

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Herausgeber: Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe

Band: 31 (1953)

Heft: 11

Artikel: Über den Einfluss von Sauerstoff und von Deckschichten auf die elektrochemische Korrosion von Blei und dessen kathodischer Schutz [Fortsetzung und Schluss]

Autor: Hornung, René

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-876367>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Über den Einfluss von Sauerstoff und von Deckschichten auf die elektrochemische Korrosion von Blei und dessen kathodischer Schutz

Von René Hornung, Bern
(Fortsetzung und Schluss)

620.19.013
620.197.5

Versuche in Standardazetat

Versuchsbedingungen. Elektrolyt: Standardazetat (pH 4,6), nach jeder Versuchsreihe (sowie vor Versuch 6, Reihe III, und vor Versuch 6, Reihe IV) erneuert, aber im Verlaufe der einzelnen Versuchsreihen mit zunehmendem Bleigehalt (Bleigehalte in *Tabelle X*). (KCl-Zusatz zum Elektrolyten vor Versuch 7, Reihe II, und vor Versuch 5, Reihe IV.) Temperatur: $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$. Elektroden: 2 Stück B_7 , beide Reinblei, Kanten und Rückseite isoliert, $14 \pm 0,5 \text{ cm}^2$ freie Fläche; P_4 Platin, nur oben (Wasserlinie) isoliert, 43 cm^2 freie Fläche. Anordnung: wie in Figur 4 (immer zwei Bleielektroden mit der Platinelektrode).

Die Versuche wurden ausgeführt, wie unter «Allgemeines Vorgehen» beschrieben ist. Vor fast allen Versuchen wurden die Bleielektroden geätzt und die Platinelektrode mit «Chromschwefelsäure» gereinigt. Es wurde nur noch mit Reinblei gearbeitet, da in den bisherigen Versuchen kein Unterschied im Verhalten von Reinblei und Kabelblei festgestellt werden konnte. Es wurden Versuche mit und ohne Belüftung ($100 \text{ cm}^3/\text{Min.}$) und Rührung (200 Umdrehungen je Min.) ausgeführt.

Ergebnisse. Die mittleren Stromdichten an der Platinelektrode («Galv. *i*») und die Äquivalente der Lokalstromkorrosion je cm^2 («Lokal-*i*»), die Bleikonzentration im Elektrolyten zu Beginn eines jeden Versuches (c_{Pb}) sowie verschiedene Bleipotentialwerte sind in *Tabelle X* zusammengestellt.

Der Strom fiel meist am Anfang der Belastungsperioden ab, bei einigen Versuchen mehr, bei anderen weniger. Nach einer Stromflussdauer von einigen Minuten bis zwei Stunden stellte sich dann ein Strom ein, der um einen fast konstanten Wert schwankte. (Besonders stark schwankte der Strom bei den Versuchen der Reihe IV). In einigen Ausnahmefällen (Versuche 7 und 9, Reihe I, Versuch 5 und 7, Reihe II sowie Versuch 5, Reihe III) stieg der Strom zeitweise ein wenig an. Das Potential zeigte während der Belastung manchmal schwach steigende, manchmal schwach fallende Tendenz. Die Ruhepotentiale der belasteten Elektrode B_7^* vor und nach dem Stromfluss waren meist gleich, ebenso die Potentiale der unbelasteten Bleielektrode B_7 am Anfang und am Ende des Versuches. Die Platin-Ruhepotentiale lagen im Bereiche von $+0,5$ und $+0,6 \text{ V}$ gegen n-H_2 .

Besprechung. Die Werte für «Lokal-*i*» und «Galv. *i*» waren schlecht reproduzierbar, die Ruhepotentiale etwas besser. Die polarisierten Potentiale der Elektrode B_7^* während der Belastung zeigten jedoch von Versuch zu Versuch Abweichungen, die nicht erklärt

werden konnten. Die Unregelmässigkeiten im Stromverlauf konnten ebenfalls nicht mit besonderen Versuchsbedingungen in Zusammenhang gebracht werden.

Werden zum Beispiel in der Versuchsreihe I aus den Bleigehalten im Elektrolyten und den «Ruhepotentialen vor Stromschluss» die Aktivitätskoeffizienten berechnet, so ergeben sich Werte, die von 0,002 für Versuch 2 auf 0,0004 für Versuch 7 stetig abfallen. Direkt (nach *Debye* und *Hückel* [116]) lassen sich die Aktivitätskoeffizienten wegen der hohen Elektrolytkonzentration in der Standardazetatlösung nicht berechnen. Es muss angenommen werden, dass das Blei komplex gebunden war, weil die scheinbaren Aktivitätskoeffizienten so extrem klein waren. Immerhin wurden die Potentiale deutlich positiver, wenn im Verlaufe der Versuchsreihen der Bleigehalt im Elektrolyten stieg.

Die Potentialmittelwerte der einzelnen Versuchsreihen wurden von Reihe I bis IV langsam negativer, besonders jene, die während Stromfluss gemessen wurden. Darin zeigt sich ein gewisser Sauerstoffeffekt, da die Intensität der Sauerstoffzufuhr zu den Elektroden von Reihe I bis IV abnahm.

Die mittleren «Galv. *i*» – und «Lokal-*i*»-Werte der Versuchsreihe I mit Rührung und Belüftung waren ungefähr doppelt so gross wie diejenigen bei den Versuchsreihen II und III mit Belüftung oder Rührung und etwa zehnmal so gross wie diejenigen der Versuchsreihe IV mit ruhendem Elektrolyten. Das Verhältnis der drei Mittelwerte («Lokal-*i*» von B_7 und B_7^* sowie «Galv. *i*») zueinander war in jeder der vier Versuchsreihen ähnlich. Somit übten Rührung und Belüftung auf alle drei Mittelwerte fast den gleichen Einfluss aus.

Die Lokalstromkorrosion an der belasteten Elektrode B_7^* war deutlich grösser als an der unbelasteten B_7 . Dabei konnte aber nicht beobachtet werden, dass Bleiteilchen aus der Elektrode B_7^* herausgefallen wären. Der Grund für den positiven Differenzeffekt besteht vermutlich darin, dass die Oberfläche von B_7^* durch den grösseren Gesamtangriff stärker aufgeraut wurde als diejenige von B_7 . An einer rauhen Fläche kann eine grössere Lokalstromkorrosion erwartet werden als an einer glatten. Bei den vorangegangenen Versuchen konnte wohl kein Differenzeffekt festgestellt werden, weil dort die galvanische Stromdichte auf der belasteten Bleielektrode kleiner war als bei den Versuchen der vorliegenden vier Reihen. Bei diesen war nämlich die Platinfläche dreimal so gross wie die Bleifläche.

Die Stromdichte am Platin («Galv. *i*») war im Mittel ungefähr gleich gross wie das Äquivalent der

Tabelle X. Pb/Pt in Standardazetat, 20° C. B₇ unbelastete und B₇^{*} belastete (der Pt-Elektrode benachbarte und mit ihr verbundene) Pb-Elektrode, Kanten und Rückseite isoliert, 14 cm² freie Fläche. P₄ Pt-Elektrode, nur Wasserlinie isoliert, 43 cm² freie Fläche. Bleikonzentration c_{Pb} zu Beginn eines jeden Versuches in tausendstel Grammatom je Liter Elektrolyt.

Versuchsreihe I mit Belüftung, mit Rührung.

Versuchsreihe II mit Belüftung ohne Rührung.

Versuchsreihe III ohne Belüftung, mit Rührung.

Versuchsreihe IV ohne Belüftung, ohne Rührung.

Belüftung: 100 cm³/Min. Rührung 200 Umdrehungen je Min.

	Vers. Nr.	Vers.- Dauer Std.	Galv. <i>i</i> mA/cm²	Lokal- <i>i</i> mA/cm²		<i>c</i> _{Pb}	Blei-Potentiale, V gegen n-H ₂					
							B ₇ [*]			B ₇		
				B ₇	B ₇ [*]		vor ²⁾	während ²⁾ 3)	nach ²⁾	vor ²⁾	nach ²⁾	
Vers. Reihe I	1	2	0,081	0,08	0,11	0,0	-0,29	-0,24	-0,23	-0,29	-0,29	-0,27
	2	2	074	08	08	0,3	29	23	24	28	29	28
	3	3	069	08	08	1,3	28	19	22	28	28	28
	4	3	069	08	09	1,8	28	20	21	28	28	27
	5	3	068	07	11	3,9	27	22	22	27	27	27
	6	3	069	08	10	4,8	27	24	23	27	27	27
	7	3	071	09	12	5,3	27	25	26	27	27	27
	8	3	076	06	08	7,2	27	25	26	27	27	27
	9	3	060	05	07	7,7	27	23	24	27	27	27
Mittel	1-9		0,073	0,07	0,09		-0,28	-0,23	-0,23	-0,28	-0,28	-0,27
Vers. Reihe II	1	3	0,052	0,04	0,06	0,0	-0,29	-0,24	-0,24	-0,28	-0,29	-0,28
	2	4	048	03	06	0,1	28	22	23	28	28	28
	3	15	050	05	05	0,1	28	25	26	28	28	27
	4	3	039	03	05	0,3	27	21	22	27	27	27
	5	5	047	03	04	0,4	27	25	25	27	27	27
	6	15	048	03	04	0,4	27	24	24	27	27	27
	7 ¹⁾	3	034	03	05	0,8	28	25	25	28	28	28
Mittel	1-7		0,045	0,03	0,05		-0,28	-0,24	-0,24	-0,28	-0,28	-0,27
Vers. Reihe III	1	5	0,031	0,04	0,04	0,04	-0,29	-0,25	-0,24	0,29	-0,29	-0,28
	2	15	032	03	05	0,3	29	26	26	28	29	28
	3	3	024	03	05	1,3	28	26	24	28	28	28
	4	4	038	03	05	1,5	28	25	25	28	28	28
	5	15	039	02	05	1,9	28	26	23	28	28	27
	6	5	039	03	06	0	30	25	27	30	30	30
Mittel	1-6		0,034	0,03	0,05		-0,29	-0,25	-0,25	-0,28	0,29	-0,28
Vers. Reihe IV	1	5	0,010	0,007	0,005	0,0	-0,28	-0,27	-0,26	-0,30	-0,27	-0,30
	2	14	008	006	003	0,1	29	26	26	29	29	29
	3	8	008	007	013	0,3	29	27	26	29	29	29
	4	15	008	003	009	0,4	29	25	24	29	29	29
	5 ¹⁾	15	009	013	015	0,6	29	26	26	29	29	29
	6	15	008	006	010	0,0	29	24	24	29	29	29
Mittel	1-6		0,008	0,007	0,009		-0,29	-0,26	-0,25	-0,29	-0,29	-0,29

1) Elektrolyt mit KCl-Zusatz

2) Stromfluss

3) (zu Beginn und am Ende)

¹⁾ Elektrolyt mit KCl-Zusatz

²⁾ Stromfluss

³⁾ (zu Beginn und am Ende)

Lokalstromkorrosion («Lokal-*i*»), und zwar in allen vier Versuchsreihen.

Die Versuchsdauer hatte keinen merklichen Einfluss auf die gefundenen Werte. In Versuchsreihe II hatte der Zusatz von KCl zum Elektrolyten eine kleine Negativierung der Blei-Ruhepotentiale zur Folge, in Versuchsreihe IV evtl. eine Vergrößerung von «Lokal-*i*». Jedenfalls war der Einfluss des KCl-Zusatzes unbedeutend.

Versuche in 0,1-n KCl

Versuchsbedingungen: Elektrolyt: 0,1-n KCl, für jeden einzelnen Versuch neu angesetzt. Temperatur 20 ± 0,5° C. Elektroden: 2 Stücke B₇, beide Reinblei, Kanten und Rückseite isoliert, 14 ± 0,5 cm² freie Fläche; P₄ Platin, nur oben (Wasserlinie) isoliert, 43 cm² freie Fläche. Anordnung wie in Figur 4 (bei jedem Versuch beide Bleielektroden im Elektrolyten).

Es wurde so vorgegangen, wie bei den «Allgemeinen

Versuchsbedingungen» beschrieben ist. Im besondern wurden die Elektroden nach den Versuchen von der Deckschicht befreit, indem sie während 15 bis 90 Sekunden in Standardazetatlösung getaucht wurden, die mit Wasserstoff gespült war. Auf diese Weise löste sich nur der Film, dagegen kein Blei. Alle Werte für die Lokalstromkorrosion beziehen sich auf den Gewichtsverlust der Bleielektroden, welche von der Deckschicht befreit waren. Die Platinelektrode wurde vor jedem neuen Versuch mit «Chromschwefelsäure» gereinigt. Es wurden Versuche mit und ohne Belüftung (100 cm³/Min.) bzw. Rührung (200 Umdrehungen je Min.) ausgeführt. Die Numerierung der Versuche gibt an, in welcher Reihenfolge diese ausgeführt wurden.

Am Schluss der Versuche 15 und 16 (Gruppe I) sowie 17 (Gruppe III) wurde die vorher unbelastete Elektrode B₇ noch während ungefähr 5 Minuten mit der Pt-Elektrode verbunden.

Ergebnisse: Der Strom im Korrosionselement fiel im allgemeinen am Anfang der Belastung steil, dann immer weniger stark ab. Bei einigen Versuchen stieg der Strom vorübergehend wieder ein wenig an, nachdem er zu Beginn der Belastung steil abgefallen war. Die mittlere Stromdichte am Platin («Galv. *i*») während der einzelnen Versuche sowie die Äquivalente der Lokalstromkorrosion («Lokal-*i*») und die Bleipotentiale sind in *Tabelle XI* angegeben. Die Platin-Ruhepotentiale betrugen + 0,4 bis + 0,6, meist + 0,5 V gegen n-H₂.

Die Elektrode B₇, die nur am Schluss der Versuche 15, 16 und 17 während kurzer Zeit anodisch belastet wurde, polarisierte sich in jedem dieser drei Versuche auf positivere Potentiale als das n-H₂-Potential. Allerdings nahm die Polarisation rasch ab, und nach etwa 5 Minuten Belastung waren wieder Potentiale von -0,10 bis -0,16 V gegen n-H₂ erreicht. Als dann

Tabelle XI. Pb/Pt in 0,1-n KCl, für jeden Versuch frisch angesetzt, 20° C. B₇ unbelastete und B₇^{*} belastete (der Pt-Elektrode benachbarte und mit ihr verbundene) Pb-Elektrode, Kanten und Rückseite isoliert, 14 cm² freie Fläche. P₄ Pt-Elektrode, nur Wasserlinie isoliert, 43 cm² freie Fläche

Versuchsgruppe I mit Belüftung, mit Rührung.

Versuchsgruppe III ohne Belüftung, mit Rührung.

Belüftung: 100 cm³/Min. Rührung 200 Umdrehungen je Min.

Versuchsgruppe II mit Belüftung, ohne Rührung.

Versuchsgruppe IV ohne Belüftung, ohne Rührung.

	Vers. Nr.	Vers.- Dauer Std.	Galv. <i>i</i> mA/cm ²	Lokal- <i>i</i> mA/cm ²		Blei-Potentiale, V gegen n-H ₂					
						B ₇ [*]			B ₇		
				B ₇	B ₇ [*]	vor ¹⁾	während ^{1) 2)}	nach ¹⁾	vor ¹⁾	nach ¹⁾	
Vers. Gruppe I	8	4	0,039	0,000	0,02	-0,24	-0,22	-0,21	-0,33	-0,28	-0,25
	12	4	034	005	04	28	22	22	31	28	26
	13	3	103	001	06	29	21	21	36	29	26
	15	8	092	006	05	29	20	15	20	29	21
	16	16	103	003	02	26	21	+ 0,03	20	26	35
Mittel			0,07	0,003	0,04	-0,27	-0,21	-0,21 ³⁾	-0,28	-0,28	-0,27
Vers. Gruppe II	2	6	0,016	0,006	0,01	-0,24	-0,18	-0,20	-0,33	-0,24	-0,27
	4	6	009	01	01	24	21	23	31	24	28
	5	14	018	00	01	26	21	20	21	25	31
	11	8	039	02	02	28	22	21	36	28	24
Mittel			0,02	0,01	0,01	-0,25	-0,20	-0,21	-0,30	-0,25	-0,27
Vers. Gruppe III	6	6	0,028	0,01	0,02	-0,24	-0,22	-0,21	-0,36	-0,24	-0,25
	7	15	014	001	01	32	23	20	36	31	30
	9	14	025	000	01	30	22	21	37	29	28
	17	5	069	01	08	28	21	21	36	29	24
Mittel			0,03	0,005	0,03	-0,28	-0,22	-0,21	-0,36	-0,28	-0,27
Vers. Gruppe IV	1	15	0,008	0,001	0,002	-0,28	-0,20	-0,22	-0,34	-0,34	-0,23
	3	15	004	001	006	34	24	22	33	30	24
	10	40	006	000	002	28	21	22	28	30	28
	14	14	011	009	014	31	22	22	29	27	24
Mittel			0,007	0,003	0,006	-0,30	-0,22	-0,22	-0,31	-0,30	-0,25

¹⁾ Stromfluss ²⁾ (zu Beginn und am Ende) ³⁾ Mittel nur aus Vers. 8, 12 und 13

die Belastung unterbrochen wurde, schnellte das Potential auf $-0,30$ bis $-0,33$ V gegen $n\text{-H}_2$ hinauf.

Am Schluss der Versuche war jeweils die belastete Elektrode B_7^* stark, die unbelastete B_7 schwach mit einem weissen Film bedeckt.

Besprechung. Die ermittelten Werte waren schlecht reproduzierbar, obwohl alle beobachteten Versuchsbedingungen (ausser der Versuchsdauer) in den einzelnen Versuchsgruppen gleich waren. Ein allgemeiner Einfluss der Versuchsdauer konnte nicht festgestellt werden. Die durch Lokalstromtätigkeit hervorgerufenen Gewichtsverluste waren meist trotz langer Versuchsdauer sehr klein und deshalb relativ grossen Fehlermöglichkeiten unterworfen. Dadurch lassen sich die Schwankungen der «Lokal- i »-Werte erklären. Die Schwankungen der galvanischen Ströme hängen wohl mit wechselnden Eigenschaften der Platinoberfläche zusammen. Besonders die letzten der ausgeführten Versuche (Nr. 13 bis 17) wiesen grosse galvanische Ströme auf.

Die bei gleichen Bedingungen gemessenen Potentiale sind untereinander sehr verschieden. Es ist aber zu beachten, dass alle diese Potentiale (nicht nur die während des Stromflusses gemessenen) keine eigentlichen Ruhepotentiale, sondern Korrosionspotentiale sind. Diese können, wie Gatty und Spooner [10] gezeigt haben, je nach Bedingungen positiver oder negativer als die wirklichen Ruhepotentiale sein, besonders wenn das Metall mit Film bedeckt ist, wie im vorliegenden Falle. Einen deutlichen Sauerstoffeffekt lassen die Potentiale nicht erkennen.

Die Potentiale, die während Stromfluss gemessen wurden, waren im allgemeinen weniger stark gestreut als die «Ruhepotentiale». Sie veränderten sich im Verlaufe der Belastung nur unwesentlich. Eine Ausnahme bildeten die Versuche 15 und 16, bei denen (besonders bei Versuch 16) das Potential im Verlaufe des Stromflusses auf sehr positive Werte ging. Dafür war wohl die galvanische Korrosion verantwortlich, die bei diesen Versuchen (hauptsächlich bei Versuch 16) bedeutend grösser als bei allen übrigen Versuchen war. Deshalb muss bei den Versuchen 15 und 16 die Elektrode B_7^* viel stärker bedeckt gewesen sein als bei den andern Versuchen, und aus diesem Grunde fand wohl eine viel stärkere Widerstandspolarisation statt.

Auch die dünne Deckschicht, welche sich im Verlaufe der Versuche an der unbelasteten Elektrode B_7 bildete, bewirkte eine starke Polarisation, wie die Versuche 15, 16 und 17 zeigten. Durch den Strom wurde aber die Deckschicht beschädigt (nach Gatty und Spooner [10] unterminiert), wobei sie die Fähigkeit, die Elektrode stark zu polarisieren, verlor. Die Deckschicht, die sich auf B_7 bildete, erzeugte im allgemeinen auch eine Potentialveredelung im Verlaufe der Versuche.

Die Mittelwerte der Stromdichte am Platin («Galv. i ») und des Aequivalentes der Lokalstromkorrosion («Lokal- i ») an der belasteten Elektrode B_7^* stimmten

innerhalb der einzelnen Versuchsreihen in der Grössenordnung miteinander überein. Auch in einigen Einzelfällen (Versuche 11, 13, 14, 15 und 17) waren grosse «Galv.- i »-Werte von grossen «Lokal- i »-Werten begleitet. (Möglicherweise verursachten die hohen galvanischen Ströme einen besonders starken Differenzeffekt.) Die Mittelwerte waren in Versuchsgruppe I (Rührung und Belüftung) etwa doppelt so gross wie in den Gruppen II und III (Belüftung oder Rührung) und siebenmal so gross wie in Gruppe IV (ruhender Elektrolyt). Die Werte waren also im allgemeinen in gleicher Weise abhängig von Belüftung und Rührung. An der Platinelektrode und an B_7^* wurde je ungefähr gleichviel Sauerstoff verbraucht. Es muss also angenommen werden, dass die Deckschicht an B_7^* den Zutritt von Sauerstoff zur Elektrode oder die Reaktion des Sauerstoffs mit der Elektrode nicht hemmte und somit nicht vor Korrosion schützte.

An der unbelasteten Elektrode B_7 dagegen war «Lokal- i » im allgemeinen bedeutend kleiner als «Galv. i » und damit auch bedeutend kleiner als «Lokal- i » an B_7^* . «Lokal- i » an B_7 war (im Gegensatz zu demjenigen an B_7^*) nicht merklich abhängig von Belüftung und Rührung. Somit muss die Deckschicht von B_7 die Elektrode vor dem korrosiven Einfluss des Sauerstoffs weitgehend geschützt und die Korrosionsgeschwindigkeit begrenzt haben. Die Deckschicht an B_7^* jedoch wurde durch den belastenden Strom aufgelockert und für den Korrosionsschutz unwirksam gemacht. Die Deckschicht an B_7 war wohl dünn, aber dicht, diejenige an B_7^* dick, aber locker.

Gesamtbetrachtung der Versuche mit dem Korrosionselement

Potentiale und zeitlicher Stromverlauf

Die Blei-Ruhepotentiale in den essigsäurehaltigen Elektrolyten waren um so positiver, je mehr gelöstes Blei diese Elektrolyte enthielten. Sie lagen im Bereiche von $-0,2$ bis $-0,3$ V gegen $n\text{-H}_2$. Die Potentiale von unbedecktem Blei in Kaliumchloridlösung waren schlecht reproduzierbar, lagen aber ebenfalls im Bereiche von $-0,2$ bis $-0,3$ V. Sie betrugen im Mittel etwa $-0,28$ V. Wenn sich das Blei während einiger Stunden in KCl-Lösung befand, bedeckte es sich mit einem Film. Dabei wurde das Potential positiver und erreichte meist einen Wert von etwa $-0,22$ V. Wurde die Deckschicht weggeätzt, so ging das Potential wieder auf unedlere Werte zurück. In Standardazetat trat ein deutlicher Sauerstoffeffekt auf, was festzustellen war, wenn die Potentiale in belüftetem und gerührtem Elektrolyten mit denjenigen in ruhendem Elektrolyten verglichen wurden. Im KCl-Elektrolyten war auf diese Weise kein Sauerstoffeffekt zu beobachten.

Die Platinpotentiale lagen um $+0,5$ V gegen $n\text{-H}_2$. Sie waren positiver, wenn die Platinelektrode mit «Chromschwefelsäure» gereinigt war.

Wenn der Stromkreis zwischen der Platin- und einer

bedeckten Bleielektrode (in KCl-Elektrolyt) geschlossen wurde, so polarisierte sich die Bleielektrode während einiger Sekunden auf sehr positive Werte, nämlich ungefähr bis zum $n\text{-H}_2$ -Potential. Nach einigen Minuten jedoch hatte der zwischen Pb und Pt fließende galvanische Strom die potentialbestimmende Eigenschaft der Deckschicht zerstört, und die Polarisation ging auf einen kleinen, fast konstanten Rest zurück. Im weiteren Verlauf des Stromflusses aber stieg das Potential an bedeckten und unbedeckten Elektroden manchmal ein wenig. An unbedeckten Elektroden war der Polarisationsstoss am Anfang der Belastung kaum ausgebildet. In Ausnahmefällen, wo im KCl-Elektrolyt eine so grosse Elektrizitätsmenge geflossen war, dass sich ein sehr starker Film gebildet hatte, wurde dieser langsam wieder potentialbestimmend, und die Bleielektrode polarisierte sich bei konstantem Strom auf Werte, die positiver waren als das $n\text{-H}_2$ -Potential. In diesen Fällen waren dann auch die Ruhepotentiale nach der Belastung besonders positiv. Im allgemeinen waren die Potentiale nach dem Stromfluss etwas negativer als vorher, bis die Schädigung, die die Deckschicht durch den Strom erfahren hatte, wieder ausgeheilt war.

Der Strom erreichte ein Maximum, nachdem er einige Sekunden bzw. Minuten geflossen war. Während dieser kurzen Dauer war wohl die Deckschicht weitgehend aufgelockert worden. Dann fiel der Strom langsam wieder ab auf einen fast konstanten Wert, weil der am Pt adsorbierte Sauerstoffvorrat aufgebraucht war. Ebenso wie das Potential stieg oder fiel auch der Strom in seinem weiteren Verlauf manchmal ein wenig, aber ohne einfachen Zusammenhang mit dem Potential.

Lokalstromkorrosion und galvanischer Strom

Die Lokalstromkorrosion an Bleielektroden entsprach durchschnittlich knapp der Grössenordnung von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ in luftgespültem und von $0,01 \text{ mA/cm}^2$ in ruhendem, essigsäurehaltigem Elektrolyten. Es kann angenommen werden, dass sich in diesen Lösungen an Blei keine Deckschichten bildeten. Nach den Angaben der Literatur über sauerstoffgesättigte Elektrolyte [8] kann erwartet werden, dass in den vorliegenden Versuchen mit luftgesättigten Elektrolyten eine Sauerstoffmenge an die Elektroden diffundierte, die etwas grösser als das Äquivalent der gefundenen Korrosion war, aber dessen Grössenordnung entsprach. Somit wurde meist fast aller an das unbedeckte Blei diffundierende Sauerstoff sogleich für die Korrosion verbraucht, und die Korrosionsgeschwindigkeit war weitgehend bestimmt durch die Menge des Sauerstoffes, die an die Bleioberfläche gelangte.

Die kleinen Gewichtsverluste an unbelastetem Blei in KCl-Elektrolyten zeigten, dass die hier gebildete Deckschicht das Blei vor dem Angriff durch grössere Sauerstoffmengen in bestimmtem Umfange schützte.

Die Lokalstromkorrosion entsprach, unabhängig von der Intensität der Belüftung, etwa $0,003 \text{ mA/cm}^2$. Wurde aber die bedeckte Bleielektrode mit galvanischem Strom anodisch belastet, indem sie mit einer Platinelektrode verbunden wurde, so war die Lokalstromkorrosion wieder abhängig von der Intensität der Belüftung und fast gleich gross wie an den unbedeckten Elektroden. Die Strombelastung machte also die dünne Deckschicht unfähig, sowohl das Blei stark anodisch zu polarisieren als auch vor dem Angriff durch Sauerstoff zu schützen. Ein Elektrolysestrom kann somit an filmbedecktem Blei eine weit grössere als nur die äquivalente Korrosion hervorrufen. An unbedecktem Blei war dieser sogenannte positive Differenzeffekt nur klein.

Eine Bleikorrosion, die $0,1 \text{ mA/cm}^2$ äquivalent ist, entspricht einem jährlichen Abtrag von 3 mm Blei. Dieser Vergleich zeigt deutlich, wie stark unbedecktes Blei durch die direkte Wirkung von Sauerstoff angegriffen werden kann. In der Praxis treten aber bei Bleikabelmänteln kaum so gefährliche Bedingungen auf, als die in den Korrosionsversuchen getroffenen. Meist besitzt das Blei im Boden einen Schutzfilm. Der Angriff auf filmbedecktes Blei entsprach in den Versuchen einem jährlichen Abtrag von etwa 0,15 mm. Somit ist bei direkt einwirkendem Sauerstoff nur eine begrenzte Korrosionsgeschwindigkeit möglich. Über den Weg des galvanischen Elementes jedoch kann sich der Angriff beträchtlich verstärken.

In den Versuchen mit den kleinen Bleielektroden lösten sich diese mit einer Intensität, die bis auf 35 mA/cm^2 anstieg. Wäre die Bleielektrode weiter verkleinert worden, so wäre die Stromdichte an ihr noch weiter gestiegen. Natürlich kann bei solch grossen Stromdichten in kurzer Zeit ein tiefes Loch in das Blei gefressen werden. Diese Gefahr besteht bei jedem Stromaustritt aus den Poren eines bitumierten Kabelmantels. Der Strom kann von einer grösseren Oberfläche eines edleren Metalles herrühren, das, wie in den beschriebenen Versuchen, mit dem Blei zu einem galvanischen Element verbunden ist. Es kann sich aber auch um Streustrom handeln. Solche Angriffe lassen sich am Kabel selbst nur durch kathodischen Schutz verhindern.

Die gefundenen Versuchsergebnisse zeigen, dass die gemessenen Potentiale im allgemeinen gar nicht auf die Intensität der Korrosion schliessen lassen. So wurde zum Beispiel starke Korrosion bei Bleipotentiale von $-0,2$ bis $-0,3 \text{ V}$ gegen $n\text{-H}_2$ festgestellt. Aus den Versuchen mit den kleinen und denjenigen mit den stark bedeckten Bleielektroden ist ersichtlich, dass bei hohen Stromdichten, wie sie in Poren der Isolation von Kabelmänteln möglich sind, die gemessenen Potentiale durch den Spannungsabfall zwischen Elektrode (Kabelmantel) und Potentialsonde stark verfälscht, das heisst viel zu positiv erscheinen können. Das betrifft die in den genannten Versuchen gemessenen Potentiale von ± 0 bis $-0,1 \text{ V}$ gegen $n\text{-H}_2$.

Der galvanische Strom, die Lokalstromkorrosion

sowie die Potentiale waren nicht merklich davon abhängig, ob die untersuchte Elektrode aus Reinblei oder aus Kabelblei bestand.

Die Stromdichte an der Platinelektrode, die mit der Bleielektrode kurzgeschlossen ist, darf nur mit der grössten Vorsicht als Mass dafür betrachtet werden, wie stark korrosiv ein Elektrolyt ist. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen kann angenommen werden, dass aller an die Platinoberfläche gelangende Sauerstoff reduziert wird. Die beschriebenen Versuche bestätigen die Ansicht von Nitschmann [67], dass eine Bedeckung der Platinelektrode den Strom im Lokalelementmodell von Tödt stark herabsetzt. Deshalb ist es immersicherer, direkt an der zu untersuchenden Elektrode die Potentiale, Stromdichten und Gewichtsverluste zu bestimmen.

II. UNTERSUCHUNGEN ÜBER POLARISATION AN BLEIKATHODEN

Allgemeine Versuchsbedingungen

Die elektrische Schaltung. Figur 8 zeigt die Elemente der elektrischen Schaltung. Die Stromstärke I wurde mit einem Habicht-Universalinstrument mit einem Messbereich von $220 \mu\text{A}$ oder mit einem Siemens-Halske-Gerät mit einem Messbereich von $10 \mu\text{A}$ bei Vollausschlag (ungeshuntet) gemessen. Die Messbereiche (Shunte) der Instrumente wurden mit unterbrechungslosen Schaltern gewählt, ebenso die nötigen Vorschaltwiderstände. Diese bestanden aus einem Schiebewiderstand von 0 bis $10 \text{ k}\Omega$ und drei Dekaden mit je zehn Widerständen zu 10 bzw. 100 bzw. $1000 \text{ k}\Omega$. Das Potential zwischen der untersuchten und der Kalomel-Elektrode wurde mit dem Titriskop (Metrohm) oder dem Polymetrongerät HK 111 bestimmt. Um stark negative Potentiale zu messen, musste manchmal ein Westonelement zur Kompensation eingeschaltet werden. Die Fehler der Messinstrumente von höchstens 1% der Endwerte beeinflussten die angegebenen Potential- und Stromwerte nicht merklich. Die Potentiale konnten nur gut gemessen werden, wenn die Kalomelelektrode an dem hochohmigen Eingang des Potentialmessgerätes lag, denn die kapillare Sonde der Kalomelelektrode hatte einen ziemlich hohen Widerstand (etwa $0,1 \text{ M}\Omega$).

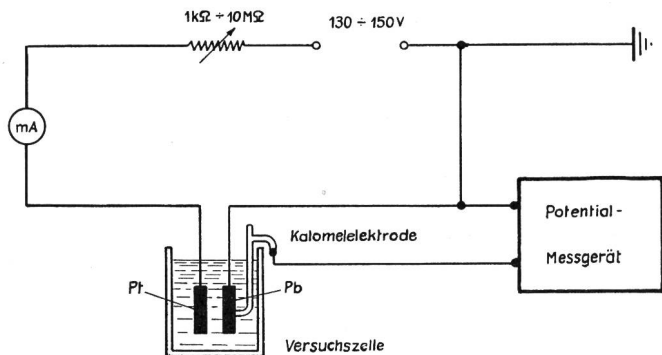


Fig. 8. Die elektrische Schaltung für die kathodische Polarisation

Die Versuchszelle. Die einzelnen Teile und ihre Anordnungen in der Zelle sind in Figur 9 dargestellt. Nur das Rohr J, das Thermometer und der Rührer fanden im Aufriss keinen Platz. Der Rührer ist in Figur 10 neben der angedeuteten Bleielektrode gezeigt.

Die Reinbleikathode (B_7) war an den Kanten und an der Rückseite mit Harz isoliert. Die freie Oberfläche betrug 14 cm^2 . Als Anode diente die Platinelektrode (P_5) mit isolierter Rückseite und isolierter Wasserlinie, deren freie Oberfläche 22 cm^2 mass.

Jede Elektrode befand sich in einem Plexiglasgestell, und die Gestelle waren gegeneinander fixiert. Dadurch war die Lage der Elektroden im Gefäss und gegeneinander festgelegt. Die freien Metallflächen beider Elektroden lagen sich parallel gegenüber. Bei dem Abstand der Elektroden von 7 cm konnte an B_7 ein homogenes Stromlinienfeld erwartet werden. Je ein Schlauch aus Zellulosekustdarm umgab die Gestelle mit den Elektroden. Dadurch wurden zwei Elektrodenräume von je 200 cm^3 Inhalt vom Gesamtelektrolyten (Zwischenraum) abgetrennt. Durch den transparenten Kustdarm konnte das Innere der Elektrodenräume ziemlich gut beobachtet werden. Der Strom der aus dem Gasverteilungsrohr F aufsteigenden Bläschen wurde in den Raum zwischen Elektrodenrückseite und Kustdarm geleitet. Auf diese Weise wurde der Elektrolyt gut begast und bewegt, ohne dass Gasbläschen an den freien Metallflächen der Elektroden hafteten.

Die Sonde der Kalomelelektrode besass eine kapillare Mündung, die durch ein Stück Gummischlauch mit der Sonde federnd verbunden war. Deshalb schmielte sich die Kapillarspitze schräg an die Bleioberfläche, ohne sich in das weiche Metall einzugraben. Diese Sonde gestattete, bis zu hohen Stromdichten fast unverfälschte Polarisationspotentiale zu messen. Ein ähnliches Modell hatten Falk und Lange [78] verwendet.

Ein Gitter aus Plexiglas war zwischen den beiden von Kustdarm umgebenen Gestellen eingeklemmt. Dadurch wurde ein schmaler Raum zwischen den beiden Elektrodenräumen geschaffen. In diesem Raum stiegen die Gasbläschen aus dem Gasverteilungsrohr G auf und verursachten dort eine lebhaftelektrolytische Zirkulation. Eine zwingenartige Befestigung presste den Deckel auf das Glasgefäss, wobei ein dazwischen gelegter Gummiring gasdicht abschloss.

Zusätzliche Einrichtungen. Ein Thermostat mit Umwälzpumpe hielt die Temperatur des Wasserbades, das die Zelle umgab, konstant. Die Temperatur in der Zelle betrug während der Versuche stets $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Mit geeichten Strömungsmessern wurde die Durchflussgeschwindigkeit der Gase, die meist auf $100 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ eingestellt war, beobachtet. Der Rührer wurde von einem Motor auf 200 Umdrehungen je Minute gehalten.

Versuchsmaterialien. Die Kathode bestand aus dem Reinblei, das bei den allgemeinen Bedingungen für

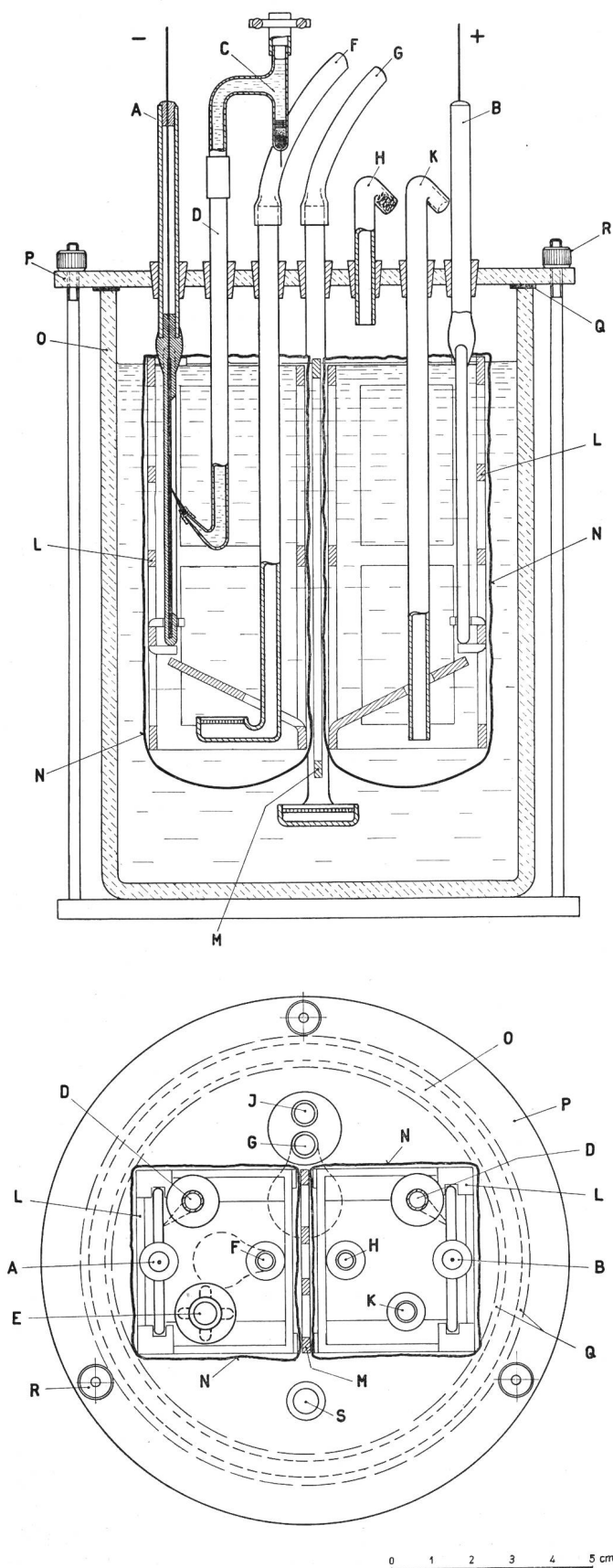


Fig. 9. Versuchs-Zelle für die kathodische Polarisation:
A Bleikathode, B Platinanode, C Kalomel-Bezugselektrode,
D Sonde zur Kalomelektrode, E Glasrührer, F Gaszu-
führung für Kathodenraum, G Gaszuführung für Zwi-
schenraum, H Gasausgang (mit Wattepfropfen), J Elek-

die Versuche mit dem Korrosionselement beschrieben ist.

Die Standardazetatlösung bestand, wie bisher, zu gleichen Raumteilen aus n-Essigsäure und n-Natriumazetat. Eine gelegentliche Überprüfung mit dem Polymetrongerät ergab immer den pH-Wert $4,62 \pm 0,02$. Die verwendete Natriumkarbonatlösung war ein-normal. Das destillierte Wasser, womit sie hergestellt wurde, enthielt höchstens 10 mg CO_2 im Liter, so dass die entsprechende Menge gebildeten Bikarbonates zu vernachlässigen war.

Die Spülgase wurden in gleicher Weise gereinigt, wie bei den allgemeinen Versuchsbedingungen für das Korrosionselement angegeben ist.

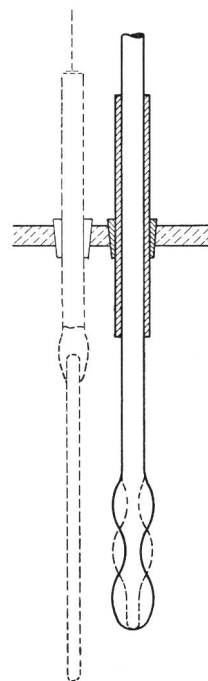


Fig. 10. Rührer neben der Bleikathode (Jenaer KPG-Rührerwelle und Lagerhülse, gasdicht)

Allgemeines Vorgehen. Zu Beginn der Versuche wurde während einiger Minuten das Blei-Ruhepotential verfolgt. Dann wurde das Polarisationspotential gemessen, während die Kathode mit einem Strom belastet wurde, der stufenweise von einem minimalen auf einen maximalen und dann wieder auf den minimalen Wert gebracht wurde. Der Strom wurde, wenn möglich, auf einer Stufe so lange konstant gehalten, bis sich ein konstantes Potential eingestellt hatte. Dies dauerte meist nur 1 bis 5 Minuten, im Stromgebiet jedoch, wo die Strom-Spannungskurve steil verlief, bis über 20 Minuten. Trotzdem wurde auch hier die Belastungszeit je Stufe auf höchstens 5 Minuten beschränkt, damit sich die Versuchsdauer nicht zu stark ausdehnte. Während einer langen Versuchs-

trolytleitung für den Zwischenraum, K Elektrolytleitung für den Anodenraum, L Elektrodengestelle (Plexiglas), M Gitter (Plexiglas), N Diaphragmen (Kunst Darm), O Glasgefäß, P Deckel (Plexiglas), Q Gummidichtung, R Befestigung für den Deckel, S Thermometer

dauer hätte sich der Elektrolyt verändern können. Die Polarisationspotentiale wurden in Abständen von $\frac{1}{4}$ bis 2 Minuten notiert. Die Belastung wurde von Stufe zu Stufe nur so stark gesteigert, dass aus den gemessenen Werten eine eindeutige Strom/Spannungskurve gewonnen werden konnte. Am Schluss der Versuche wurde wieder das Ruhepotential während einiger Minuten abgelesen.

Darstellung der Ergebnisse. Wenn das Polarisationspotential innerhalb einer Belastungsstufe einen konstanten Wert erreichte, so wurde dieser in die Strom-Spannungskurve aufgenommen. Traf dies nicht zu, so wurde sowohl das Potential zu Beginn als auch dasjenige am Schluss der Belastungsstufe im Strom-Spannungsdiagramm eingezeichnet. Die Polarisationskurve lief dann durch einen beliebigen Punkt zwischen diesen Potentialwerten.

Die Belastung ist in den Polarisationsdiagrammen stets als Stromdichte in mA je cm² freier Bleifläche angegeben, auch wenn nur kurz von Strom-Spannungs-Kurven gesprochen wird. Alle Potentiale wurden gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen und umgerechnet auf das Potential gegen n-H₂ (normal-Wasserstoffelektrode). Dabei wurde das Potential der Kalomelektrode (bei 25° C Versuchstemperatur) zu +0,245 V gegen n-H₂ angenommen [114, 115].

Ausgeführte Versuche

Versuche in Standardazetat mit verschiedenen Sauerstoffgehalten

Versuchsbedingungen. Die Anordnung und das Vorgehen entsprach den Angaben unter «Allgemeine Versuchsbedingungen». Im besondern wurden hier fünf Standardazetatlösungen mit verschiedenen Sauerstoffgehalten verwendet. In jeder dieser fünf Lösungen wurden Polarisationsversuche bei Gasspülung bzw. Rührung bzw. ruhendem Elektrolyten ausgeführt. Die Temperatur betrug 25° C.

Vor jeder Versuchsreihe mit einem bestimmten Sauerstoffgehalt wurden etwa 2 Liter frisch angesetzter Standardazetatlösung in einer Flasche, also ausserhalb der Versuchszelle, mit Gas gespült. In dem gereinigten Stickstoff, der in Versuchsreihe 1 dazu verwendet wurde, war mit der Phosphorpipette kein Sauerstoff nachzuweisen. Als Spülgas mit dem kleinsten nachweisbaren Sauerstoffgehalt diente (in Versuchsreihe 2) ungereinigter Stickstoff aus einer Druckflasche, dessen Analyse einen Gehalt von 0,3 % Sauerstoff ergab. Das nächste sauerstoffreichere Gas bildete ein Gemisch aus 1 % Sauerstoff und 99 % Stickstoff (Versuchsreihen 3 und 3*). Dann folgte (in Versuchsreihe 4) Luft mit 20 % Sauerstoff. Schliesslich wurde noch technisch reiner Sauerstoff mit etwa 1 % Stickstoff als Spülgas verwendet (Versuchsreihen 5 und 5*). Wenn mit 200 cm³ gereinigtem Stickstoff je Minute gespült wurde, so zeigte die Phosphorpipette in dem Gas, das aus der Spülflasche austrat,

nach ungefähr 5 Stunden keinen Sauerstoff mehr an. Die Spülzeit von 5 Stunden und die Strömungsgeschwindigkeit von 200 cm³/Min. wurde vor jeder Versuchsreihe, das heisst mit jedem Gas, eingehalten.

Vor Versuchen mit sauerstoffarmen Elektrolyten wurde die Versuchszelle mit Wasser gefüllt, das mit dem entsprechenden Spülgas gleich wieder verdrängt wurde. Mit diesem Gas wurde dann der vorbereitete Elektrolyt in die Zelle gepresst und dort sogleich weiter gespült. Bei Versuchen mit gereinigtem Stickstoff war das Spülgas, das aus der Zelle austrat, schon nach einigen Minuten frei von Sauerstoff. Somit hatte der Elektrolyt in der Zelle von Anfang an den richtigen Sauerstoffgehalt, und es konnte sofort mit den Messungen begonnen werden. Dadurch wurde vermieden, dass Blei in Lösung ging, bevor der Polarisationsversuch begann.

Um den Elektrolyten möglichst frei von Blei zu halten, wurden die Versuche einer Reihe in möglichst rascher Folge ausgeführt. Sobald sich am Schluss eines Versuches wieder ein konstantes Ruhepotential eingestellt hatte, wurde mit der Belastung des folgenden Versuches begonnen. Gelöstes Blei im Elektrolyten hätte die Versuche gestört. Es wäre an der Bleielektrode kathodisch abgeschieden worden. Diese wäre dadurch depolarisiert worden, und die wahre Bleioberfläche wäre durch den gebildeten Bleischwamm vergrössert worden.

Ergebnisse. Der zeitliche Potentialverlauf sei an dem Beispiel des Versuches a, Reihe 1 (Fig. 11) erläutert. Das Ruhepotential vor der Belastung war ziemlich konstant. Bei den kleinen Stromdichten am Anfang der Versuche stellte sich rasch ein fast konstantes Potential ein. Dann folgte das Gebiet der kritischen Stromdichte, wo das Potential stark gegen negativere Werte anstieg, wenn die Belastung ein wenig erhöht wurde. Hier wurde auf einer Stromstufe nur so lange belastet, bis der Potentialverlauf abzufachen begann. Bei noch höheren Stromdichten stellte sich rasch ein Potential ein, das konstant war oder leicht abfiel auf positivere Werte. Nachdem ein Potential von etwa -1,25 V erreicht war, wurde der Strom wieder stufenweise verringert. Hierbei stellte sich im Gebiet der höheren Stromdichten rasch ein Potential ein, das konstant war oder ausnahmsweise ein wenig anstieg auf negativere Werte. In den Stufen der kritischen Stromdichte fiel das Potential so lange auf positivere Werte ab, dass nicht gewartet werden konnte, bis es konstant geworden war. Die Versuchsdauer wäre dadurch zu lang geworden.

Die Strom-Spannungskurve zu Versuch a, Reihe 1, ist in Figur 12 dargestellt. Bei zunehmender Belastung begann das Potential bei 0,002 mA/cm² stärker zu steigen. Ein annähernd geradliniger Verlauf im E/log *i*-Diagramm, welcher der Tafel'schen Geraden entspricht, war erst bei Stromdichten über 0,1 mA/cm² erreicht. Bei abnehmender Belastung verliess die Kurve schon bei etwa 0,1 mA/cm² die Tafel'sche Gerade und verflachte sich erst bei Stromdichten

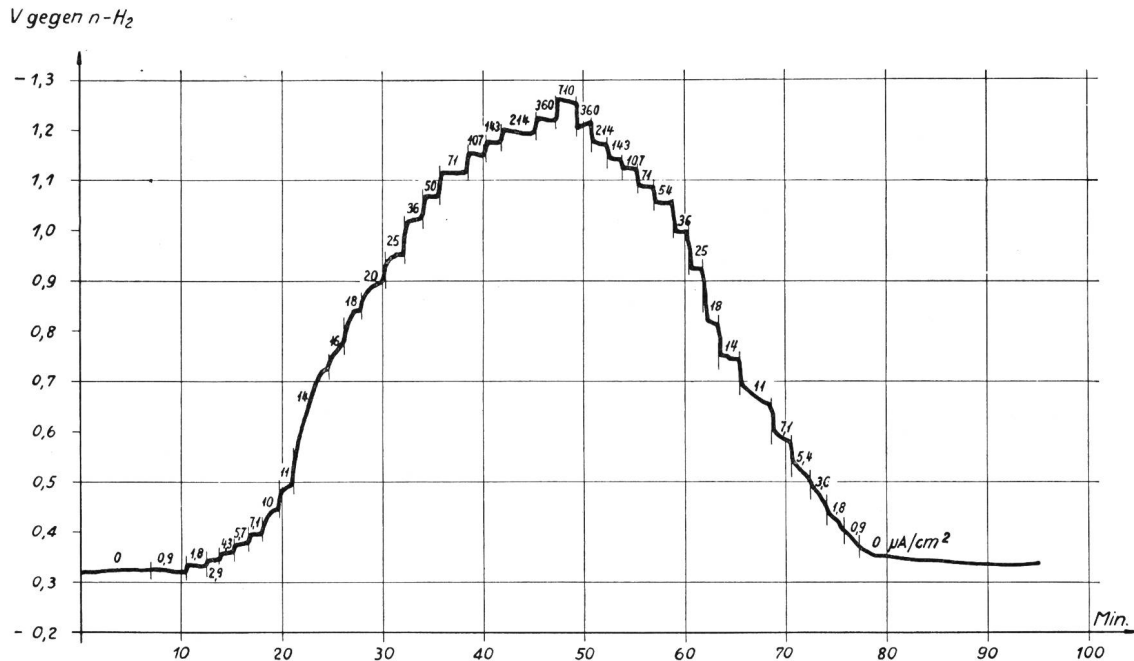


Fig. 11. Potential-Zeit-Verlauf bei der kathodischen Polarisation an Pb in Standardazetat, 25°C, Versuch a, Reihe 1: Während der Polarisation gespült mit gereinigtem N_2 (100 cm³/Min.). Die Strombelastung ist als Parameter angegeben in μA ($= 10^{-6}$ A) je cm²

unter 0,001 mA/cm² deutlich. Das Gebiet der kritischen Stromdichte i_k erstreckte sich somit über einen grossen Strombereich mit unscharfen Grenzen. Deshalb wurde willkürlich diejenige Stromdichte als i_k betrachtet, welche in der Kurve einem Potential von -0,55 V entsprach. In der Nähe dieses Potentials lag meistens der Wendepunkt der Kurven.

Die Stromdichten bei -0,55 V wurden denn auch als i_k -Werte in die *Tabelle XII* aufgenommen. Im vorliegenden Beispiel (Fig. 12) betrug dieser Wert bei zunehmender Belastung 0,013 mA/cm² und bei abnehmender Belastung 0,006 mA/cm². In den meisten

Versuchen war der i_k -Wert bei abnehmender Belastung kleiner als derjenige bei zunehmender Belastung. Eine Ausnahme bildeten nur die Versuche der Reihen 5 und 5*, bei denen der Elektrolyt gasgespült bzw. gerührt war. Im Gebiet der Wasserstoffentwicklung, das heisst bei hoher Stromdichte, verlief die Polarisationskurve für abnehmende Belastung bei fast allen Versuchen ein wenig unterhalb derjenigen für zunehmende Belastung, wie in dem Beispiel der Figur 12 gezeigt ist. Im allgemeinen lag aber der Schnittpunkt der Kurven höher als die Wendepunkte. Bei Versuchen in bewegtem, sauerstoffhaltigem Elektrolyten stellte

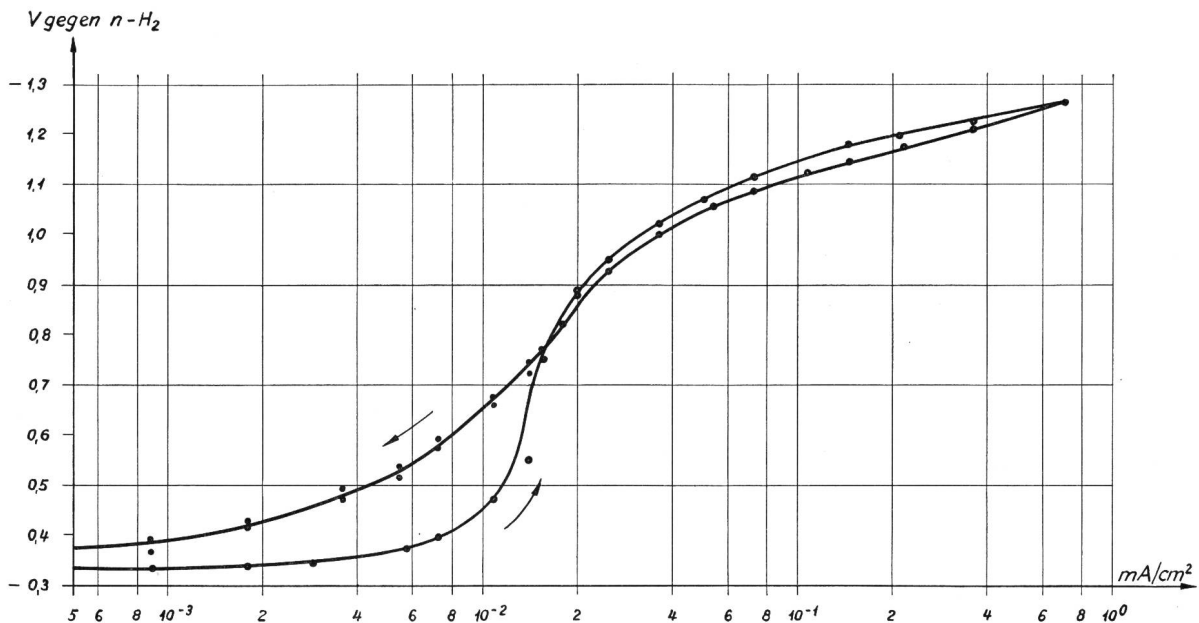


Fig. 12. Kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25°C, Versuch a, Reihe 1: Während der Polarisation gespült mit gereinigtem N_2 (100 cm³/Min.). Kurve für zunehmende und abnehmende Belastung

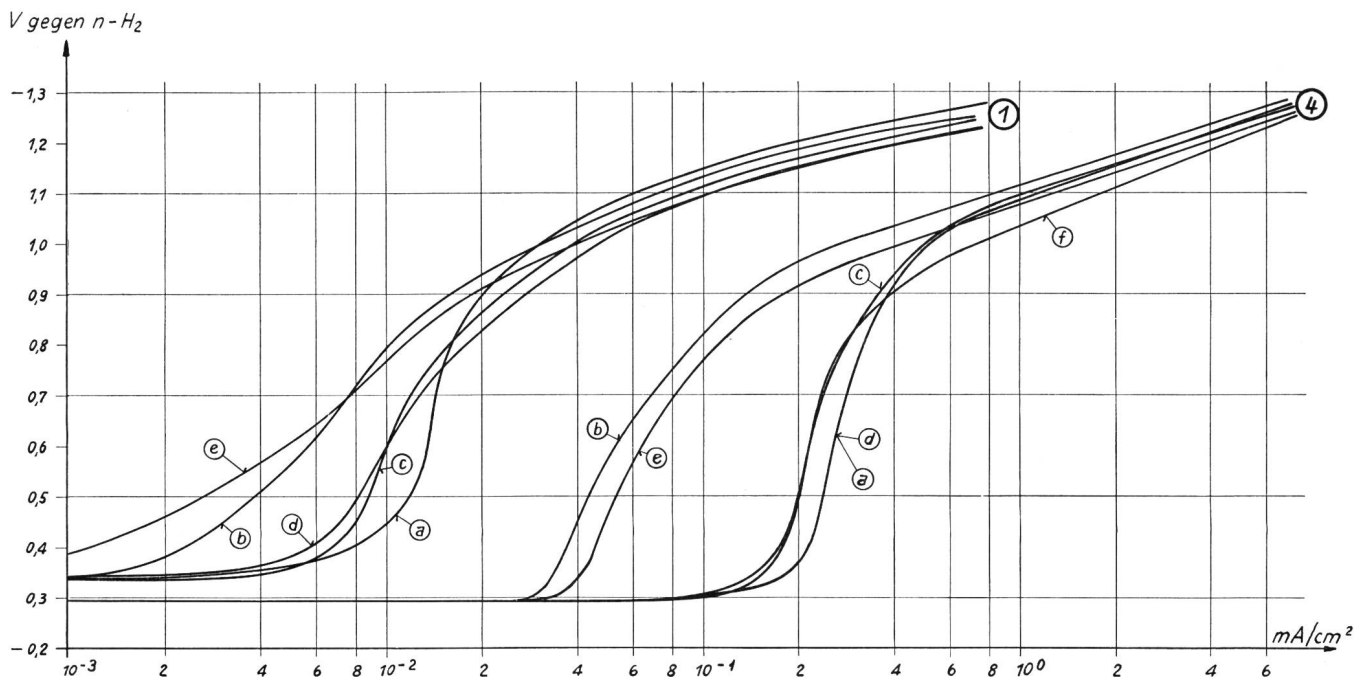


Fig. 13. Einfluss von Gasspülung und Rührung auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Reihe I, Versuche mit gereinigtem N₂: a und d Gasspülung, b und e ruhend, c Rührung. Reihe 4, Versuche mit 20 % O₂ in N₂ (Luft): a und d Gasspülung, b und e ruhend, c und f Rührung

sich, unmittelbar nachdem der belastende Strom auf Null reduziert war, ein Ruhepotential ein, das nur um wenige mV negativer war, als dasjenige vor der Belastung. In ruhendem Elektrolyten, der vor dem Versuch mit gereinigtem Stickstoff gespült worden war, lag dagegen das Ruhepotential nach der Belastung zunächst 0,1 V negativer als vor der Belastung. Die Differenz der Ruhepotentiale vor und unmittelbar nach der Belastung betrug sogar in sauerstoff-

gesättigtem Elektrolyten 0,02 V, falls dieser unbewegt («ruhend») war.

Die Polarisationskurven für abnehmende Belastung sind in den Figuren 13 bis 20 nicht eingezeichnet, da sie diese unübersichtlich gemacht hätten. Die Figuren 13 und 14 zeigen den Einfluss von Rührung und Gasspülung, sowie die Reproduzierbarkeit innerhalb der einzelnen Versuchsreihen. Die Stromdichten sind in logarithmischem Maßstab aufgetragen, damit in

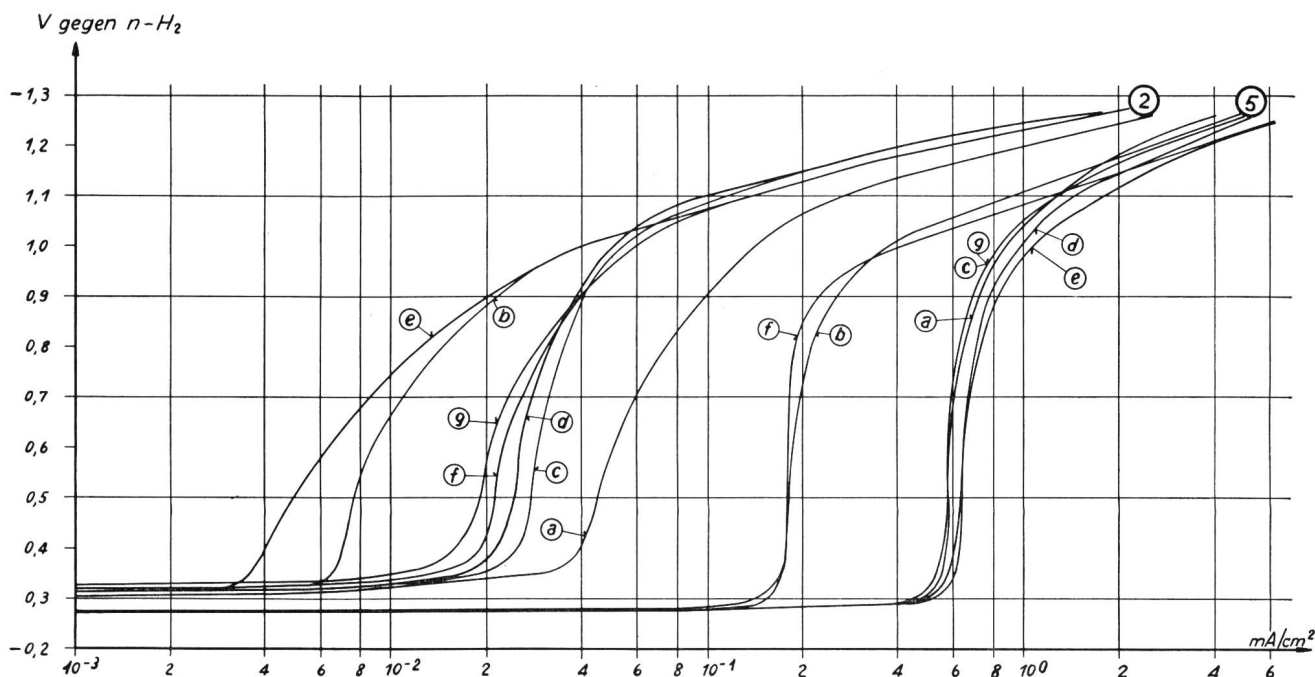


Fig. 14. Einfluss von Gasspülung und Rührung auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Reihe 2, Versuche mit 0,3 % O₂ in N₂: a, d und g Gasspülung, b und e ruhend, c und f Rührung. Reihe 5, Versuche mit reinem O₂: a, d und e Gasspülung, b und f ruhend, c und g Rührung

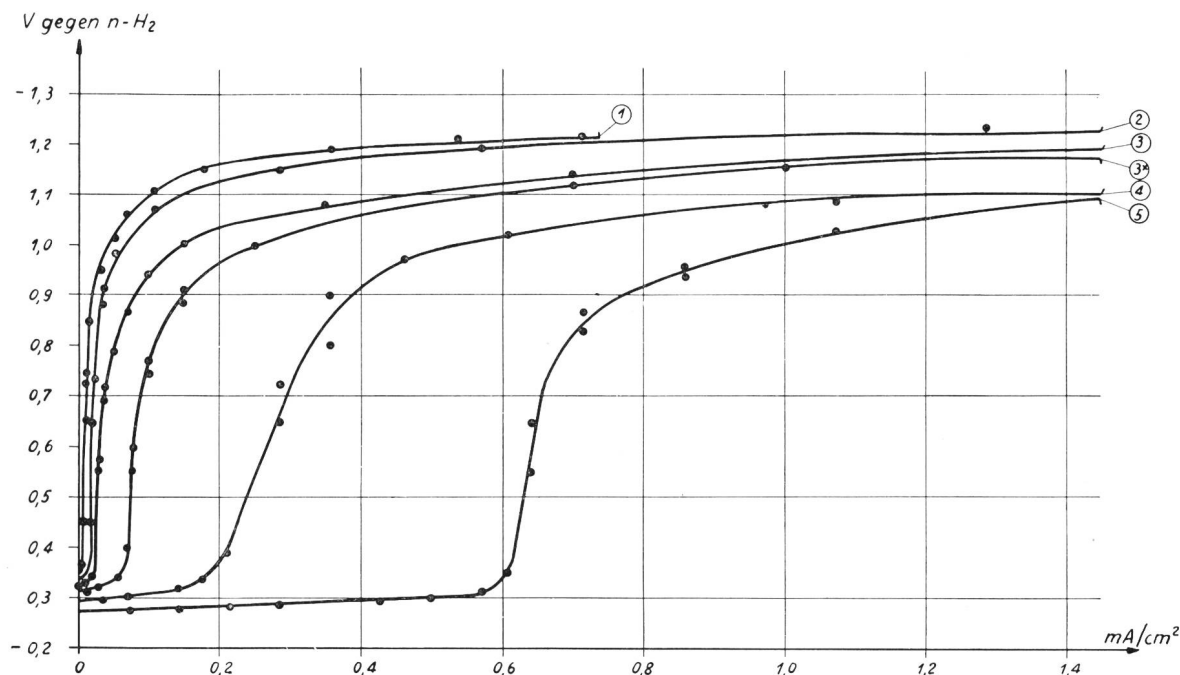


Fig. 15. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Versuche mit Gasspülung: Reihe 1 (Vers. d) N_2 rein; Reihe 2 (Vers. g) 0,3 % O_2 ; Reihe 3 (Vers. f) und Reihe 3* (Vers. e) 1,0 % O_2 ; Reihe 4 (Vers. d) 20 % O_2 ; Reihe 5 (Vers. d) O_2 rein (Stromdichte linear)

einer einzigen Darstellung der ganze Polarisationsverlauf klar erkenntlich ist.

Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas ist in den Figuren 15 bis 20 anschaulich dargestellt. Die Figuren 15, 17 und 19 mit der linearen Stromdichteskala lassen deutlich erkennen, wie die kritische Stromdichte mit wachsendem Sauerstoffgehalt im Spülgas zunimmt. Die Figuren 16, 18 und 20 dagegen, in denen die Stromdichte logarithmisch aufgetragen

ist, vermitteln den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den gesamten Verlauf der Polarisationskurven.

In *Tabelle XII* sind die kritischen Stromdichten und die Ruhepotentiale, die vor der Belastung gemessen wurden, für die Versuche der einzelnen Reihen angegeben. Die Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt im Spülgas und der kritischen Stromdichte, bzw. dem Ruhepotential vor der Belastung, veranschaulichen die Figuren 21 bzw. 22. Die Figur

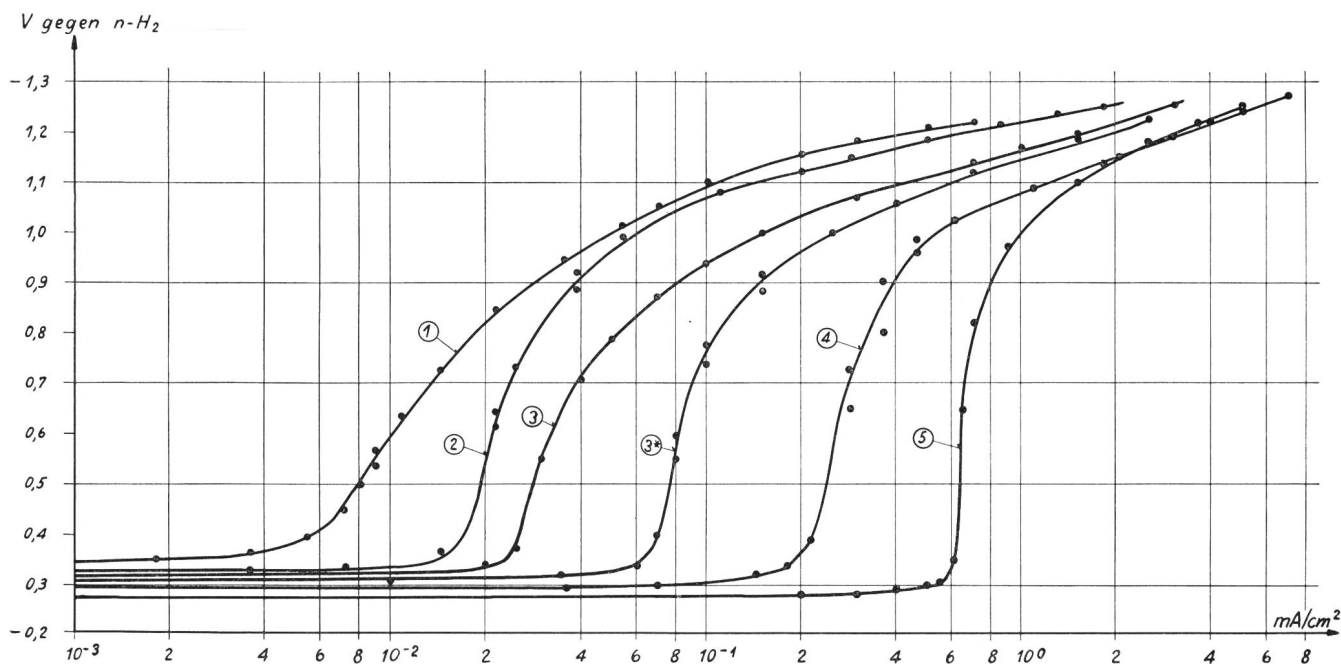


Fig. 16. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Versuche mit Gasspülung: Reihe 1 (Vers. d) N_2 rein; Reihe 2 (Vers. g) 0,3 % O_2 ; Reihe 3 (Vers. f) und Reihe 3* (Vers. e) 1,0 % O_2 ; Reihe 4 (Vers. d) 20 % O_2 ; Reihe 5 (Vers. d) O_2 rein (Stromdichte logarithmisch)

Tabelle XII Kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C. Als Spülgas diente N₂ mit den angegebenen % O₂. Die Versuche wurden in der Reihenfolge a, b, c, . . . ausgeführt. Die Reihenfolge bei den Ruhepotentialen entspricht derjenigen bei den kritischen Stromdichten i_k (= Stromdichten bei -0,55 V). Für jede Versuchsreihe neuer Elektrolytansatz

Gas % O ₂	Vers.- Reihe	i_k in mA/cm ² für steigende (in Klammer: fallende) Belastung			Ruhepotentiale vor der Belastung, in V gegen n-H ₂		
		Gasspülung	Rührung	Ruhend	Gasspülung	Rührung	Ruhend
0,0	1	a) 0,013 (0,006) d) 0,009	c) 0,009 (0,005)	b) 0,005 (0,001) e) 0,004 (0,001)	a) -0,323 d) 340	c) -0,331	b) -0,340 e) 370
0,3	2	a) 0,047 (0,027) d) 0,025 (0,018) g) 0,020 (0,016)	c) 0,028 (0,021) f) 0,022 (0,016)	b) 0,008 (0,004) e) 0,006 (0,002)	a) 303 d) 316 g) 323	c) 314 f) 319	b) 314 e) 319
1,0	3	a) 0,06 (0,03) b) 0,035 (0,025) c) 0,04 (0,025) f) 0,03 (0,025)	e) 0,03 (0,02) h) 0,03 (0,02)	d) 0,01 (0,005) g) 0,01 (0,005)	a) 311 b) 318 c) 315 f) 317	e) 317 h) 319	d) 321 g) 320
	3*	a) 0,105 (0,08) b) 0,08 (0,08) e) 0,08 (0,08) h) 0,075 (0,065)	d) 0,075 (0,075) g) 0,085 (0,08)	c) 0,02 (0,01) f) 0,015 (0,01)	a) 301 b) 303 e) 307 h) 310	d) 305 g) 308	c) 304 f) 308
20	4	a) 0,25 (0,23) d) 0,25 (0,23)	c) 0,21 (0,14) f) 0,21 (0,14)	b) 0,047 (0,020) e) 0,060 (0,017)	a) 285 d) 290	c) 289 f) 292	b) 292 e) 295
99	5	a) 0,60 (0,55) d) 0,63 (0,64) e) 0,63 (0,64)	c) 0,57 (0,57) g) 0,57 (0,65)	b) 0,18 (0,08) f) 0,18 (0,09)	a) 273 d) 272 e) 272	c) 272 g) 272	b) 275 f) 274
	5*	a) 0,74 (0,77) b) 0,84 (0,81)		c) 0,20 (0,09)	a) 272 b) 273		c) 278

* Die Versuchsreihen 3* und 5* waren Wiederholungen

23 zeigt den Zusammenhang zwischen kritischer Stromdichte und den Ruhepotentialen vor der Belastung.

Besprechung. Im Gebiet der kritischen Stromdichte veränderte sich das Blei-Polarisationspotential im Verlaufe der einzelnen Belastungsstufen, weil es von der Sauerstoffdiffusion abhing. Erst nach längerer Belastung auf den einzelnen Stufen stellten sich Diffusionsverhältnisse und damit auch Potentiale ein, die um einen konstanten Wert schwankten. Somit war der Verlauf der Polarisationen in beschränktem Masse abhängig von der Dauer der Belastung auf den einzelnen Stufen. Im allgemeinen stimmten jedoch die Formen der Kurven, die bei gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, ordentlich überein.

Bei kleinen Sauerstoffgehalten waren die später in einer Reihe aufgenommenen Kurven gegenüber den entsprechenden früheren nach links gegen kleinere Stromdichten hin verschoben. Die i_k -Werte entsprechender Versuche, die in einer Reihe aufeinanderfolgten, wurden somit immer etwas kleiner. Nach Figur 23 und *Tabelle XII* hing i_k innerhalb der einzelnen Versuchsreihen in gleicher Weise mit den entsprechenden Ruhepotentialen zusammen, wie bei den

Versuchsreihen unter sich. Da der Sauerstoffgehalt von Versuchsreihe 5 bis Versuchsreihe 1 abnahm, wird angenommen, dass auch innerhalb der Versuchsreihen der Sauerstoffgehalt im Elektrolyten kleiner wurde. Hätte sich nur die Bleioberfläche im Verlaufe der Versuchsreihen verändert, so wären die Ruhepotentiale fast unverändert geblieben. Bei den Versuchen mit den grossen Sauerstoffgehalten waren die Kurven innerhalb der Versuchsreihen relativ gut reproduzierbar. Sie waren nicht so empfindlich auf kleine Änderungen im Blei- bzw. Sauerstoffgehalt des Elektrolyten. Die Reproduzierbarkeit der Versuchsreihen mit gleichem Spülgas war jedoch bei grossen Sauerstoffgehalten (Reihe 5 und 5*) wie bei kleineren (Reihe 3 und 3*) schlecht, obwohl die Elektrolyte immer gleich angesetzt wurden.

Es kann nicht entschieden werden, aus welchem Grunde die kritische Stromdichte bei abnehmender Belastung kleiner war als bei zunehmender. Vielleicht war die Elektrode bei abnehmender Belastung noch mit Wasserstoff beladen, oder ihre Umgebung war an Sauerstoff verarmt. In beiden Fällen würde erwartet, dass der Unterschied zwischen den kritischen Stromdichten bei zunehmender und abneh-

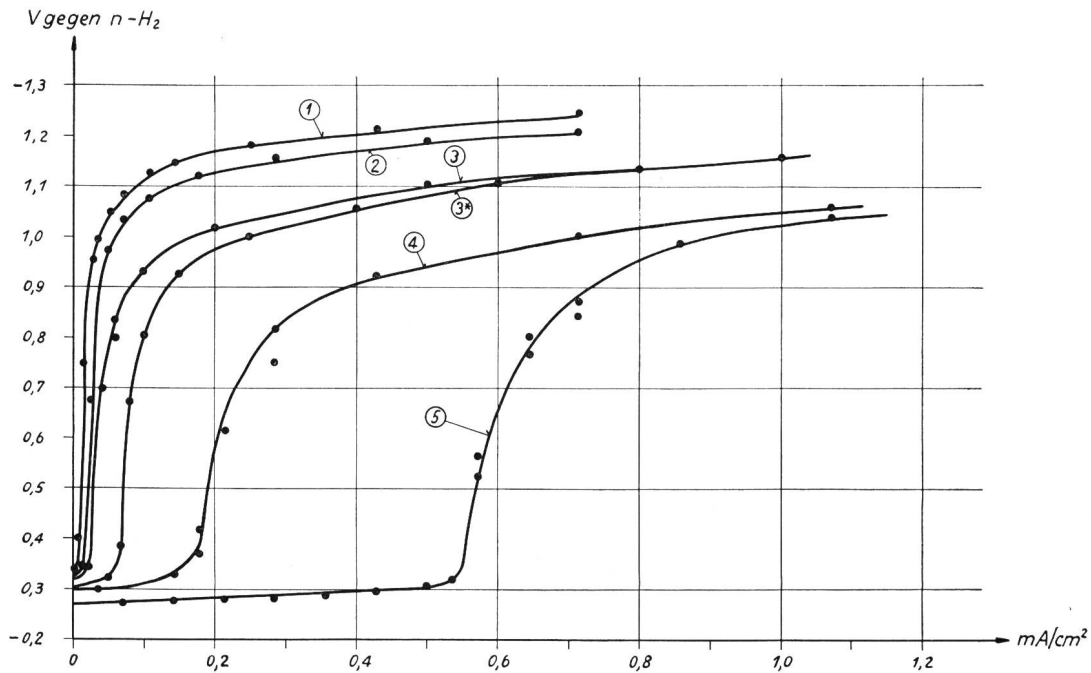


Fig. 17. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C bei steigender Belastung. Versuche mit Rührung: Reihe 1 (Vers. c) N₂ rein; Reihe 2 (Vers. f) 0,3 % O₂; Reihe 3 (Vers. h) und Reihe 3* (Vers. d) 1,0 % O₂; Reihe 4 (Vers. f) 20 % O₂; Reihe 5 (Vers. g) O₂ rein (Stromdichte linear)

mender Belastung im ruhenden Elektrolyten am grössten sei, was auch wirklich zutraf (Fig. 21).

Die Polarisationskurven, die in einer Versuchsreihe bei Gaspülung und Rührung aufgenommen worden waren, stimmten meist gut überein (Fig. 13 und 14). Nur beim ersten Versuch der Reihen mit kleinem Sauerstoffgehalt waren wohl noch nicht stationäre Verhältnisse erreicht. In Versuchen mit ruhendem Elektrolyten waren jedoch die i_k -Werte jeweils be-

deutend kleiner als bei den übrigen Versuchen der gleichen Reihe. Dadurch ist der Einfluss der verstärkten Sauerstoffdiffusion an die Kathode in gerührtem und gasgespültem Elektrolyten gekennzeichnet.

Das Potential am Wendepunkt der Kurven war bei den einzelnen Versuchen etwas verschieden. Der Grund dafür ist nicht bekannt. Die Werte lagen im Bereiche von -0,35 bis -0,65 V, meist bei -0,55 V gegen n-H₂.

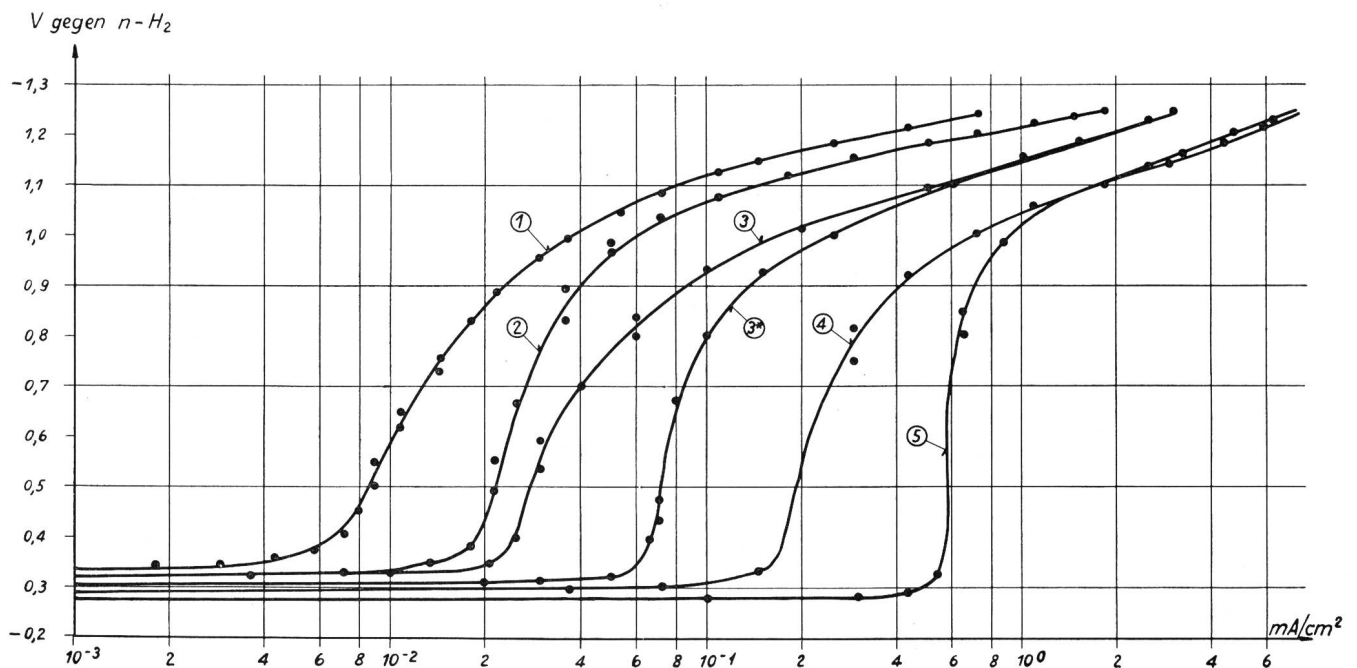


Fig. 18. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Versuche mit Rührung: Reihe 1 (Vers. c) N₂ rein; Reihe 2 (Vers. f) 0,3 % O₂; Reihe 3 (Vers. h) und Reihe 3* (Vers. d) 1,0 % O₂; Reihe 4 (Vers. f) 20 % O₂; Reihe 5 (Vers. g) O₂ rein (Stromdichte logarithmisch)

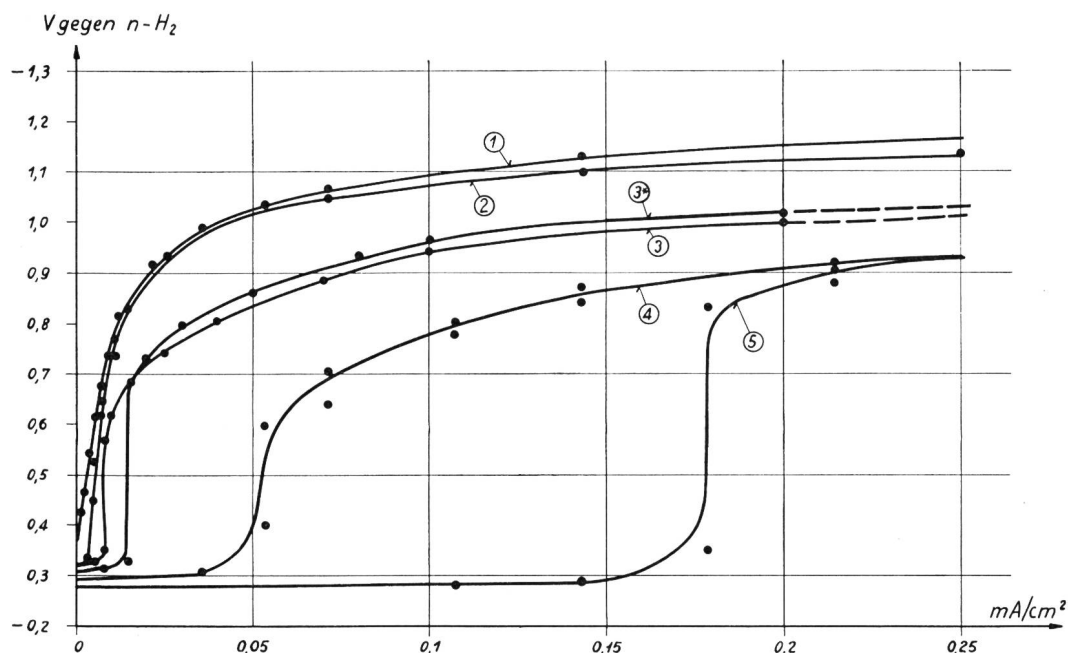


Fig. 19. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Versuche mit ruhendem Elektrolyten: Reihe 1 (Vers. e) N₂ rein; Reihe 2 (Vers. e) 0,3 % O₂; Reihe 3 (Vers. g) und Reihe 3* (Vers. f) 1,0 % O₂; Reihe 4 (Vers. e) 20 % O₂; Reihe 5 (Vers. f) O₂ rein (Stromdichte linear)

Alle Polarisationskurven (Fig. 12 bis 20) weisen den bekannten Verlauf der Polarisation unter der sogenannten Diffusionskontrolle auf. Das Gebiet der Wasserstoffüberspannung wurde in diesem Zusammenhange nicht näher untersucht. Es sei nur kurz festgestellt, dass sich auch im Gebiete der Wasserstoffentwicklung ein Einfluss des Sauerstoffgehaltes bemerkbar machte. Er nahm jedoch mit steigender Stromdichte ab, was darin zum Ausdruck kam, dass sich die Kurven näherten.

Die Figuren 15 bis 20 zeigen eindrücklich, wie die kritische Stromdichte mit wachsendem Sauerstoffgehalt stieg. Da die Werte jedoch schlecht reproduzierbar waren, gibt die Figur 21 nur eine ungefähre Beziehung zwischen i_k und dem Sauerstoffgehalt im Spülgas an. Im ruhenden Elektrolyten nahm i_k fast linear mit dem Sauerstoffgehalt zu, im gasgespülten Elektrolyten bei kleinen Sauerstoffgehalten stärker als bei grösseren. Aber auch in gasgespülten Elektrolyten war i_k ungefähr proportional zum Sauerstoff-

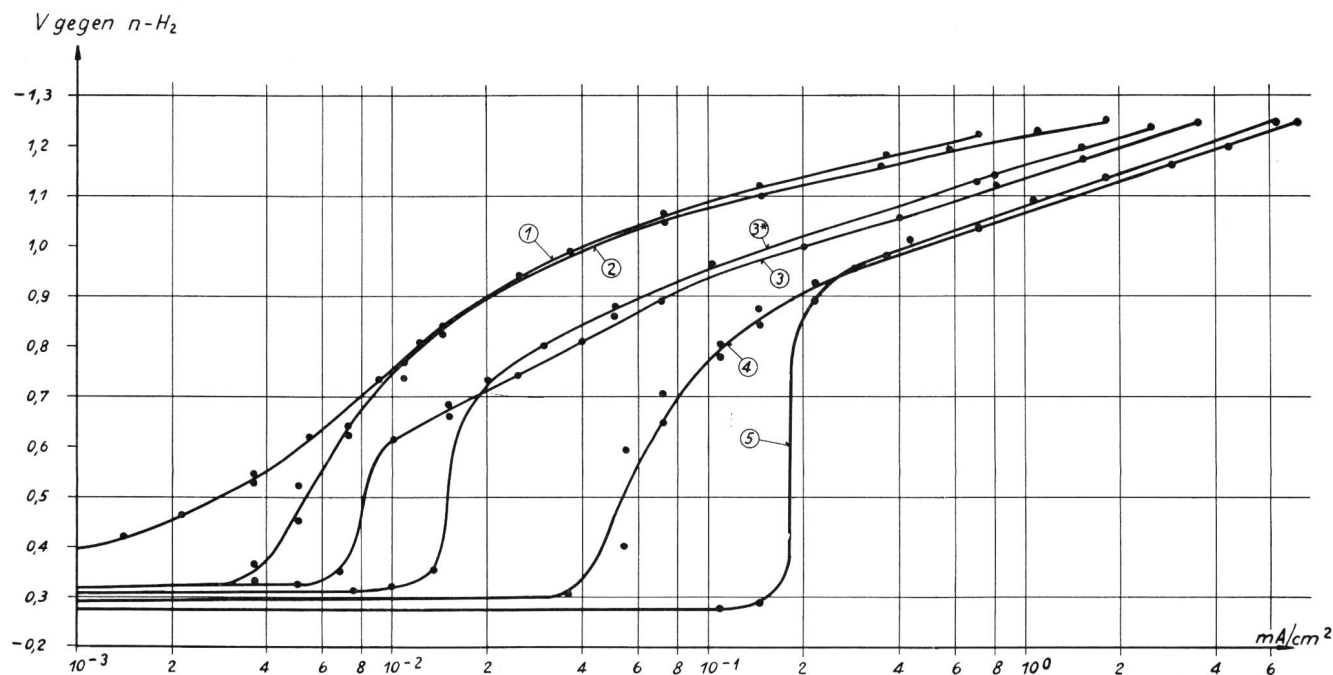


Fig. 20. Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf die kathodische Polarisation an Pb in Standardazetat, 25° C, bei steigender Belastung. Versuche mit ruhendem Elektrolyten: Reihe 1 (Vers. e) N₂ rein; Reihe 2 (Vers. e) 0,3 % O₂; Reihe 3 (Vers. g) und Reihe 3* (Vers. f) 1,0 % O₂; Reihe 4 (Vers. e) 20 % O₂; Reihe 5 (Vers. f) O₂ rein (Stromdichte logarithmisch)

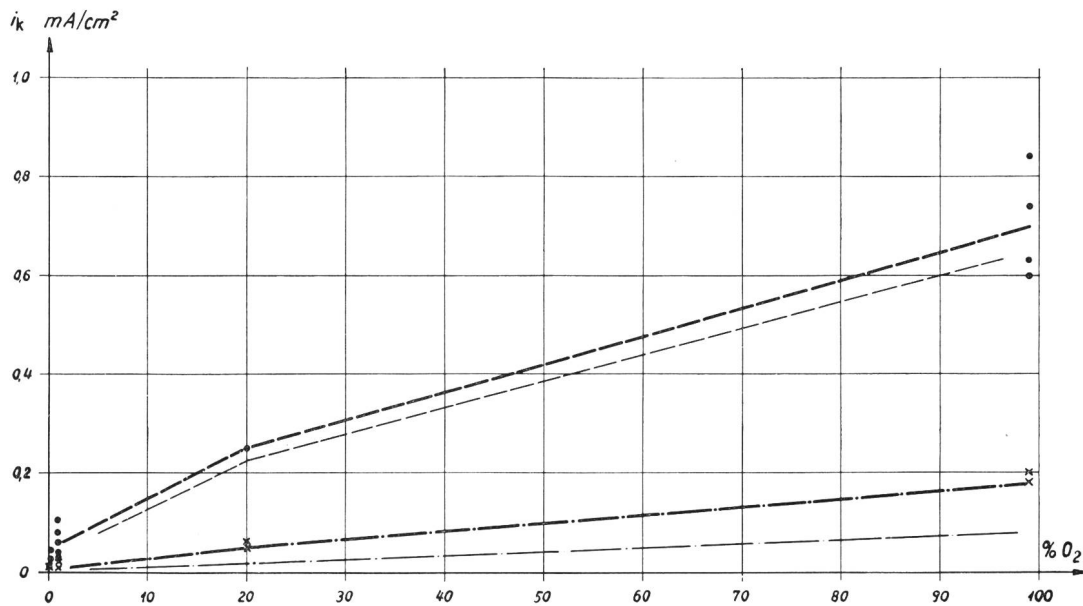


Fig. 21. Abhängigkeit der kritischen Stromdichte i_k (= Stromdichte bei $-0,55$ V gegen $n\text{-H}_2$) vom Sauerstoffgehalt in Spülgas, bei der kathodischen Polarisation von Pb in Standardazetat, 25°C . Messpunkte und stark ausgezogene Linien für i_k -Werte bei steigender Belastung. Schwach ausgezogene Linien (ohne Messpunkte) für i_k -Werte bei fallender Belastung. Punkte und gestrichelte Linien für gasgespülte Elektrolyte ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$), Kreuze und strichpunktierte Linien für ruhende Elektrolyte

gehalt im Spülgas, wenn dieses nicht weniger als 1% Sauerstoff enthielt.

Nach dem Gesetz von Dalton und Henry ist die Sauerstoffkonzentration im Innern des Elektrolyten proportional demjenigen des Spülgases. Bei allen Versuchen mit gasgespültem Elektrolyten war eine Diffusionsschicht von gleicher Dicke an der Kathodenoberfläche anzunehmen. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz war somit die Diffusion von Sauerstoff an die Kathode proportional zum Sauerstoffgehalt im Spülgas. Ferner wird vorausgesetzt, dass bei der kritischen Stromdichte aller Sauerstoff, der an die Kathode diffundiert, sogleich reduziert wurde. Aus diesen Gründen wurde erwartet, dass die kritische Stromdichte i_k der Versuche mit gasgespültem Elektrolyten proportional dem Sauerstoffgehalt im Spülgas sei. Dasselbe gilt auch für die Versuche mit gerührtem bzw. ruhendem Elektrolyten.

Die Ruhepotentiale, die jeweils am Anfang der Versuche gemessen wurden, stehen in linearem Zu-

sammenhang mit dem Logarithmus der Sauerstoffkonzentration im Spülgas, wie aus Figur 22 ersichtlich ist. Es kann deshalb gefolgert werden, dass die Bleikonzentration im Elektrolyten unmittelbar an der unbelasteten Elektrode proportional der Sauerstoffmenge war, die ständig an die Elektrode diffundiert, und dass diese Bleikonzentration das Potential nach der Beziehung von Nernst bestimmte. Theoretisch hätte demnach das Potential um $0,015$ V positiver werden sollen, wenn die Sauerstoffkonzentration um eine Zehnerpotenz stieg. In Wirklichkeit wurde sie aber nur um $0,011$ V positiver. Die Differenz rührt wohl daher, dass mit steigender Bleikonzentration der Anteil an komplex gebundenem Blei zunahm.

Wenn nun die Elektrode mit kleinen Strömen kathodisch belastet wurde, musste die Korrosion um einen äquivalenten Betrag abgenommen haben. Dabei blieb aber das Potential fast konstant. Somit kann angenommen werden, dass so viel weniger Blei von der Elektrode wegdiffundiert, als weniger in Lösung

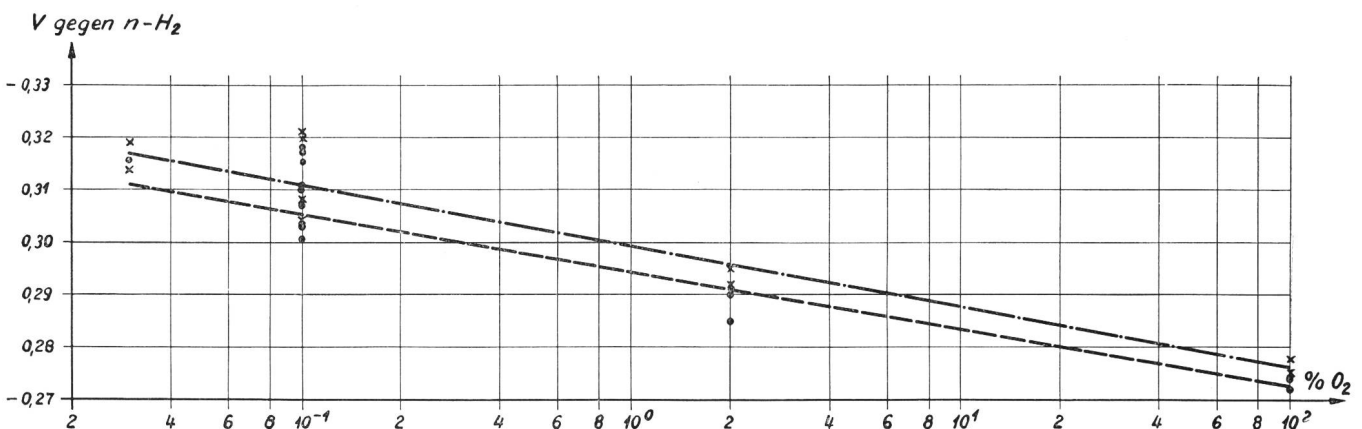


Fig. 22. Abhängigkeit des Ruhepotentials vor der Belastung vom Sauerstoffgehalt der Standardazetatlösung (25°C). Punkte und gestrichelte Gerade für gasgespülte Elektrolyte ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$). Kreuze und strichpunktierte Gerade für ruhende Elektrolyte

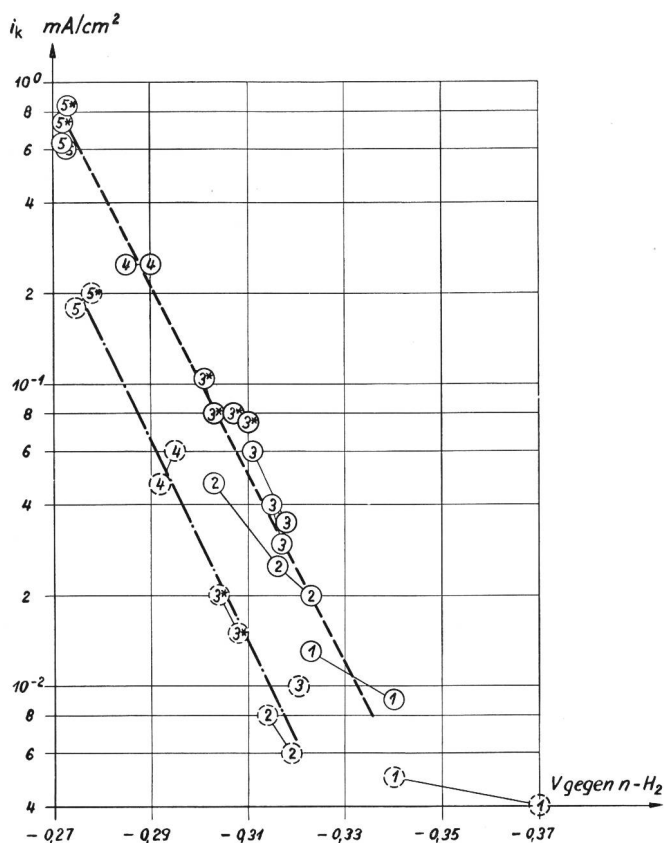


Fig. 23. Beziehung zwischen Ruhepotential vor der Belastung und kritischer Stromdichte i_k (= Stromdichte bei $-0,55$ V gegen $n\text{-H}_2$) bei der kathodischen Polarisation in Standardazetat, 25°C . Sauerstoffgehalt im Spülgas (N_2) bei den einzelnen Versuchsreihen als Parameter: Reihe 1 $0,0\%$ O_2 , Reihe 2 $0,3\%$ O_2 , Reihen 3 und 3* $1,0\%$ O_2 , Reihe 4 20% O_2 , Reihen 5 und 5* ca. 99% O_2 . Ausgezogene Kreise (Punkte) und gestrichelte Gerade für gasgespülte Elektrolyte ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$), gestrichelte Kreise und strichpunktiierte Gerade für ruhende Elektrolyte

ging, so dass die Bleikonzentration unmittelbar an der Elektrode konstant blieb.

Figur 23 zeigt, dass die kritische Stromdichte im allgemeinen um so kleiner war, je negativer das Ruhepotential zu Beginn des Versuches lag. Die Stromdichte ist logarithmisch aufgetragen. Die Punkte, die den einzelnen Versuchen mit gasgespültem bzw. ruhendem Elektrolyten entsprechen, sind je um eine Gerade gestreut. Dies gilt nur für kritische Stromdichten über $0,01\text{ mA/cm}^2$. Ein linearer Verlauf war zu erwarten, da einerseits die kritische Stromdichte ungefähr proportional dem Sauerstoffgehalt war (Fig. 21) und andererseits die Ruhepotentiale mit steigendem Logarithmus des Sauerstoffgehaltes linear abfielen auf weniger negative Werte.

Die kritische Stromdichte ist ungefähr der Korrosion der unbelasteten Elektrode im gleichen Elektrolyten äquivalent. Den theoretischen Erwartungen von Pourbaix [28] entsprechend wurde somit die Korrosion an der untersuchten Elektrode mit negativeren Ruhe- oder eigentlich [10] Korrosionspotentialen immer geringer. Diese Feststellung darf aber nicht

verallgemeinert werden. Sie bezieht sich nur auf die besonderen hier beschriebenen Versuche an unbedecktem Blei.

Versuche in Standardazetat mit wechselndem Sauerstoffgehalt

Versuchsbedingungen. Es wurde mit der Apparatur gearbeitet, die bei den allgemeinen Bedingungen für die Versuche über die Polarisation an Bleikathoden beschrieben ist. Die verwendeten Elektroden waren B_7 (Blei, 14 cm^2) und P_5 (Platin, 22 cm^2). Der Elektrolyt bestand aus Standardazetatlösung von 25°C .

Diese Versuche wurden jedoch anders ausgeführt, als bei den allgemeinen Versuchsbedingungen festgelegt ist. Während gereinigter Stickstoff ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$) den Elektrolyten spülte, wurde die Bleielektrode so stark kathodisch belastet, dass sie ein Potential von $-0,6$ bis $-0,7$ V gegen $n\text{-H}_2$ aufwies. Die Belastung lag also im Gebiet der kritischen Stromdichte. Nachdem sich relativ konstante Verhältnisse eingestellt hatten, wurde das Gas gewechselt und mit technisch reinem Sauerstoff ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$) gespült. Als wieder ein fast konstantes Potential erreicht war, wurde erneut mit gereinigtem Stickstoff gespült, wodurch der Sauerstoff im Verlaufe von etwa 1 bis 2 Stunden weitgehend ausgetrieben wurde. Gleichzeitig wurde weiter kathodisch belastet, um das Blei wieder abzuschneiden, das in Lösung gegangen war, als mit Sauerstoff gespült wurde. Im Zwischenraum (mit dem Gasverteilungsrohr G) wurde dauernd mit Stickstoff gespült, also auch während der Zeit, da der Kathodenraum mit Sauerstoff gespült wurde. Nachdem erneut das gleiche Ruhepotential wie am Anfang festgestellt war, wurde der Versuch wiederholt.

Zum Vergleich wurden noch analoge Versuche ohne Strombelastung ausgeführt.

Ergebnisse. Der Verlauf der Potentiale während 250 Minuten ist in Figur 24 festgehalten. Die Darstellung wurde jeweils unterbrochen, während der Sauerstoff ausgetrieben und gelöstes Blei kathodisch abgeschieden wurde. Wenn auf diese Weise die Ausgangsverhältnisse des Zeitpunktes Null wieder hergestellt waren, stellte sich immer das gleiche Ruhepotential von $-0,31$ bis $-0,32$ V gegen $n\text{-H}_2$ ein. Wurde nun mit $0,04\text{ mA/cm}^2$ kathodisch belastet, während immer noch ein Strom von gereinigtem Stickstoff den Elektrolyten spülte, so stieg das Potential im Verlaufe von 5 Minuten auf einen relativ konstanten Wert von $-0,6$ bis $-0,7$ V. Um diesen schwankte es jedoch ein wenig, was nach den früher beschriebenen Versuchen zu erwarten war.

Wenn nun Sauerstoff an Stelle des Stickstoffes in den Kathodenraum geleitet wurde, während die Bleielektrode weiter kathodisch belastet blieb, fiel das Potential innerhalb eines Bruchteils einer Minute auf $-0,30$ V. Im Verlaufe einiger weiterer Minuten wurde das Potential nur noch um etwa $0,03$ V positiver. Es stieg sofort auf negativere Werte, wenn

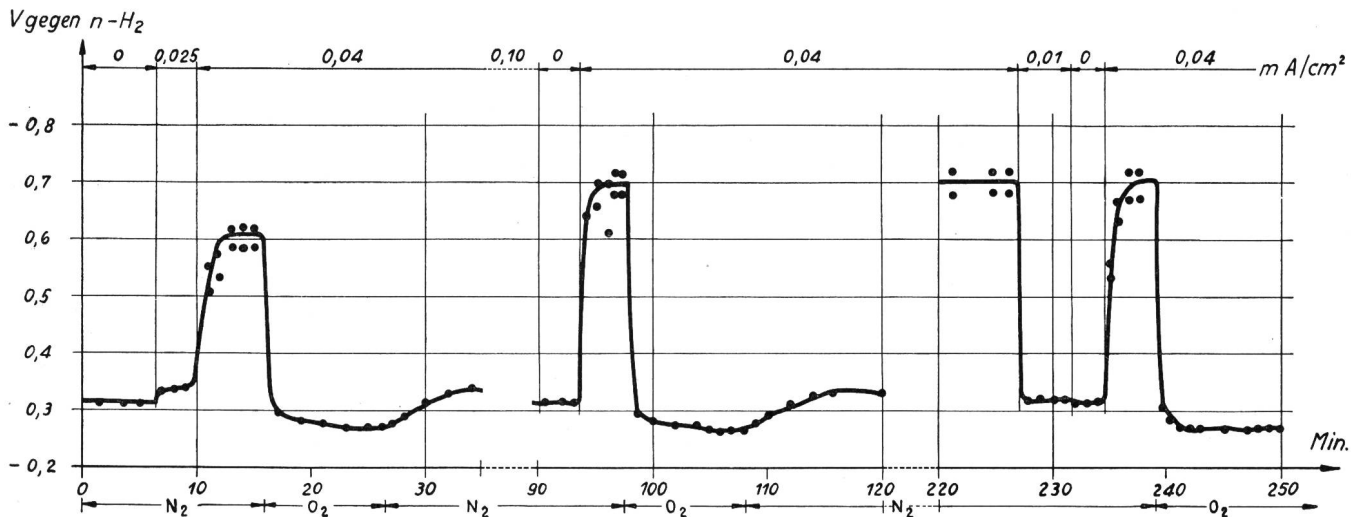


Fig. 24. Einfluss von O_2 - bzw. N_2 -Spülung ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$) auf das Potential von kathodisch belastetem Pb in ursprünglich bleifreier Standardazetatlösung bei 25°C («Sauerstoffeffekt»)

wieder mit Stickstoff gespült wurde. Aber erst nach ungefähr einer Stunde waren wieder die ursprünglichen Verhältnisse hergestellt.

In der Darstellung eines Versuches ohne Belastung (Fig. 25) ist das Potential gegenüber demjenigen von Figur 24 zehnfach überhöht gezeichnet. Wenn das Gas gewechselt wurde, nahm das Potential in wenigen Minuten einen neuen konstanten Wert an. Die Potentiale gingen im Verlaufe des dargestellten Versuches während der Perioden, in denen mit Stickstoff gespült wurde, auf immer weniger negative Werte. Das Potential, das sich jeweils einstellte, wenn mit Sauerstoff gespült wurde, fiel jedoch im Verlaufe des Versuches auf nur ganz wenig positivere Lagen. Somit verkleinerte sich der Potentialsprung beim Gaswechsel und damit der Sauerstoffeffekt im Verlaufe des Versuches.

Besprechung. Das Ergebnis der Untersuchung des Sauerstoffeffektes an kathodisch belastetem Blei (Fig. 24) fiel so aus, wie nach den vorangegangenen Versuchen über die kathodische Polarisation bei verschiedenen Sauerstoffgehalten erwartet werden konnte.

Die Stromdichte von $0,04\text{ mA/cm}^2$ lag im Gebiet der kritischen Stromdichte, wenn mit Stickstoff gespült wurde. Im sauerstoffgespülten Elektrolyten wäre i_k viel höher gewesen als $0,04\text{ mA/cm}^2$. Bei den vorangegangenen Versuchen, in denen ebenfalls mit gereinigtem Stickstoff gespült wurde, war i_k vielmal kleiner als hier, weil dort der Elektrolyt peinlich frei von gelöstem Blei gehalten worden war. Aus dem gleichen Grunde waren bei den vorangegangenen Versuchen die Ruhepotentiale negativer gewesen.

Der Versuch an unbelastetem Blei (Fig. 25) führte zu demselben Potential-Zeit-Verlauf wie die Untersuchungen von Günthardt [8] über den Sauerstoffeffekt an Blei und anderen Metallen. Die Änderung der Potentiale im Verlauf des Versuches zeigt, wie der Bleigehalt im gesamten Elektrolyten zunahm. Im sauerstoffgespülten Elektrolyten machte sich dieser Einfluss weniger stark geltend. Dort wurde nämlich die Bleielektrode stark korrodiert. Deshalb war die Bleikonzentration unmittelbar an der Elektrodenoberfläche sehr gross im Vergleich zu derjenigen im gesamten Elektrolyten.

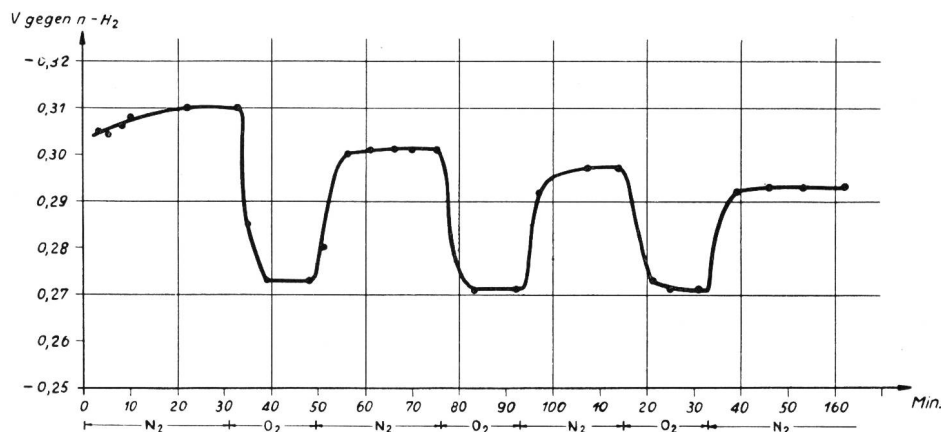


Fig. 25. Einfluss von O_2 - bzw. N_2 -Spülung ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$) auf das Ruhepotential von Pb in ursprünglich bleifreier Standardazetatlösung bei 25°C («Sauerstoffeffekt»)

Versuche in Natriumkarbonatlösung

Versuchsbedingungen. Die verwendete Apparatur ist bei den «Allgemeinen Bedingungen» für die Polarisationsversuche beschrieben. Die untersuchte Kathode war wieder B₇ (Blei, 14 cm²) und die Gegenelektrode P₅ (Platin, 22 cm²). Die Elektroden blieben während aller Versuche in der 1-n Na₂CO₃-Lösung von 25° C, die zu Beginn der Versuchsreihe in die Zelle eingefüllt worden war. Als Spülgas diente technischer Stickstoff mit 0,3% Sauerstoff bzw. technischer Sauerstoff (100 cm³/Min.).

Im Prinzip wurde nach den Angaben der allgemeinen Versuchsbedingungen vorgegangen. Die Belastungsdauer auf einer Stufe betrug jedoch im allgemeinen nur ½ Minute. Die Belastung wurde meistens wieder verringert, bevor das Gebiet der Wasserstoffentwicklung erreicht war. Bei einigen Versuchen wurde die Bleielektrode vor der Belastung im Elektrolyten gelassen, wobei sie sich mit einem Film bedeckte. Der Elektrolyt war dabei mit Sauerstoff gespült oder ruhend. Die Dauer der Filmbildung schwankte zwischen einer Stunde und zwei Tagen. Bei den Versuchen mit filmbedeckter Bleielektrode wurde die Belastung rasch auf hohe Werte gesteigert, die das Aequivalent der Sauerstoffdiffusion weit übertrafen.

Nachdem mehrere Versuche mit sauerstoffgespültem Elektrolyten ausgeführt waren, wurde mit Stickstoff gespült. Als das Spülgas wechselte, wurde der Sauerstoffeffekt an dem bedeckten Blei verfolgt.

Die Versuche sind in der Reihenfolge numeriert, in der sie ausgeführt wurden.

Der Film, besonders nach kurzer Bildungsdauer, war oft kaum sichtbar. Somit handelt es sich im fol-

genden oft um einen blossen Deckschichteffekt, wenn von Deckschicht die Rede ist.

Ergebnisse. Als die bedeckte Bleielektrode in der sauerstoffgespülten Karbonatlösung mit zunehmender Stromstärke kathodisch belastet wurde, stieg das Potential zunächst stark, dann immer schwächer, auf einen fast konstanten Wert (Versuch 1, Fig. 26). Solange die Deckschicht nicht reduziert war, polarisierte sich die Elektrode kaum auf negativere Werte, obwohl die Stromdichte das Aequivalent der Sauerstoffdiffusion oft mehrfach überschritt. Wenn aber der Film reduziert war, schnellte das Potential innerhalb weniger Sekunden auf den Wert der Wasserstoffelektrode. Wurde noch stärker belastet, so bewegte sich das Potential entlang der Tafel'schen Kurve. Ging dann die Stromstärke wieder zurück, so folgte das Potential derselben Kurve in umgekehrter Richtung. Sie machte aber den Potentialsprung nicht mit. Erst als die Stromdichte wieder auf etwa 1 mA/cm² reduziert worden war, machte sich der Einfluss der Sauerstoffreduktion geltend. Das Potential begann auf positivere Werte zu fallen. Die Kurve für abnehmende Belastung zeigte denselben Verlauf wie bei den Versuchen in sauerstoffgespülter Standardazetatlösung. Sie war bloss in der Richtung der Ordinate um 0,2 V gegen negativere Potentiale verschoben. Den gleichen Verlauf wies auch die Kurve bei fallender Belastung in Versuch 2 (Fig. 27) auf.

Da in der Karbonatlösung die Potentiale im allgemeinen um 0,2 V negativer waren als in Standardazetat, wurde hier dementsprechend ein Potential von -0,75 V gegen n-H₂ für die kritische Stromdichte festgelegt. Diese betrug in der Kurve für fallende

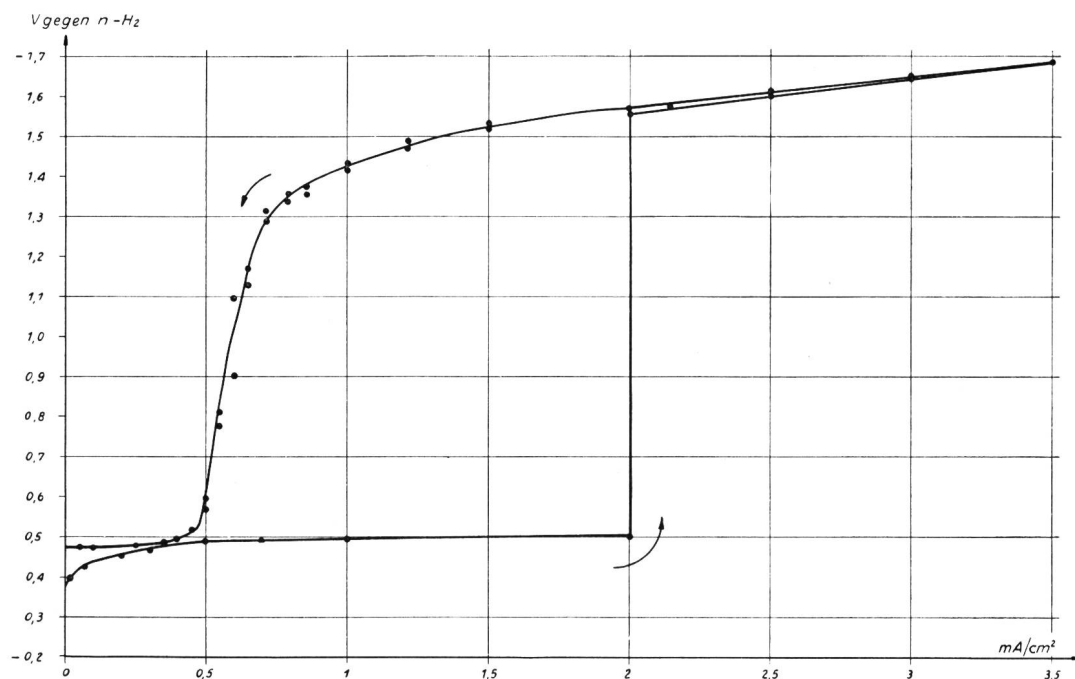


Fig. 26. Kathodische Polarisation von filmbedecktem Pb in n-Na₂CO₃, 25° C, gespült mit O₂ (100 cm³/Min.) bei zunehmender und abnehmender Belastung

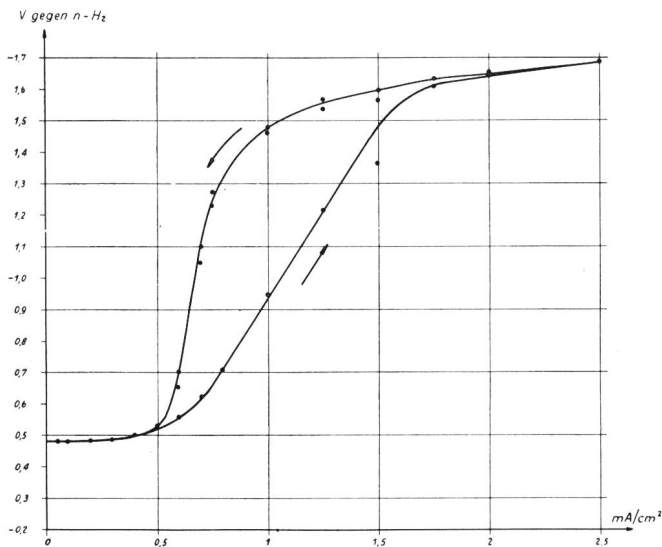


Fig. 27. Kathodische Polarisation von unbedecktem Pb in n-Na₂CO₃, 25° C, gespült mit O₂ (100 cm³/Min.) bei zunehmender und abnehmender Belastung

Belastung 0,54 mA/cm² bei Versuch 1 und 0,61 mA/cm² bei Versuch 2.

In Versuch 2 war die Elektrode unbedeckt, als sie kathodisch polarisiert wurde. Die Kurve für steigende Belastung stieg im Gebiet der kritischen Stromdichte weniger steil als bei den Versuchen mit Standardazetat (Fig. 27). Der Anstieg verlief in einem relativ grossen Potential- und Strombereich linear, wenn Strom und Potential in linearem Maßstab aufgetragen waren.

Den beiden beschriebenen Versuchen 1 und 2 folgten in unregelmässigem Wechsel weitere mit bedeckter und unbedeckter Bleikathode in sauerstoffgespültem Elektrolyten. Darauf wurden einige Versuche im stickstoffgespülten Elektrolyten ausgeführt. Nur zu Beginn des ersten dieser Versuche war die Elektrode mit Film bedeckt. Eine neue Deckschicht bildete sich nicht, wenn der Elektrolyt mit Stickstoff gespült wurde.

In den weiteren Polarisationsversuchen an unbedeckter Elektrode wurde die Belastung nur soweit erhöht, bis das Potential -0,9 bis -1,0 V erreichte. Einige typische Kurven für zunehmende Belastung sind in Figur 28 dargestellt. Bei abnehmender Belastung fiel das Potential in diesen Versuchen (ausgenommen in Versuch 2) entlang den dargestellten Kurven wieder auf den Wert der Ruhepotentiale, die vor der Belastung gemessen worden waren. Wenn die Stromdichte bei -0,75 V als die kritische betrachtet wird, so ergeben sich für die dargestellten Versuche die Werte, die in Tabelle XIII angegeben sind. Die Kurven der drei Versuche (2, 10 und 14 in Fig. 28), die im sauerstoffgespülten Elektrolyten aufgenommen worden waren, besitzen eine auffallend ähnliche Steigung. Im Verlaufe der Versuchsreihe mit stickstoffgespültem Elektrolyten nahm die Steigung zu.

Tabelle XIII. Kathodische Polarisation von unbedecktem Pb bei steigender Belastung, in n-Na₂CO₃, 25° C. Kritische Stromdichte i_k bei -0,75 V gegen n-H₂ und Ruhepotential E vor (und nach) der Belastung

Spülgas	O ₂			N ₂		
Vers. Nr.	2	10	14	20	21	26
i_k mA/cm ²	0,8	0,44	0,40	0,25	0,18	0,10
E V gegen n-H ₂	-0,48	-0,49	-0,49	-0,50	-0,50	-0,50

In den weiteren Versuchen mit filmbedeckter Elektrode wurde nur solange kathodisch belastet, bis das Potential scharf anzusteigen begann. Der Verlauf entsprach im Prinzip immer demjenigen für steigende Belastung in Versuch 1 (Fig. 26). Das Potential begann jedoch von den tieferen Werten aus zu steigen, die sich während der Filmbildung vor den Versuchen eingestellt hatten. Diese Werte betrugen -0,23 bis -0,30, im Mittel von 8 Versuchen -0,26 V gegen n-H₂. Versuch 1 mit dem Ruhepotential von -0,37 V vor der Belastung bildete eine Ausnahme. Bei einer Stromdichte von 0,1 bis 0,6 mA/cm² und einem Potential von etwa -0,50 bis -0,55 V erreichte die Kurve den fast horizontalen Teil. In diesem stieg das Potential bei den meisten Versuchen etwas stärker an als bei Versuch 1, aber höchstens um einige hundertstel Volt. Der scharfe Potentialanstieg trat je nach der Menge der vorhandenen Deckschicht und der Dauer der Belastung auf den einzelnen Stufen bei Stromdichten von 0,5 bis 2,5 mA/cm² ein.

Bevor endgültig von Sauerstoff- auf Stickstoffspülung übergegangen wurde, hatte sich die Bleielektrode mit Film bedeckt (Fig. 30). Die vorhandene Deckschicht wurde in dem stickstoffgespülten Elek-

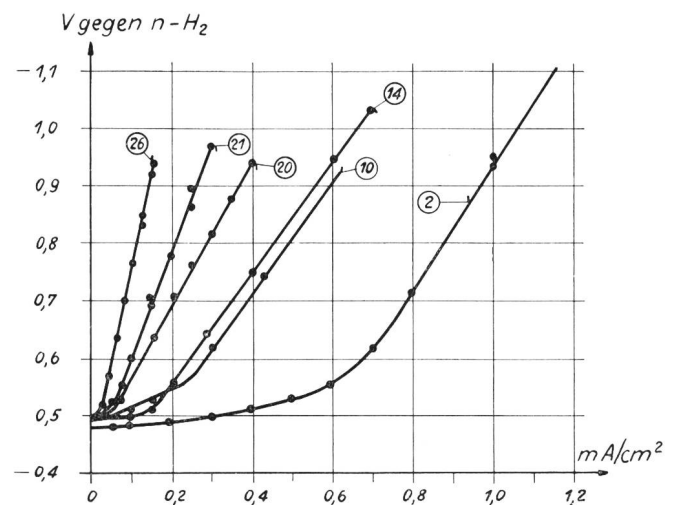


Fig. 28. Kathodische Polarisation von unbedecktem Pb in n-Na₂CO₃, 25° C, bei steigender Belastung. Bei Versuch 2, 10 und 14 gespült mit O₂, bei Versuch 20, 21 und 26 mit N₂ (je 100 cm³/Min.)

trollyten reduziert. Die dabei aufgenommene Polarisationskurve unterschied sich nicht von denjenigen, die in sauerstoffgespültem Elektrolyten gefunden worden waren (vgl. Fig. 26).

Wenn das Potential scharf anzusteigen begann, wurde die Belastung rasch auf Null reduziert. Dabei erreichte das Potential, wie bei Versuch 1 (Fig. 26), Werte im Bereiche von $-0,48$ bis $-0,50$ V gegen $n\text{-H}_2$. Diese entsprechen den Ruhepotentialwerten, die ganz allgemein an der unbedeckten Elektrode in Na_2CO_3 -Lösung auftraten. Aus der Stromstärke und der Dauer der einzelnen Stufen bis zum Beginn des scharfen Potentialanstieges wurden die Elektrizitätsmengen berechnet und summiert. Daraus ergab sich für die einzelnen Versuche die Elektrizitätsmenge, durch welche die Deckschicht reduziert worden war. Sie betrug $0,07$ bis $0,7$, im Mittel aus 9 Versuchen $0,2$ Coulomb je cm^2 geometrischer Bleioberfläche.

Die Filmbildung war stark abhängig von der Vorbehandlung der Elektrode. Nach den drei ersten Versuchen, bei denen die Bleikathode so stark belastet worden war, dass sich an ihr Wasserstoff entwickelte, war die Deckschichtbildung gehemmt. Die Elektrode befand sich während etwa 30 Minuten in dem sauerstoffgespülten Elektrolyten, ohne dass sich ihr Potential veränderte. Die anschliessend aufgenommenen Polarisationskurven verliefen wie die andern, die bei unbedeckten Elektroden gefunden wurden. Aus diesem Grunde wurde bei den weiteren Versuchen nicht mehr so stark belastet, dass sich Wasserstoff entwickeln konnte.

Erst nachdem sich die Elektrode während 14 Stunden unbelastet in dem sauerstoffhaltigen, ruhenden Elektrolyten befunden hatte, zeigte sie wieder eine Tendenz zur Filmbildung. Wenn nun die Elektrode in dem sauerstoffgespülten Elektrolyten unbelastet blieb, begann nach einiger Zeit ihr Potential immer schneller, dann wieder langsamer auf einen tieferen, konstanten Wert abzufallen. Bei einigen weiteren Versuchen verhielt sich das Potential so, wie das Beispiel in Fig. 29 zeigt. In solchen Fällen durchlief das Potential nach einer Filmbildungszeit von 25 bis 45 Minuten einen positivsten Wert von $-0,22$ bis $-0,24$ V gegen $n\text{-H}_2$. Wenn der Elektrolyt mit Stickstoff gespült war, bildete sich keine Deckschicht am Blei.

Die Deckschicht muss dadurch entstanden sein, dass die Bleielektrode durch die Wirkung des Sauerstoffes korrodiert wurde. Wie bei den Versuchen mit dem Korrosionselement, kann die Korrosion als äquivalente Stromdichte angegeben und mit «Lokal-*i*» bezeichnet werden. Diese Stromdichte wird hier erhalten, wenn man die Anzahl Coulomb je cm^2 , die die Reduktion der Deckschicht erforderte, durch die Filmbildungsdauer dividiert. Für die Filmbildung in sauerstoffgespültem bzw. ruhendem Elektrolyten wurden Werte von $0,005$ bis $0,02$ bzw. $0,002$ bis $0,003$ mA/cm^2 gefunden.

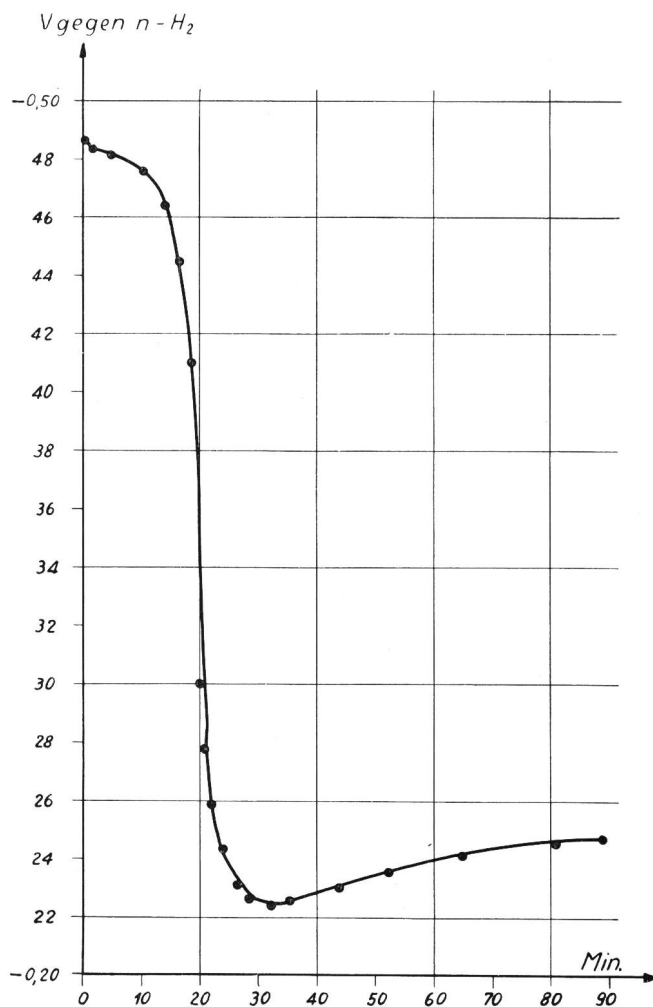


Fig. 29. Zeitlicher Potentialverlauf bei der Filmbildung an unbelastetem Pb in $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 25°C , bei O_2 -Spülung ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$). Beim Zeitpunkt 0 war eben der kathodische Belastungsstrom des vorangegangenen Versuches ausgeschaltet worden

Die Potential-Zeit-Kurve in Figur 30 beginnt mit dem Augenblick, da die Belastung des letzten Versuches in sauerstoffgespültem Elektrolyten beendet war, während weiterhin mit Sauerstoff gespült wurde. Die Kurve zeigt am Anfang den für die Filmbildung typischen Verlauf, das heisst den raschen Abfall auf positivere Werte. Ein Potentialanstieg von $0,03$ V zeigte sich bereits, als von der 81. bis zur 100. Minute die Sauerstoffspülung eingestellt war. Wurde nun abwechselnd mit Stickstoff bzw. Sauerstoff gespült, so trat ein Sauerstoffeffekt von etwa $0,13$ V auf. Im Gegensatz dazu betrug der Sauerstoffeffekt an der unbedeckten Elektrode im gleichen Na_2CO_3 -Elektrolyten nur $0,01$ bis $0,02$ V, was aus *Tabelle XIII* ersichtlich ist.

Besprechung. Wegen der geringen Löslichkeit von Blei in dem Natriumkarbonat-Elektrolyten war hier das Ruhepotential der unbedeckten Bleielektrode beträchtlich negativer als in Kaliumchlorid- und Standardazetatlösung. Infolge des hohen pH-Wertes lagen auch die Potentiale bei der Wasserstoffentwicklung höher als in Standardazetat.

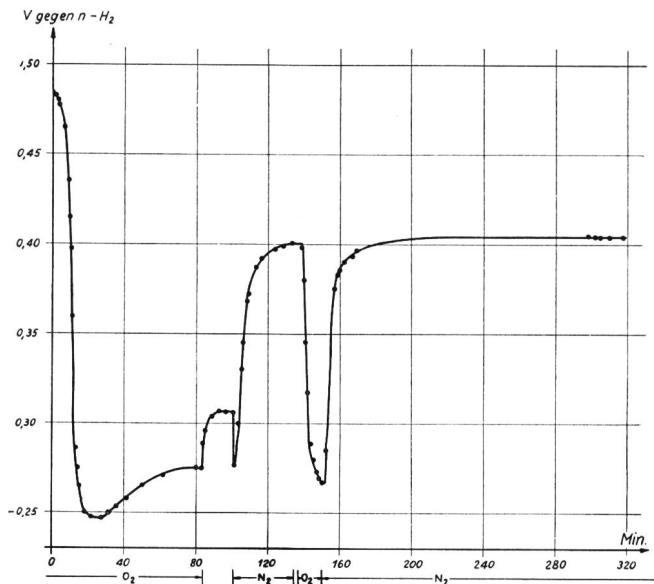


Fig. 30. Zeitlicher Verlauf des Potentials an Pb in $n\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 25°C , beim Übergang von O_2 auf N_2 -Spülung («Sauerstoffeffekt» an bedecktem Pb), mit zwei kurzen Unterbrüchen in der Gasspülung ($100\text{ cm}^3/\text{Min.}$). Die Kurve beginnt mit der Filmbildung unmittelbar nach Schluss der kathodischen Belastung des vorangegangenen Versuches

Die Polarisationskurven der unbedeckten Elektrode zeigten den typischen Verlauf der (kathodischen) «Diffusionskontrolle». Ihr Verlauf wich ein wenig von demjenigen in Standardazetat ab. Deshalb können die kritischen Stromdichten nicht ohne weiteres mit denjenigen in Standardazetat verglichen werden. Wenn mit Sauerstoff gespült wurde, stimmten die kritischen Stromdichten in Na_2CO_3 - und Standardazetatlösung immerhin einigermaßen überein. In der Karbonatlösung war der Sauerstoff nicht so peinlich durch Stickstoff ausgetrieben wie in Standardazetat. Deshalb waren die kritischen Stromdichten in Karbonat bedeutend höher als in Standardazetat, wenn mit Stickstoff (techn.) gespült wurde.

Die schlechte Reproduzierbarkeit des Polarisationsverlaufes in Karbonat rührt wohl z. T. daher, dass die Elektrode vor den einzelnen Polarisationsversuchen nicht immer genau gleich behandelt worden war. Die Vorgeschichte der Elektrode hatte auf die meisten Ergebnisse einen grossen Einfluss. Die Filmbildung war anscheinend stark gehemmt, wenn die Elektrode vorher so hoch belastet worden war, dass sich Wasserstoff entwickelte. Die ungehemmte Filmbildung in der sauerstoffhaltigen Karbonatlösung entsprach einer Lokalstromkorrosion in der Grössenordnung von $0,001$ bis $0,01\text{ mA/cm}^2$. Diese stimmt überein mit derjenigen, die im Korrosionselement an der unbelasteten Elektrode in lufthaltiger Chloridlösung gefunden wurde. In der gasgespülten Karbonatlösung war die Lokalstromkorrosion grösser als in der ruhenden. In der Chloridlösung wurde der analoge Effekt nicht eindeutig festgestellt.

Das relativ positive Potential der filmbedeckten Elektrode lässt sich als Korrosionspotential [10]

erklären. Anscheinend waren die Lokalanoden polarisiert. Als mit Stickstoff anstatt mit Sauerstoff gespült wurde, ging die Lokalelementtätigkeit und damit auch die Polarisierung zurück. Dies würde den grossen Sauerstoffeffekt an der filmbedeckten Elektrode verständlich machen. Vermutlich wurden dann die Lokalanoden durch die kathodische Belastung depolarisiert, so dass sich das Potential der unbedeckten Elektrode einstellte, auch wenn noch Deckschicht vorhanden war. Bemerkenswert ist, dass während der Reduktion der Deckschicht das Potential auch dann nicht auf wesentlich negativere Werte stieg, wenn sehr stark kathodisch belastet wurde. Es könnte angenommen werden, dass sich die Deckschicht löste und dass dann die Ionen entladen wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit war jedoch so gross, dass bei diesem Reaktionsverlauf eine starke kathodische Polarisierung erwartet würde. Deshalb wird vermutet, dass ein direkter Elektronenübergang von der Bleioberfläche in die angrenzende Oberfläche der Deckschicht stattfand. Demnach wäre die Deckschicht direkt und nicht über die Zwischenstufe der Ionenlösung reduziert worden.

Gleichzeitig mit der Deckschicht hätte auch Sauerstoff reduziert werden können. Die dafür verwendete Elektrizitätsmenge hätte zuviel Deckschicht vorgetauscht. Dieser Fehlermöglichkeit wurde dadurch begegnet, dass die Deckschicht in kurzer Zeit bei hoher Stromdichte reduziert wurde. Die Reduktion der Deckschicht verlangte im Mittel eine Elektrizitätsmenge von $0,2\text{ Coulomb je cm}^2$, die einem kompakten Bleikarbonatfilm von $4 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ Dicke äquivalent ist.

Gesamtbetrachtung der Polarisationsversuche

Die Versuche im Korrosionselement haben gezeigt, dass die Lokalstromkorrosion an Blei in lufthaltiger Standardazetatlösung etwas kleiner war als das Äquivalent der erwarteten Sauerstoffdiffusion. Die kritischen Stromdichten der Polarisationsversuche in luft- bzw. sauerstoffhaltigem Elektrolyten entsprachen jedoch der Sauerstoffdiffusion, die unter den gegebenen Bedingungen an der Bleikathode anzunehmen war [8]. Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass bei der kritischen Stromdichte aller Sauerstoff, der an die Elektrode gelangt, sogleich durch den kathodischen Belastungsstrom reduziert wird. Somit ist bei der kritischen Stromdichte eine Korrosion durch die Wirkung des Sauerstoffes nicht mehr möglich. Die kritische Stromdichte entspricht folglich der Belastung, die für den kathodischen Schutz des Bleis erforderlich ist. Sie ist weitgehend proportional dem Sauerstoffgehalt im Elektrolyten und steigt mit zunehmender Bewegung des Elektrolyten. Deshalb kann sie in weiten Grenzen schwanken.

Um das Blei kathodisch zu schützen, muss man es also so stark belasten, dass das Potential steil gegen negativere Werte zu steigen beginnt. Bei den ausgeführten Versuchen in Standardazetatlösung wurde

eine Potentialgrenze von $-0,55$ V gegen $n\text{-H}_2$ für die kritische Stromdichte festgesetzt, bei den Versuchen in Karbonatlösung eine solche von $-0,75$ V gegen $n\text{-H}_2$. Eine allgemeine Grenze kann nicht festgelegt werden, weil die Lage der Potentiale stark von den Eigenschaften des Elektrolyten abhängt. Immerhin kann angenommen werden, dass das Blei bei $-0,8$ V gegen $n\text{-H}_2$ in den meisten Fällen vollständig geschützt sei. Die Potentiallage könnte sich jedoch mit der Zeit verschieben. Deshalb sollte der Belastungsstrom ausgeschaltet und wieder bis zur kritischen Stromdichte gesteigert werden, wenn der kathodische Schutz überprüft wird. Wenn eine Deckschicht auf dem Blei vorhanden ist, so kann ein Polarisationsverlauf auftreten, wie er bei den Versuchen in Karbonatlösung gefunden wurde. In diesem Falle muss die Deckschicht kathodisch reduziert werden, bevor sich die kritische Stromdichte bestimmen lässt.

Die Versuche bei wechselndem Sauerstoffgehalt veranschaulichen, dass das Potential bei kathodischem Schutz genau verfolgt werden muss. Wenn aus irgend einem Grunde die Sauerstoffzufuhr an die Elektrode wächst, so ist die ursprünglich festgestellte kritische Stromdichte nicht mehr ausreichend für den vollständigen Schutz. Aktive Anoden unedlen Metalles haben den Vorteil, dass sie an ihrem Potential festhalten. Sie liefern somit automatisch den nötigen Strom, solange der Spannungsabfall im Elektrolyten, das heisst im Boden zwischen der Anode und dem Kabel, nicht zu gross wird. Wenn das Potential des kathodisch belasteten Bleikabelmantels gemessen wird, muss der Spannungsabfall beachtet werden. Wird er zum Teil mitgemessen, so erscheint das Potential zu negativ. Dadurch kann ein vollständiger Schutz vorgetauscht werden, der nicht vorhanden ist.

Wenn das Blei stark bedeckt ist, kann es anscheinend unter anodischer Kontrolle schwach korrodieren. Durch die kathodische Belastung wird jedoch die Deckschicht reduziert. Dann ist wieder die Sauerstoffzufuhr massgebend für die Vorgänge an der Elektrode. Es herrscht wieder kathodische Kontrolle. Deshalb ist der erforderliche Schutzstrom weitgehend unabhängig von den Eigenschaften des Elektrolyten, ausgenommen vom Sauerstoffgehalt und dem Bewegungszustand.

Die filmbedeckte Elektrode hatte in der sauerstoffgespülten Natriumkarbonatlösung ein Potential, welches um $0,2$ V weniger negativ war als dasjenige der unbedeckten Elektrode. Somit ist ein Korrosionselement zwischen bedecktem und unbedecktem Blei denkbar.

Das Potential der filmbedeckten Bleielektrode wurde um etwa $0,13$ V negativer, wenn mit Stickstoff anstatt mit Sauerstoff gespült wurde. Deshalb könnte an bedecktem Blei ein Belüftungselement auftreten.

An der unbedeckten Elektrode war der Potentialunterschied bei Sauerstoff- bzw. Stickstoffspülung (Sauerstoffeffekt) nur gering, besonders in der Natri-

umkarbonatlösung. Dort betrug er meistens nur $0,01$ V, in der Standardazetatlösung im Mittel $0,06$ V. In der sauerstoffgespülten Standardazetatlösung war das Potential verhältnismässig positiv, weil die Bleielektrode stark korrodiert wurde. Deshalb war der Elektrolyt unmittelbar an der Elektrodenoberfläche etwas bleihaltig. Es ist immerhin bemerkenswert, dass in der stickstoffgespülten Standardazetatlösung, in der keine Korrosion stattgefunden haben kann, das Potential nur $0,06$ V negativer war als in der sauerstoffgespülten Lösung.

Nach Angaben der Literatur [104] wird Blei bei Potentialen, die negativer als $-0,2$ V gegen $n\text{-H}_2$ sind, nicht wesentlich korrodiert. In der sauerstoffhaltigen, komplexbildenden Standardazetatlösung der beschriebenen Versuche wurde das Blei dagegen auch noch bei $-0,3$ V stark korrodiert. Dies zeigt wieder, dass man aus der Lage der Ruhepotentiale im allgemeinen nicht auf die Korrosionsgeschwindigkeit schliessen darf.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Es wurden Versuche angestellt mit dem Korrosionselement Blei/Platin und mit einer Polarisationszelle. Dabei wurden folgende Ergebnisse gewonnen:

In sauerstoffhaltiger Chlorid- bzw. Karbonatlösung überzieht sich Blei langsam mit einer Deckschicht aus Korrosionsprodukt. Dabei wird das Potential positiver.

Die Deckschicht hemmt die Korrosion. Diese Schutzwirkung wird zerstört durch den Strom im Korrosionselement.

Der Strom im Korrosionselement wird nicht beeinflusst durch eine Schutzschicht am Blei.

Die Lokalstromkorrosion an unbedecktem Blei entspricht nahezu der Sauerstoffdiffusion an die Bleielektrode. Der Strom im Korrosionselement ist aber meistens beträchtlich kleiner als das Äquivalent der erwarteten Sauerstoffdiffusion an die Platinelektrode.

Aus diesen Gründen liefert der Strom im Korrosionselement keine zuverlässige Prognose für die Korrosion.

Eine Bleielektrode wird stark korrodiert, wenn sie mit einer viel grösseren Platinelektrode verbunden ist. Eine bedeutende anodische Polarisation tritt nur auf, wenn das Blei besonders stark bedeckt ist.

In bleifreier, sauerstoffhaltiger Standardazetatlösung wird das Blei bei $-0,3$ V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode heftig korrodiert.

Wird die unbedeckte Bleielektrode in sauerstoffhaltigem Elektrolyten zunehmend kathodisch belastet, so bleibt ihr Potential vorerst fast konstant. Sie beginnt sich erst stark auf negativere Werte zu polarisieren, wenn die kritische Stromdichte erreicht ist.

Die kritische Stromdichte ist der zu erwartenden Sauerstoffdiffusion an die Elektrode äquivalent. Sie entspricht der Stromdichte, die nötig ist für den kathodischen Schutz.

Wird in einer Karbonatlösung die bedeckte Elektrode zunehmend kathodisch belastet, so steigt das Potential auf den negativeren Wert der unbedeckten Elektrode. Auf diesem Wert verbleibt das Potential, wenn noch stärker belastet wird. Erst wenn die Deckschicht reduziert ist, schnellt das Potential in die Höhe. Aus dem Reduktionsstrom wurde näherungsweise die Menge der gebildeten Deckschicht bestimmt.

Da bei der kathodischen Belastung die Deckschichten reduziert werden, beeinflussen sie den kathodischen Schutz nicht. Demnach entspricht der nötige Strom für den kathodischen Schutz immer der Sauerstoffdiffusion an die Bleioberfläche.

Anmerkung: Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1950 bis 1952 auf Anregung von Dr. H. Künzler in den Laboratorien der Forschungs- und Versuchsanstalt PTT ausgeführt. Sie wurde als Promotionsarbeit an der Eidg. Technischen Hochschule (Prof. G. Trümpler) eingereicht.

Bibliographie

- [1] F. Sandmeier, Techn. Mitt." PTT **22** (1944), 187, 231 und **23** (1945), 203 und 256.
- [2] O. Haehnel, Korrosion und Metallsch. **18** (1942), 297.
- [3] G. R. Hill, Corrosion **8** (1952), 189.
- [4] K. Wickert, Korrosion und Metallsch. **20** (1944), 85.
- [5] E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochemie **44** (1938), 792, 856.
- [6] K. Gut, Dissertation ETH, Zürich 1951.
- [7] J. N. Agar, Discussions Faraday Soc. **1** (1947), 26.
- [8] K. E. Günthardt, Dissertation ETH, Zürich 1951.
- [9] L. W. Haase, Werkstoffe und Korrosion **3** (1952), 198.
- [10] O. Gatty und E. C. R. Spooner, Electrode Potential Behavior of Corroding Metals in Aqueous Solutions. Oxford 1938.
- [11] F. Tödt, Messung und Verhütung der Metallkorrosion. Berlin 1941.
- [12] F. Tödt, Z. phys. Chem. **A 148** (1930), 434.
- [13] F. Tödt, Werkstoffe und Korrosion **1** (1950), 49.
- [14] T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc. **A 142** (1933), 628.
- [15] N. D. Tomaschov, Comt. rend. acad. sci. URSS **52** (1946), 601.
- [16] U. R. Evans, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Berlin 1939.
- [17] W. W. Kittelberger und A. C. Elm, Corrosion **5** (1949), 101.
- [18] P. Delahay, J. Electrochem. Soc. **97** (1950), 198.
- [19] O. Bauer, O. Kröhnke und G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Leipzig 1936.
- [20] W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Berlin 1934.
- [21] H. H. Uhlig, Corrosion Handbook. New York 1948.
- [22] N. D. Tomaschov, Trudy Vtoroi Konferentsii Korrozii Metallov **2** (1943), 11.
- [23] J. Oknin, J. Applied Chem. (USSR) **18** (1945), 494.
- [24] A. J. Schultin, J. phys. chem. (USSR) **15** (1941), 359.
- [25] O. Erbacher, Z. Elektrochemie **53** (1949), 54.
- [26] W. Jaenicke, Z. phys. Chem. **A 191** (1943), 350.
- [27] H. L. Lichte und R. E. Paul, Trans. Am. Electrochem. Soc. **64** (1933), 155.
- [28] M. J. Pourbaix, Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Paris 1945.
- [29] W. J. Müller, Z. Elektrochemie **36** (1930), 365.
- [30] G. Falk und E. Lange, Z. Elektrochemie **54** (1950), 132.
- [31] W. J. Müller, Z. Elektrochemie **42** (1936), 830.
- [32] W. Machu, Korrosion und Metallsch. **20** (1944), 6.
- [33] G. Falk, M. Krieg und E. Lange, Z. Elektrochemie **55** (1951), 396.
- [34] L. C. Bannister und U. R. Evans, J. Chem. Soc. **1930**, 1361.
- [35] U. R. Evans, L. C. Bannister und S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. **A 131** (1931), 355.
- [36] J. A. Denison, J. Research Natl. Bur. Stand., **17** (1936), 363.
- [37] O. Bauer und O. Vogel, Mitt." Materialprüfungsamt **36** (1918), 114.
- [38] W. G. Whitman und R. P. Russel, Ind. eng. Chem. **16** (1924), 276.
- [39] G. W. Akimov, S. A. Wruzewitsch und H. B. Clark, Korrosion und Metallsch. **11** (1935), 145.
- [40] F. Tödt, Werkstoffe und Korrosion **1** (1950), 244.
- [41] R. M. Burns, Bell Syst. Techn. J. **15** (1936), 20.
- [42] R. H. Brown, G. C. English und R. D. Williams, Corrosion **6** (1950), 186.
- [43] H. A. Robinson und R. L. Featherly, Corrosion **3** (1947), 349.
- [44] S. Glasstone, J. Chem. Soc. **125** (1924), 2414.
- [45] G. Schikorr, Die Zersetzungserscheinungen der Metalle. Leipzig 1943.
- [46] W. Hofmann, Blei und Bleilegierungen. Berlin 1941.
- [47] A. Schmied, P. Vögele und W. Winkelmann, Helv. Chim. Acta **15** (1932), 1393.
- [48] R. Piontelli und G. Poli, Gazz. chim. Ital. **78** (1948), 717.
- [49] J. A. Denison, Trans. Electrochem. Soc. **81** (1942), 435.
- [50] R. M. Burns, Bell Syst. Techn. J. **15** (1936), 603.
- [51] G. Schikorr, Korrosion und Metallsch. **16** (1940), 181.
- [52] N. J. Friend und J. S. Tidmus, J. Inst. Met. **31** (1924), 183.
- [53] V. J. Albano, Corrosion **3** (1947), 488.
- [54] V. D. Yakhoutov, J. applied Chem. (USSR) **19** (1946), 761.
- [55] G. Miles, J. Soc. Chem. Ind. **67** (1948), 10.
- [56] J. A. Denison, Am. Gas Assoc., Proc. **30** (1948), 517.
- [57] E. Foretay, Bullet. Schweiz. Elektrotechn. Verein **14** (1950), 433.
- [58] K. H. Logan und M. Romanoff, J. Research Natl. Bur. Standards **33** (1944), 145.
- [59] J. A. Denison und M. Romanoff, J. Research Natl. Bur. Standards **44** (1950), 259.
- [60] H. Künzler, Techn. Mitt." PTT **24** (1946), 249.
- [61] W. Beck, Schweizer Archiv **6** (1937), 201.
- [62] C. H. Thompson, Corrosion **5** (1949), 151.
- [63] S. Reiner, Z. Metallkunde **29** (1937), 353 und **30** (1938), 277.
- [64] O. Scarpa, Ricerca sci. e ricostruz. **17** (1947), 1628.
- [65] K. Wickert und H. Wiehr, Werkstoffe und Korrosion **3** (1952), 130.
- [66] R. H. Brown und R. B. Mears, Trans. Electrochem. Soc. **74** (1938), 495.
- [67] H. Nitschmann, Schweizer Archiv **2** (1936), 97.
- [68] G. V. Akimov und G. J. Golubev, J. Phys. chem. (USSR) **20** (1946), 303.
- [69] E. Herzog, Korrosion und Metallsch. **8** (1932), 288.
- [70] F. Tödt, Archiv Metallkunde **1** (1947), 288.
- [71] F. Tödt, Z. Elektrochemie **34** (1928), 586.
- [72] F. Tödt, S. Kahan und W. Schwarz, Z. Elektrochemie **56** (1952), 19.
- [73] F. Tödt, Z. Elektrochemie **34** (1928), 853.
- [74] U. R. Evans und R. B. Mears, Proc. Roy. Soc. **146 A** (1934), 153.
- [75] H. Grubitsch, E. Voutilainen und H. Väyrynen, Werkstoffe und Korrosion **1** (1950), 477.
- [76] H. Grubitsch und F. Tödt, Werkstoffe und Korrosion **2** (1951), 415.
- [77] F. Tödt, Z. Elektrochemie **56** (1952), 165.
- [78] G. Falk und E. Lange, Z. Elektrochemie **54** (1950), 132.
- [79] E. Mattson, Svensk. kem. Tidskr. **62** (1950), 83.
- [80] R. Piontelli, G. Bianchi und R. Aletti, Z. Elektrochemie **56** (1952), 86.
- [81] E. Liebreich, Z. phys. Chem. **155** (1931), 123.
- [82] G. Schikorr, Z. phys. Chem. **160** (1932), 205.
- [83] F. Weigert, Z. phys. Chem. **60** (1907), 513.
- [84] T. P. May und H. A. Humble, Corrosion **8** (1952), 50.
- [85] A. Hickling und F. W. Salt, Trans. Faraday Soc. **37** (1941), 319.
- [86] A. D. Garrison und J. F. Lilly, Trans. Electrochem. Soc. **65** (1934), 275.

- [87] *M. Straumanis*, Korrosion und Metallsch. **12** (1936), 148.
 [88] *B. Boonstra*, Korrosion und Metallsch. **19** (1943), 146.
 [89] *J. D. Nefedova* und *A. J. Krasil'schchikov*, J. phys. chem. (USSR) **21** (1947), 855.
 [90] *G. Masing* und *G. Laue*, Z. phys. Chem. **178** (1937), 7.
 [91] *R. Piontelli* und *G. Poli*, Atti reale accad. Italia, Mem. classe sci. fis., mat. e nat. **13** (1942), 903.
 [92] *R. H. Brown* und *R. B. Mears*, Trans. Electrochem. Soc. **81** (1942), 455.
 [93] *U. R. Evans* und *L. C. Bannister*, Proc. Roy. Soc. A **125** (1929), 370.
 [94] *F. P. Bowden* und *E. K. Rideal*, Proc. Roy. Soc. A **120** (1928), 59.
 [95] *J. A. V. Butler* und *G. Armstrong*, Proc. Roy. Soc. A **137** (1932), 604.
 [96] *A. J. Krasil'schchikov*, J. Phys. Chem. (USSR) **18** (1944), 537.
 [97] *M. T. Simnad* und *U. R. Evans*, Trans. Faraday Soc. **46** (1950), 175.
 [98] *K. Wickert* und *H. Wiehr*, Werkstoffe und Korrosion **2** (1951), 165.
 [99] *G. R. Kehn* und *E. J. Wilhelm*, Corrosion **7** (1951), 156.
 [100] *F. A. Rohrmann*, World Oil **131** (1950), 179.
 [101] *R. B. Mears* und *R. H. Brown*, Trans. Electrochem. Soc. **74** (1938), 519.
 [102] *R. B. Mears*, Gas **23**, Nr. 12 (1947), 42.
 [103] *R. B. Mears*, Métaux et corrosion **23** (1948), 50.
 [104] *H. Schmied*, Oesterr. Z. Telegr., Teleph., Funk- und Fernsehtechn. **4** (1950), 109.
 [105] *R. B. Mears* und *R. H. Brown*, Gas **20**, Nr. 12 (1944), 35.
 [106] *P. Ewing*, Corrosion **7** (1951), 410.
 [107] *W. G. Radley* und *C. E. Richards*, J. Inst. Electr. Engrs. **85** (1939), 685.
 [108] *H. Halperin*, Trans. Electrochem. Soc. **87** (1945), 14.
 [109] *A. G. Andrews*, Corrosion **4** (1948), 93.
 [110] *L. F. Greve*, Corrosion **4** (1948), 529.
 [111] *T. J. Maitland*, Corrosion **6** (1950), 1.
 [112] *E. B. Jennings*, Proc. Natl. Assoc. Corrosion Engrs. **1** (1944), 264.
 [113] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Z. angew. Chemie **52** (1939), 637.
 [114] *W. Kordatzki*, Taschenbuch der praktischen pH-Messung. München 1949.
 [115] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1949.
 [116] *P. Debye* und *E. Hückel*, Phys. Zeitschr. **24** (1923), 185, 305, 637.

Verschiedenes - Divers - Notizie varie

Internationale Dokumentation

Vom 10.—15. Juni 1953 tagte in Wien der Internationale Verband für Dokumentation (FID = Fédération internationale de documentation). Er folgte einer Einladung der im Jahre 1951 gegründeten Österreichischen Gesellschaft für Dokumentation und Bibliographie, deren Präsident, Prof. Dr. Kirste, die Teilnehmer bei der Eröffnung der Tagung im Niederösterreichischen Landhaus willkommen hiess. Vertreter 15 europäischer und aussereuropäischer Länder, darunter der Vereinigten Staaten von Amerika und Japan, sowie der UNESCO und anderer internationaler Körperschaften bezeugten ihr Interesse an den Problemen der Dokumentation. Diese liegen heute derart, dass sie nicht mehr bloss auf nationaler Basis gelöst werden können. Eine fruchtbringende Zusammenarbeit bedingt Angleichung und Verständigung auf weiter Ebene. Die Arbeitstagungen der FID tragen wesentlich dazu bei.

Unmittelbar vor der Tagung der FID fanden sich die Delegierten des Internationalen Verbandes der Bibliothekarvereinigungen (IFLA = International Federation of Librarian Associations) zusammen, um Referate über die Entwicklung der Volks- und Krankenhausbibliotheken, die Erleichterung des internationalen Leihverkehrs, den Austausch von Dissertationen, die Rolle der Parlamentsbibliotheken sowie über Probleme der National- und Universitätsbibliotheken anzuhören. Ein gemeinsames Komitee aus Mitgliedern der FID und der IFLA wurde bezeichnet, dessen Aufgabe es sein wird, im Jahre 1955 einen in Westeuropa durchzuführenden Kongress der beiden Organisationen vorzubereiten. Der jugoslawischen Einladung, die Arbeitstagung beider Organisationen 1954 in Jugoslawien abzuhalten, wurde zugestimmt.

Die Tagung der FID umfasste Sitzungen des Vorstandes sowie Beratungen verschiedener Arbeitsausschüsse. Der Vorstand beriet in letzter Lesung die neuen Statuten, die sofort in Kraft traten. Sie sind nach dem Vorbild derjenigen der Schweizerischen Vereinigung für Dokumentation (SVD) aufgebaut und den heutigen internationalen Bedürfnissen angepasst. Eine straffere Organisation der FID wird die Statutenrevision lohnen.

Der Bericht des Generalsekretärs für das Jahr 1952/1953 wurde genehmigt. Es geht u. a. daraus hervor, dass die FID heute in 31 Ländern der Erde Fuss gefasst hat und dass sie 20 nationale und 11 korrespondierende Mitglieder zählt. Die UNESCO unterstützt die Bestrebungen in der Weise, dass sie für gewisse Arbeiten finanzielle Mittel zur Verfügung stellt. So war zum

Beispiel die Bearbeitung und Herausgabe der ersten zwei Bände des «Index Bibliographicus» nur mit finanzieller Unterstützung der UNESCO möglich; ein dritter Band ist in Arbeit.

Die FID gibt zwei regelmässig erscheinende Veröffentlichungen heraus, die «Revue de la Documentation» und die «FID-Information»; in Bearbeitung ist ein «Manuel de reproduction et de sélection documentaire».

Um das Tätigkeitsgebiet der Bibliothekare und der Dokumentalisten gegenseitig wirksam abzugrenzen, erhielt die deutsche Delegation als Antragstellerin den Auftrag, den Begriff «Dokumentation» zu definieren, was auch für die nationalen Vereinigungen von Interesse ist. Wo sich die Probleme überschneiden, sollen gemeinsame Lösungen in Aussicht genommen werden. So wird zum Beispiel demnächst in der Schweiz der «Führer durch die schweizerische Dokumentation» in bedeutend erweiterter Auflage herausgegeben, der in Zusammenarbeit der Dokumentationsstellen und der Bibliotheken entstanden ist.

Eine gemischte Kommission befasste sich mit der Ausbildung von Dokumentalisten, Bibliothekaren, Archivaren und Museumsleitern. Die Anregung der schweizerischen Vertreter, unmittelbar vor der Arbeitstagung in Jugoslawien, das heisst im September 1954, in der Schweiz einen internationalen Seminarkurs für die Leiter von Ausbildungskursen in der Dokumentation durchzuführen, fand gute Aufnahme. Die Schweizerische Vereinigung für Dokumentation wird den Kurs organisieren.

Eine weitere Kommission befasste sich mit dem heute aktuellen Problem der technischen Hilfsmittel in der Dokumentation. Im Vordergrund stand die Randlochkarte. Diese lässt sich mit einfachen Hilfseinrichtungen, die verhältnismässig wenig kosten, rationell sortieren. Sobald das System genügend ausgebaut ist, wozu namentlich die internationale Normung des Formates und der Lochreihen gehört, wird es sich schon für mittlere Betriebe lohnen. Auch die Verschlüsselung wird die internationale Zusammenarbeit nötig machen; wichtig wird hier die Möglichkeit sein, die internationale Dezimalklassifikation anwenden zu können, was nach dem Ergebnis der bisherigen Aussprache durchaus möglich erscheint. Durch die UNESCO ist ein «Advisory Committee for Documentation in the Natural Sciences» gegründet worden. Es wurde beschlossen, gemeinsam mit diesem Komitee zu arbeiten.

Die Zusammenarbeit der Dokumentationsstellen, deren Förderung auf internationaler Basis zu den Aufgaben der FID gehört, konnte wesentlich vorwärtsgebracht werden. Alle der FID