

In eigenen Versuchen oxydierten wir nun Anoden, die nur zur Hälfte in den Elektrolyten eintauchten, jeweils 1 Sekunde lang bei verschiedenen Polarisationen und Elektrolytkonzentrationen: an der Phasengrenze Elektrolyt—Luft bildete sich stets AgO_x in einer Zone von ca. 1 mm Breite.

Diese besonderen Oxydationserscheinungen lassen sich möglicherweise durch veränderte Potentialverhältnisse an der Phasengrenze deuten. Die Oberfläche der Elektrolytlösung wird dort, wo sie die Anode benetzt, konkav gekrümmmt. Hier ändert sich

die Elektrolytkonzentration beim Einschalten des Stromes rasch, und es stellen sich andere Potentialverhältnisse ein als im Innern der Lösung.

In der Benetzungszone könnte eine Sauerstoffdiffusion aus der Luft zur Elektrode hin möglich sein. Versuche, bei denen der Elektrolyt mit Toluol (Leitfähigkeit $10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überschichtet wurde, ergeben jedoch die gleiche AgO_x -Bildung an der Phasengrenze Elektrolyt—Toluol. Damit kann ein Einfluß des Luftsauerstoffs auf den anodischen Oxydationsprozeß an der Phasengrenze ausgeschlossen werden.

Zur anodischen Bildung von Silberoxiden

II. Strukturen und Umwandlungen der Oxidphasen

K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS und D. KÖRNER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 813—819 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

Bei der Untersuchung anodisch oxydierter Silberelektroden durch Elektronenbeugung werden die folgenden Oxide gefunden: das kubische Ag_2O , das „ AgO_x “ mit kubisch-flächenzentriertem Ag-Teilgitter und das monokline AgO . Auf einigen Beugungsaufnahmen wurde das kubische Ag_2O_3 identifiziert. Die jeweilige Oxidschicht auf den Silberelektroden erweist sich bei Abtragung durch Ionenätzung als einheitlich. Die Zuordnung der einzelnen Oxidphasen zu den entsprechenden Bereichen der galvanostatischen Ladekurve ermöglicht eine Deutung des zeitlichen Potentialverlaufs während der Oxydation. Der je nach angelegter Polarisation unterschiedliche Verlauf der potentiostatischen Ladekurven läßt Rückschlüsse auf den jeweils vorherrschenden Oxydationsmechanismus zu.

In der vorangehenden Arbeit (I) * wurde über die anodische Oxydation des Silbers und über die dabei auftretenden Oxidschichten berichtet, die durch Elektronenbeugung (EB) nachgewiesen wurden. In der vorliegenden Mitteilung bringen wir Befunde zur Struktur der einzelnen Oxide und der Oxideckschichten, welche wir auch durch Ionenätzung, d. h. Abtragen durch Beschuß mit Argonionen, auf ihre Einheitlichkeit hin untersucht haben. Außerdem werden die verschiedenen Phasenübergänge bei der anodischen Oxydation des Silbers eingehend diskutiert.

In unseren Untersuchungen konnten die einzelnen Oxydationsstufen des Silbers eindeutig den jeweiligen Bereichen der Ladekurven zugeordnet werden. Das gilt insbesondere auch für das Ag_2O_3 , dessen Existenz und Struktur bis heute umstritten ist, und dessen Einordnung in den anodischen Oxydationsprozeß bisher nicht gelungen war.

Über den Mechanismus der ersten Phasenumwandlung $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$, die bei der anodischen Oxydation des Silbers stattfindet, werden in der Literatur teilweise gegensätzliche Meinungen vertreten. Während bei galvanostatisch geführter Oxydation die Ladekurve immer einen gleichartigen Verlauf zeigt, hat die potentiostatische Ladekurve im Bereich dieser Phasenumwandlung je nach dem angelegten Potential verschiedene Gestalt. Damit scheint nach unseren Ergebnissen je nach der vorgegebenen Polarisation ein unterschiedlicher Oxydationsmechanismus vorzuherrschen.

Über die darauf folgende Umwandlung des Ag_2O zu AgO herrscht in der Literatur ebenfalls Unklarheit. Nach unseren Ergebnissen verläuft diese Phasenumwandlung sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Versuchsführung über die AgO_x -Phase. Dieses Silberoxid (vgl. ²) stellt also immer die Übergangsoxydationsstufe zwischen dem kubisch-flächenzentrierten Ag_2O und dem monoklinen AgO dar.

* K. GOSSNER, TH. EFTYCHIADIS u. D. KÖRNER, Z. Naturforsch. 24 a, 807 [1969].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Experimentelles

EB-Anordnung. Die Beugungsversuche wurden mit 50 kV-Elektronen (Wellenlänge $\lambda \approx 0,055 \text{ \AA}$) in einem Trüb-Täuber-Diffraktographen KD 3 durchgeführt. Die vor der Oxydation sorgfältig polierten Silberanoden (vgl. dazu vorstehende Arbeit (I)) wurden in eine nahezu parallele Lage zum Elektronenstrahl gebracht. Da man bei dieser streifenden Beugung nur Halbkreise von Beugungsringen erhält, wurde die Photoplatte entweder bei ausgeschwenktem Objekt kurz mit dem Primärstrahl belichtet oder das Beugungsdiagramm vor und nach einer Drehung der Probe um 180° um die Senkrechte der Projektionsebene aufgenommen.

Die Beugungsringe der Aufnahmen wurden mit einem Komparator jeweils zweimal ausgemessen. Der Fehler der so ermittelten Beugungsradien lag für Aufnahmen normaler Schärfe innerhalb $\pm 0,005 \text{ cm}$.

Für die Auswertung der Beugungsdiagramme nach der Formel

$$r = L \lambda / d$$

(r = Ringradius, L = Abstand Präparat – Photoplatte, d = Netzebenenabstand) wurde die Apparatekonstante $L \lambda$ durch Eichmessungen mit Thalliumchlorid bestimmt; sie betrug $L \lambda = 2,665 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \pm 0,05\%$.

Ionenätzverfahren. Zur Untersuchung der Dicke und des Aufbaus der Oxidbedeckungen wurde eine Ionenätzapparatur (Trüb-Täuber, Modell Q 14/30) verwendet, die an die Objektkammer des Elektronendiffraktographen angeflanscht war: die Ionenquelle kann durch einen kleinen Motor und ein Umpolrelais in eine Pendelbewegung versetzt werden, dadurch entsteht auf der Probenoberfläche ein Ätzgraben in Richtung des Beugungsstrahls.

Die Beschleunigungsspannung ist von 0 bis 4,5 kV variierbar; der Entladungsstrom lässt sich durch den Gasdruck im Ionisationsraum regulieren. Zur Messung der Ionenstromstärke wird eine Meßsonde in unmittelbarer Nähe des Präparates eingeführt.

Ergebnisse

1. EB-Aufnahmen der Silberoxide

Bei der anodischen Oxydation des Silbers in alkalischer Lösung entstehen die Oxide Ag_2O , AgO_x , Ag_2O_3 und AgO . Für jedes dieser Oxide ist das Beispiel einer EB-Aufnahme in Abb. 1 ** gezeigt.

** Abb. 1 auf Tafel S. 814 a.

¹ T. P. DIRKSE, J. Electrochem. Soc. **106**, 453 [1959].

² K. GOSSNER u. H. POLLE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **54**, 93 [1967].

³ V. SCATTURIN u. P. L. BELLON, J. Electrochem. Soc. **108**, 819 [1961].

⁴ P. JONES u. H. R. THIRSK, Trans. Faraday Soc. **50**, 732 [1954].

⁵ B. STEHLÍK et al., Collection Czech. Chem. Commun. **24**, 1581, 2416 [1959].

Sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Versuchsführung entsteht als erstes Oxid das Ag_2O . Dieses Silber(I)-Oxid hat bekanntlich kubische Struktur (Gitterkonstante $a = 4,72 \text{ \AA}$), in der eine flächenzentrierte Anordnung der Silberatome von einem raumzentrierten Sauerstoffgitter durchdrungen ist. Das Ag_2O wird auf der Silberanode nur als dünne Deckschicht gebildet, offenbar wegen seines hohen spezifischen Widerstandes ($\rho \approx 10^8 \Omega \text{ cm}^1$).

Als zweite Oxydationsstufe finden wir immer das erstmalig von GOSSNER und POLLE² bei Untersuchungen des H_2O_2 -Zerfalls an Silber und Silberlegierungen gefundene AgO_x . Auch dieses Oxid ist kubisch ($a = 5,55 \text{ \AA}$) und besitzt ein flächenzentriertes Silberteilgitter.

Die letzte anodische Oxydationsstufe bildet regelmäßig das AgO . Die Struktur dieses schon vielfach untersuchten Oxids wurde erst 1961 von SCATTURIN und BELLON³ durch Neutronenbeugungsuntersuchungen aufgeklärt. Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen, wonach das AgO ein Gemisch von mehreren kubischen Oxiden sein sollte^{4, 5}, handelt es sich um ein einheitliches monoklines Silber(I)-Silber(III)-Oxid mit zwei kristallographisch und chemisch verschiedenen gebundenen Silberatomen (Gitterkonstanten nach^{6, 7}: $a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 3,48 \text{ \AA}$, $c = 5,50 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 30'$).

In einem Oxydationsbereich, in dem normalerweise nur reine und intensitätsstarke Beugungsbilder von AgO gefunden werden, erhielten wir gelegentlich – sowohl bei galvanostatischer als auch bei potentiostatischer Versuchsführung – das EB-Bild von Ag_2O_3 . Obwohl schon 1925 JIRSA⁸ Ag_2O_3 darstellen konnte und BRAEKKEN⁹ durch röntgenographische Messungen auf eine kubische Gitterstruktur schloß, wurde die Existenz dieser Oxidphase lange angezweifelt. NÁRAY-SZABÓ et al.¹⁰ erhielten Ag_2O_3 bei der Elektrolyse von AgNO_3 ; Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur mit der Gitterkonstante $a = 9,89 \text{ \AA}$. Die Ag_2O_3 -Phase enthält nach

⁶ V. SCATTURIN, P. L. BELLON u. R. ZANETTI, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 462 [1958].

⁷ W. S. GRAFF u. H. H. STADELMAIER, J. Electrochem. Soc. **105**, 446 [1958].

⁸ F. JIRSA, Chem. Listy **19**, 3 [1925].

⁹ H. BRAEKKEN, Kgl. Norske Videnskab. Selskab Forh. **7**, 143 [1935].

¹⁰ I. NÁRAY-SZABÓ u. K. POPP, Z. Anorg. Allgem. Chem. **322**, 286 [1963]. — T. PALAGYI u. I. NÁRAY-SZABÓ, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **20**, 1 [1962]. — I. NÁRAY-SZABÓ, G. ARGAY u. P. SZABÓ, Acta Cryst. **19**, 180 [1965].

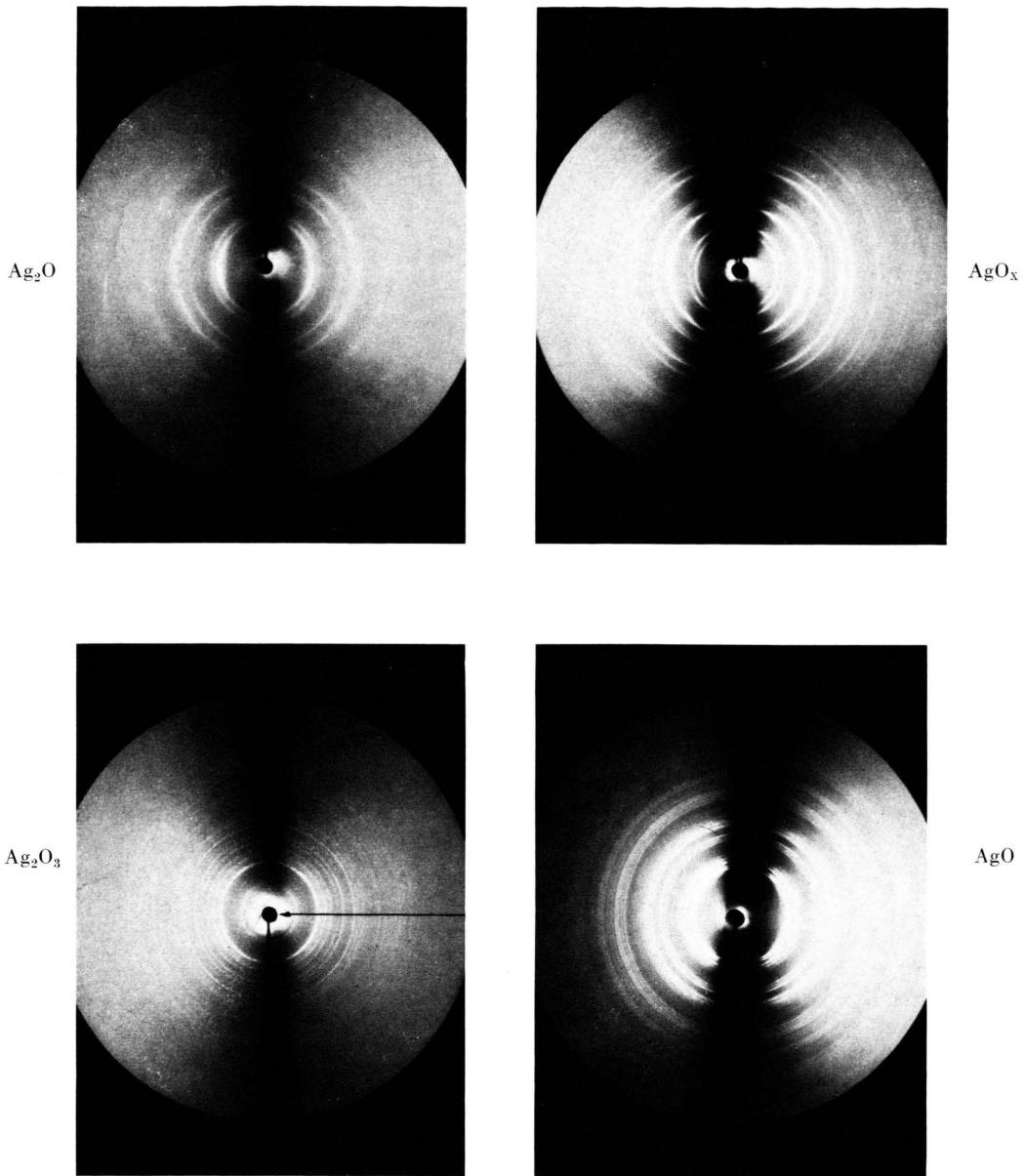


Abb. 1. EB-Aufnahmen der bei anodischer Oxydation auftretenden Silberoxide.
Der Pfeil kennzeichnet die Primärstrahlausblendung.

Linien-Nr.	Linien-intensität	r em	diese Arbeit			a Å	d Å	BRAEK-KEN ⁹	SWANSON et al. ¹¹	d-Werte in Å			FELLER-KNIEPMEIER et al. ¹³
			$\sum h_i^2$		hkl					NÁRAY-SZABÓ et al. ¹⁰	SCHWAB u. HARTMANN ¹²		
			3	4	111 200	10,06	5,02	4,96	4,90	2,85	2,46	Röntgen-Beugung	Elektronenbeugung
1	s	0,53											5,73
2													5,01
3	ss	0,76	8		220	9,89	3,49		3,498	3,47	3,498		4,49
4	sst	0,885	11		311	9,98	3,01		2,980	2,96	(3,04)		3,72
5	s	0,96	12		222	9,61	2,78	2,848	2,856	2,836	2,856	2,85	2,81
6	ss	1,08	16		400	9,87	2,47	2,394	2,474	2,457	2,474	2,46	2,39
7	m	1,16	19		331	10,00	2,29	2,264	2,27	2,254	2,27		2,26
8	s	1,22	20		420	9,96	2,18		2,213	2,19			2,13
9	s	1,31	24		422	9,96	2,03	2,015	2,019	2,00			1,97
10	m	1,40	27		333, 511	9,89	1,91	1,900	1,903	1,90			1,93
11	m	1,535	32		440	9,82	1,73	1,745	1,744	1,74	1,749	1,75	1,75
12	ss	1,58	35		531	9,97	1,686	1,668	1,672	1,66	1,672		1,69
13	m	1,63	36		442, 600	9,81	1,635	1,645	1,649	1,64	1,649		1,64
14	m	1,69	40		620	9,97	1,57	1,560	1,564	1,56	1,564		1,57
15	st	1,77	43		533	9,87	1,505	1,505	1,508	1,50		1,50	1,52
16	s	1,81	44		622	9,77	1,472		1,491	1,48	1,491		
17	ss	1,87	48		444	9,87	1,425	1,425	1,428	1,42	1,428	1,425	1,41
									1,385	1,385			
18	m	1,93	51		551, 711	9,87	1,38		1,372	1,378	1,372		
19	s	1,97	52		640	9,75	1,35			1,36			1,37
20	ss	2,00	56		642	9,55	1,32		1,322	1,32	1,329		1,33
Gitterkonstante a						9,89		9,87	9,89	9,89	9,89	9,88	9,89
													9,89

Tab. 1. Auswertung einer Elektronen-Beugungsaufnahme von Ag_2O_3 und Vergleich der d-Werte mit denen der Literatur
(Intensitätsbezeichnungen: ss=sehr schwach, s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark).

Ansicht der genannten Autoren verschiedenwertige Ag-Ionen in einem Defektgitter.

Die Auswertung einer EB-Aufnahme von Ag_2O_3 und der Vergleich mit Literaturwerten^{7, 9–13} ist in Tab. 1 dargestellt. Bei unseren Aufnahmen war die Interferenzlinie Nr. 1 in dem starken Streuuntergrund in der Umgebung des Primärstrahlflecks nicht zu erkennen (s. Abb. 1).

Für die hinreichend bekannten Oxide Ag_2O und AgO wurde auf die Wiedergabe der Auswertung von EB-Aufnahmen verzichtet. Die Auswertung einer EB-Aufnahme von AgO_x findet sich bereits bei². Die aus eigenen Messungen berechneten Gitterkonstanten stimmen gut mit denen der Literatur überein; die Genauigkeit ihrer Bestimmung war besser als $\pm 1\%$.

2. Untersuchung der Oxidschichten durch Ionenätzung

Die anodisch auf einer Silberelektrode gebildeten Oxidschichten können mehr oder weniger porös sein. Wie aus der vorangehenden Arbeit (I) hervorgeht, werden manchmal mehrere Oxide nebeneinander an verschiedenen Stellen der Anode gefunden. Darüber hinaus ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß infolge wechselseitiger Umwandlungen im Verlauf des Oxydationsvorganges mehrere Oxide übereinander auftreten (Mehrschicht-Bedeckung). Zur Klärung dieser Frage führten wir Ionenätzversuche durch.

Wir oxydierten dazu Silberanoden potentiostatisch, bis das jeweils gewünschte Oxid die ganze Oberfläche einheitlich bedeckte, und trugen dann die Oxidschicht allmählich durch Beschuß mit Argonionen ab (bei kleiner Ionenstromstärke von ca. $5 \mu\text{A}$). Der Ätzvorgang wurde auf dem Fluoreszenzschirm des Diffraktographen verfolgt; außerdem wurden in kurzen Zeitabständen EB-Aufnahmen gemacht.

Bei der Abtragung der AgO -Schicht traten nach etwa 30 sec Silberlinien auf, die langsam intensiver wurden, bis auf dem Fluoreszenzschirm nur noch Silberlinien erschienen. Ein anderes Silberoxid war während des Ätzvorganges nicht festzustellen. – Bei der Abtragung der AgO_x -Schicht traten die Silberlinien etwa nach 12 sec auf, nach 140 sec bestand das Beugungsbild nur noch aus Silberlinien. Auch hier war kein anderes Silberoxid bis zum Ende des

¹¹ H. E. SWANSON, R. K. FUYAT u. G. M. UGRINIC, Nat. Bur. Standards Circular **539**, Vol. IV [1955].

¹² G.-M. SCHWAB u. G. HARTMANN, Z. Anorg. Allgem. Chem. **281**, 183 [1955].

¹³ J. FELLER-KNIEPMEIER, H. G. FELLER u. E. TITZENTHALER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 606 [1967].

Ätzzeit [sec]	Ionenstrom [μA]	Ag_2O	EB-Befund	Ausgangsoxide	Präparat I ($E_{AB} = 460 \text{ mV}$, Oxydationszeit 8 min)			Präparat I ($E_{AB} = 700 \text{ mV}$, Oxydationszeit 2 Stdhn.)			Präparat III ($E_{AB} = 460 \text{ mV}$, Oxydationszeit 14 min)			
					Ätzzeit [sec]	Ionenstrom [μA]	AgO_x	EB-Befund	Ätzzeit [sec]	Ionenstrom [μA]	AgO	Ätzzeit [sec]	Ionenstrom [μA]	AgO
0	5	Ag_2O			0	5			0	5		0	5	
10	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		AgO_x	10	5		AgO	20	4,5	AgO	10	5	AgO
20	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		$\text{AgO}_x + \text{Ag}$	15	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$		40	4,5	AgO	20	5	AgO
50	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		$\text{AgO}_x + \text{Ag}$	21	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$		70	4,5	AgO	28	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$
105	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		$\text{AgO}_x + \text{Ag}$	31	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$		80	4,5	$\text{AgO} + \text{Ag}$	73	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
110	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		$\text{AgO}_x + \text{Ag}$	36	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$		100	4,5	$\text{AgO} + \text{Ag}$	95	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
120	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		$\text{AgO}_x + \text{Ag}$	42	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$		180	4,5	$\text{AgO} + \text{Ag}$	180	3	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					50	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					215	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					55	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					230	3	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					70	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					250	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					90	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					270	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					110	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					278	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					120	5	$\text{AgO}_x + \text{Ag}$					286	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					30	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		0	5	AgO	400	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					50	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		30	5	AgO	500	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					90	5,5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		60	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$	600	4	$\text{AgO} + \text{Ag}$
					100	5,5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		75	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$			
					120	5	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}$		95	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$			
									155	5	$\text{AgO} + \text{Ag}$			
									200	5	Ag			

Tab. 2. Ionenzersetzung oxydierter Silberkontakte.

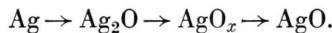
Ätzvorganges festzustellen. — Beim Ag_2O wurden schon nach ca. 9 sec Silberlinien sichtbar, nach 120 sec waren nur noch Silberlinien zu sehen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2 eingetragen. Daraus können für die angegebenen Präparationsbedingungen die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1. Die Oxidschicht von AgO ist dicker als die von AgO_x , diese ist wiederum dicker als die Ag_2O -Schicht.
2. Unter Ionenbeschuß findet keine Umwandlung eines Silberoxids in ein anderes statt.
3. Bei den gebildeten Oxidschichten liegt keine nachweisbare Mehrschicht-Bedeckung vor.

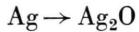
Diskussion

Bei der anodischen Oxydation von Silber finden wir sowohl für galvanostatische als auch potentiostatische Versuchsführung die Bildungsreihenfolge



Bei einzelnen Messungen erhielten wir außerdem Beugungsdiagramme, die dem instabilen Ag_2O_3 entsprachen.

Im folgenden werden wir die Übergänge von einer Phase zur anderen an Hand der Schemata von Abb. 2 besprechen.



Bei dem Übergang $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ wird die Grundstruktur des Silbers nicht geändert, da beide Phasen den gleichen Gitterbau aufweisen; es wird lediglich die Kantenlänge der Elementarzelle des Silbers etwas vergrößert.

Wie man aus Abb. 2 a ersieht, beansprucht die Bildung von Keimzentren auf der Silberoberfläche eine große Spannung, die Keimbildungsspannung¹⁴, was sich in dem Potentialsprung (A) zu Beginn der Kurve zeigt. Danach wird der Ladestrom für die Umwandlung der ursprünglichen Festphase Ag in die zweite Festphase Ag_2O verbraucht, und das Potential steigt wegen des zunehmenden Widerstandes durch die Ag_2O -Bedeckung an.

¹⁴ M. FLEISCHMANN u. H. R. THIRSK, in *Adv. in Electrochemistry and Electrochemistry Eng.* (Hrsg. P. DELAHAY), New York 1963, Bd. 3, S 137 ff.

¹⁵ D. A. VERMILYEA, in *Adv. in Electrochemistry and Electrochemistry Eng.* (Hrsg. P. DELAHAY), New York 1963, Bd. 3, S. 212 ff.

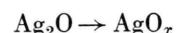
¹⁶ Y. V. PLESKOV u. B. N. KABANOV, *Zh. Neorgan. Khim.* **2**, 1807 [1957].

Bei den potentiostatischen Messungen nimmt der Strom bei allen erhaltenen Strom-Zeit-Kurven zunächst sehr steil ab (Abb. 2 b). Der weitere Verlauf des Oxydationsprozesses ist potentialabhängig (siehe Abb. 4 und 5 der vorangehenden Arbeit (I)).

Unter 550 mV erhielten wir exponentielle Strom-Zeit-Kurven. Das deutet nach VERMILYEA¹⁵ darauf hin, daß die Oxydation von Ag zu Ag_2O über einen Lösungsvorgang verläuft. Als ionische Zwischenstufe in der Lösung wurden die Formen AgO'^{13} , $[\text{Ag}(\text{OH})_2]'$ und $[\text{Ag}_2(\text{OH})]^{+15}$, $[\text{Ag}_3\text{O}(\text{OH})_2]'$ ¹⁶ vorgeschlagen. Nach¹⁷ und¹⁸ entsteht nun eine übersättigte Lösung, aus der sich dann Ag_2O an den Kristallisationszentren der Anode niederschlägt.

Verschiedene Autoren nehmen dagegen eine Festkörperreaktion an^{19–21}: Silberionen wandern durch die auf der Silberanode sich bildende Ag_2O -Schicht, und das Wachstum der Oxidschicht bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Das wird nach VERMILYEA¹⁵ durch eine Stromspitze im Verlauf der potentiostatischen Ladekurve angezeigt. Wir erhielten zwischen 550 und 650 mV Polarisation Strom-Zeit-Kurven mit einem solchen Verlauf. Mit steigender Polarisation rückt die Stromspitze immer weiter zur Ordinate hin und ist schließlich bei Polarisationen über 650 mV nicht mehr zu erfassen.

Damit behalten nach unseren Messungen die beiden bisher teilweise gegeneinander vertretenen Ansichten über die Bildung der ersten Oxydationsstufe des Silbers nebeneinander Gültigkeit: Der Prozeß $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ verläuft je nach der angelegten Polarisation über eine ionische Zwischenstufe oder über eine Festkörperreaktion.



Dieser Übergang ist verbunden mit einem steilen Potentialanstieg (s. Abb. 2 a, galvanostatische Ladekurve) und ist in der Nähe der Spannungsspitze B beendet, wo die Intensität der AgO_x -Linien ihr Maximum erreicht. Das vorher noch neben dem AgO_x bestehende Ag_2O ist verschwunden, und die Deckschicht besteht bis zur Silberoberfläche aus AgO_x , soweit dies die Ergebnisse der Ionenätzungsversuche zeigen können.

¹⁷ B. N. KABANOV u. D. I. LEIKIS, *Z. Elektrochem.* **62**, 660 [1958].

¹⁸ Y. V. PLESKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **117**, 645 [1957].

¹⁹ H. GÖHR u. E. LANGE, *Z. Phys. Chem. Frankfurt* **17**, 100 [1958].

²⁰ G. T. CROFT, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 278 [1959].

²¹ G. T. CROFT u. D. TUOMI, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 915 [1961].

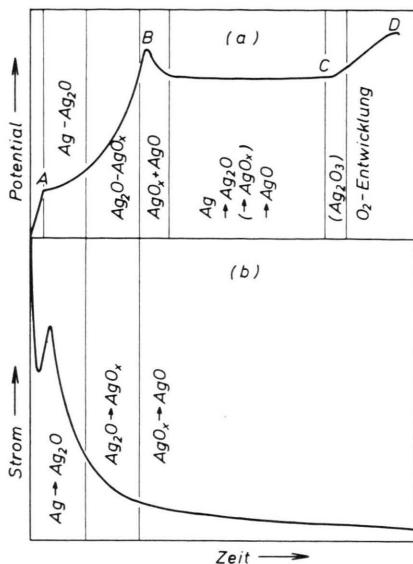


Abb. 2. Ladekurven und Phasenübergänge, (a) bei galvanostatischer, (b) bei potentiostatischer Versuchsführung (Zeitachsen in gleichem Maßstab).

Im oberen Teil der Abbildung muß es wie unten
 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ usw. heißen.



Bei der Umwandlung von der AgO_x - in die AgO -Phase werden zwei Zelldimensionen verändert: eine Kantenlänge wird kontrahiert, und der Winkel ändert sich. Dieser Übergang ist verbunden mit einem starken Potentialabfall der galvanostatischen Ladekurve; dadurch entsteht eine Spannungsspitze B. Für das Auftreten dieser Spannungsspitze werden in der Literatur mehrere, teilweise widersprechende Erklärungen vorgeschlagen, die sich allerdings alle auf den Übergang von Ag_2O zu AgO beziehen, da die AgO_x -Phase bisher nicht gefunden worden war.

HICKLING et al.²² führten diese Spitze auf die Bildung und anschließende Zersetzung des höheren Oxids Ag_2O_3 zurück. Später jedoch wurde diese Theorie durch Messungen von JONES et al.²³ sowie DIRKSE et al.²⁴ widerlegt; auch bei unseren Untersuchungen trat an dieser Stelle nie Ag_2O_3 auf. DIRKSE²⁴ nahm an, daß der Widerstandsunterschied zwischen Ag_2O und AgO ($\rho_{\text{Ag}_2\text{O}} \gg \rho_{\text{AgO}}$) die Spitze verursache. Nach simultanen Widerstands- und Potentialmessungen von CAHAN et al.²⁵ während des anodischen Oxydationsprozesses ist jedoch der gemessene Elektrodenwiderstand an der Spannungsspitze zu klein, um ein entsprechendes Po-

tential zu verursachen. Sie nehmen daher an, daß die Ausbildung einer passiven Oxidschicht den Stromfluß auf kleine Bereiche einschränkt (lokal hohe Stromdichten und Überspannungen), wo dann der Übergang zu AgO stattfindet. Nach unseren Messungen sollte diese passive Oxidschicht das AgO_x sein.

FLEMOV²⁶, der die Annahme von CAHAN et al.²⁵ akzeptiert, schlägt für die Erklärung des Potentialverlaufes an der Spitze eine Aktivierung der Oxidschicht vor (Einfuhr von Sauerstoffatomen – "electron acceptors" – in das Gitter des Oxiids, die eine Abnahme des Widerstandes hervorrufen). Aber WALES²⁷ konnte bei galvanostatischen Messungen mit intermittierter Belastung keine solche Aktivierung feststellen; er schlägt dagegen ein Zerreissen der Oxidschicht vor, verursacht durch Oxydation von Silber zu AgO unter der schon vorhandenen Oxidschicht.

Unsere Ionenätzungsversuche zeigen kein AgO unter der AgO_x -Schicht. Damit bleibt nur die Meinung von CAHAN et al.²⁵ (Passivierung der Oxidschicht) unwidersprochen. Diese passive Oxidschicht wäre nach unseren Messungen AgO_x , das nach der Spannungsspitze im Bereich des Potentialabfalls zu AgO umgewandelt wird.

Dieser vieldiskutierten Spannungsspitze bei den galvanostatischen Ladekurven entsprechen nicht die Extrema der potentiostatischen Kurven (Abb. 2 b): diese sind nach unseren EB-Befunden dem Übergangsbereich $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ zuzuordnen. Im Bereich des Übergangs von AgO_x zu AgO nähern sich die Kurven asymptotisch der Zeitachse. Während hier das Übergangsgebiet $\text{AgO}_x \rightarrow \text{AgO}$ ziemlich ausgedehnt ist, ist bei den galvanostatischen Kurven diese Umwandlung nach kurzer Zeit beendet, und der Potentialabfall läuft in ein Plateau aus.

Weitere Oxidbildung

Die Elektronenbeugungsbilder der anoxydierten Proben, die dem Plateau zuzuordnen sind, zeigen vorwiegend AgO -Linien, deren Intensität gegen das Ende des Plateaus zunimmt. Daneben treten aber erneut Ag_2O -Linien auf, deren Intensität abnimmt, bis sie am Ende des Plateaus nicht mehr zu sehen sind. Beugungsbilder von AgO_x waren in diesem Bereich nie festzustellen.

Daraus schließen wir zunächst, daß alles vorhandene AgO_x bereits zu AgO umgewandelt worden ist.

²² A. HICKLING u. D. TAYLOR, Discussions Faraday Soc. **1**, 277 [1947].

²³ P. JONES, H. R. THIRSK u. W. F. K. WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. **52**, 1003 [1956].

²⁴ T. P. DIRKSE u. G. I. WERKEMA, J. Electrochem. Soc. **106**, 88 [1959].

²⁵ B. D. CAHAN, J. B. OCKERMAN, R. F. AMLIE u. P. RUETSCHI, J. Electrochem. Soc. **107**, 725 [1960].

²⁶ V. N. FLEMOV, Zh. Prikl. Khim. **36**, 1980 [1963].

²⁷ C. P. WALES, J. Electrochem. Soc. **113**, 757 [1966].

Trotzdem nimmt auf dem Plateau die Qualität der Beugungsbilder von AgO weiter zu; die AgO-Schicht wird dicker, wie unsere Ionenätzungsversuche und auch Widerstandsmessungen von CAHAN et al.²⁵ zeigen. Diese weitere AgO-Bildung muß demnach aus Ag erfolgen, anscheinend über die Ag₂O-Phase, wie das erneute Auftreten von deren Beugungsbildern vermuten läßt. Es wäre möglich, daß auch hier AgO_x als Oxydationsstufe zwischen Ag₂O und AgO auftritt, daß aber seine nachfolgende Umwandlung zu AgO so schnell verläuft, daß diese Zwischenphase nicht zu erfassen ist.

Bei dem erneuten Potentialanstieg der Kurve waren auf den Beugungsbildern keine Ag- und keine Ag₂O-Linien mehr zu sehen, während die Beugungsbilder von AgO schließlich bei Punkt D am schärfsten wurden.

Die Sauerstoffentwicklung wurde nach dem Punkt D sichtbar; sie setzt aber nach mikrovolumetrischen Messungen von CAHAN et al.²⁵ schon nach dem Plateau ein. YOSHIZAWA und TAKEHARA²⁸ meinen, daß der größte Teil des Ladestromes nach dem Plateau für die Sauerstoffentwicklung verbraucht wird und nur ein kleiner Teil für die weitere AgO-Bildung.



Die Ag₂O₃-Phase trat bei dem erneuten Potentialanstieg der Ladekurve (nach Punkt C) auf; jedoch

waren die Beugungsdiagramme, die dieser Phase entsprechen, nicht immer reproduzierbar. In diesem Bereich weist der von CAHAN et al.²⁵ gemessene Oxidschichtwiderstand einen steilen Abfall auf und nimmt danach wieder zu. Daher nehmen diese Autoren an, daß eine weitere Sauerstoffmenge in die AgO-Schicht eingebaut und so ein höheres, besser leitendes Silberoxid gebildet wird. Diese Annahme wird begründet an dem Beispiel der Bleioxide, die ebenfalls in mehreren Oxydationsstufen vorkommen, und deren Widerstand mit zunehmender Wertigkeit des Metalls abnimmt.

Ag₂O₃ ist ein n-leitendes Oxid und hat eine wesentlich größere Leitfähigkeit ($100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ¹⁰) als das AgO ($0,07 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ²⁹). Daher müssen nur geringe Mengen der AgO-Schicht in dieses höhere Oxid umgewandelt werden, um den beobachteten Abfall des Oxidwiderstandes hervorzurufen. Mit unserem direkten Nachweis der Ag₂O₃-Phase in diesem Oxydationsbereich können wir also die von CAHAN et al.²⁵ aus Widerstandsmessungen gezogenen Schlußfolgerungen bestätigen.

Bei der Diskussion unserer Ergebnisse konnten die neuerdings von FLEISCHMANN et al.³⁰ erschienenen Arbeiten zur Ag₂O- und AgO-Bildung nicht mehr berücksichtigt werden.

Herrn Professor G.-M. SCHWAB danken wir für sein großes Interesse an dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Hilfen.

²⁸ S. YOSHIZAWA u. Z. TAKEHARA, J. Electrochem. Soc. Japan **31**, 91 [1963].

²⁹ P. DELAHAY, M. POURBAIX u. P. v. RYSELBERGHE, J. Electrochem. Soc. **98**, 65 [1951].

³⁰ M. FLEISCHMANN et al., Trans. Faraday Soc. **64**, 3120, 3128 und 3137 [1968].