann V., Resch G. (1988) *Chem. Int.* **10**: 5
- [11] Yates J. T., King D. A. (1972) *Surface Sci.* **30**: 601
- [12] Ertl G. (1977) *J. Vac. Sci. Techn.* **14**: 435
- [13] Ertl G., Koch J. (1970) *Z. Naturf.* **25 a**: 1906
- [14] Conrad H., Ertl G., Küppers J., Latta E. E. (1967) *Surface Sci.* **57**: 475
- [15] Murr L. E. (1975) *Interface Phenomena in Metals and Alloys*. Addison-Wesley, Reading

- [16] Chopra K. L. (1969) Thin Film Phenomena. McGraw-Hill, New York
- [17] Gutmann V., Resch G. (1981) Pure Appl. Chem. **53**: 1447
- [18] Resch G., Gutmann V. (1981) In: Bertini I., et al. (eds.) Advances in Solution Chemistry. Plenum Press, New York, p. 1
- [19] Gutmann V., Resch G., Kratz R., Schauer H. (1982) Z. Anorg. Chem. **491**: 95; Gutmann V., Resch G., Kratz R., Schauer H. (1984) Monatsh. Chem. **115**: 559
- [20] Bewick A. (1983) J. Electroanal. Chem. **150**: 481; Bewick A. (1986) In: Silva A. F. (ed.) Trends in Interfacial Electrochemistry. Reidel, Dordrecht
- [21] Neckel A. (1984) Fresenius' Z. Anal. Chem. **319**: 682; Neckel A. (1987) Mikrochim. Acta [Wien] **III**: 263
- [22] Kellner R., Neugebauer H., Nauer G., Neckel A. (1985) SPIE **553**: 12
- [23] Christmann K. (1987) Z. Phys. Chem. (nF) **154**: 145
- [24] Gutmann V., Resch G. (1983) Inorg. Chim. Acta **72**: 269
- [25] Gutmann V., Resch G. (1983) Monatsh. Chem. **114**: 839
- [26] Gutmann V., Resch G. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 1107
- [27] Gutmann V., Scheiber E., Resch G. (1989) Monatsh. Chem. (im Druck)

Eingegangen 25. Juli 1988. Angenommen 25. August 1988