

Elektrochemische Polarisation der Metallelektroden.

II. Polarisation der Zinkelektrode

Von W. A. Rojter, E. S. Polujan und W. A. Jusa

In unserer vorherigen Arbeit¹ haben wir auf Grund der oszillographischen Untersuchung der Eisenelektrode geschlossen, dass der Mechanismus der Polarisation von Metallen demjenigen für die Wasserstoffelektrode analog ist und dass sich der scheinbare Unterschied durch die Unvollkommenheit der angewandten Messmethodik erklären lässt, die die Veränderungen der Elektrodenoberfläche bei der Polarisation nicht berücksichtigt.

Es erschien uns von Interesse, diese Schlüsse an einem solchen Metall nachzuprüfen, das die Anomalien im elektrochemischen Verhalten, die im Falle des Eisens beobachtet werden, nicht zeigt.

Als Untersuchungsobjekt wurde Zink in konzentrierter ZnSO_4 -Lösung verwendet, da dieses Metall die chemische Polarisation und gleichzeitig den beständigen Wert des Gleichgewichtspotentials im Ruhezustande zeigt.

Apparatur, Methodik und Untersuchungsobjekte

Als Untersuchungsselektrode diente die Spaltebene des Zn-Einkristalls. Die Einkristalle wurden nach der kombinierten Methode von Tammann und Bridgeman (vgl. z. B. Straumanis²) in Ampullen von 6 mm Durchmesser mit einer Kapillare $d=1$ mm hergestellt. Das für die Herstellung der Einkristalle verwendete chemisch reine Zink wurde vorläufig vierfach der fraktionierten Destillation im hohen Vakuum (10^{-4} mm) unterworfen. Das Zerspäl-

¹ Rojter, Jusa u. Polujan, Acta Physicochemica URSS, **10**, 389 (1939).

² M. Straumanis, Z. physik. Chem., **147**, 161 (1930).

ten des Einkristalls wurde nach Abkühlung bis zur Temperatur des flüssigen Sauerstoffs durchgeführt. Die Seitenoberfläche der Elektrode wurde mit Paraffin bedeckt. Das so hergestellte Zink löst sich

sogar in genügend konzentrierten Säurelösungen nicht merklich, was erlaubt, es in angesäuerten Lösungen zu untersuchen.

Die Anordnung der elektrolytischen Zelle ist in Fig. 1 dargestellt.

Die Messungen wurden gewöhnlich in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoffstrom diente auch zum Umrühren der Lösung. Die polarisierende Elektrode bestand aus demselben Zink; als Vergleichselektrode diente eine Elektrode aus amalgamiertem Zink (Kahlbaum). Als Elektrolyt wurde eine 0.5 N ZnSO_4 -umkristallisiert) verwendet, die

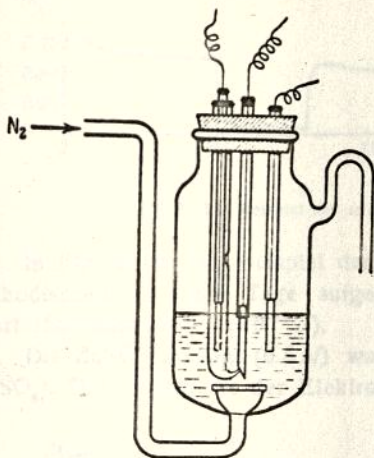


Fig. 1.

Lösung (chemisch rein, zweifach üblich schwach angesäuert wurde.

Die Messungen wurden mit der in obenerwähnter Arbeit beschriebenen oszillographischen Anordnung durchgeführt. Die Methodik war dieselbe.

Ergebnisse der Experimente

An dem Zn-Einkristall wurden mehr als 50 Einschaltungs- und Ausschaltungsoszillogramme der kathodischen und anodischen Polarisation unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen.

Es ist vor allem zu bemerken, dass die Erscheinung der „Überpolarisation“ die Form der Einschaltungsoszillogramme stark beeinflusst, was sowohl an der frischen Spaltebene des Kristalls, als auch an der Oberfläche, die sich genügend lang in der Lösung befand und vorher der Polarisation unterworfen wurde, beobachtet

wird. Dieser Einfluss nimmt mit Steigerung der Stromstärke zu und ist in dem gleichen Masse für das anodische, als auch für das kathodische Bereich kennzeichnend.

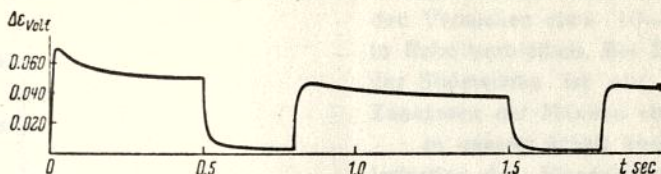


Fig. 2. Ein Beispiel des anodischen Oszillogramms.

In Fig. 2 ist ein Beispiel der anodischen und in Fig. 3 der kathodischen, an einem Tage aufgenommenen Oszillogramme angeführt (Stromstärke: $I = 10^{-4}$ A).

Die ZnSO_4 -Lösung (0.5 N) war schwach angesäuert. (0.005 N H_2SO_4). Die Oberfläche der Elektrode war vorher in Arbeit.

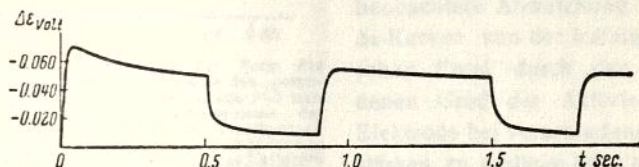


Fig. 3. Ein Beispiel des kathodischen Oszillogramms.

Die ΔE -Werte wurden gegen das Potential der amalgamierten Zn-Elektrode in gegebener Lösung berechnet. Der Masstab der t -Achse ist stark verkürzt.

Aus den angeführten Diagrammen ist ersichtlich, dass die bei erster Einschaltung entstehende scharfe Überpolarisation bei nachfolgenden Einschaltungen, (die in kurzen Zeiträumen durchgeführt wurden) stark abnimmt, und schon bei der dritten Einschaltung sehr wenig bemerkbar wird. Gleichzeitig mit der Abnahme der Überpolarisation von Einschaltung zu Einschaltung nimmt auch die Grösse der beständigen Polarisation ein wenig ab.

Die Erscheinung der Überpolarisation tritt umso deutlicher hervor, je höher die Stärke des polarisierenden Stromes ist. In Fig. 4

ist eine Reihe der an einem Tage aufgenommenen Einschaltungsoszillogramme der anodischen Polarisation (frische Spaltebene, neutrale Lösung) für verschiedene Stromstärken angeführt. Um die Elektrode wieder in den Anfangszustand zu bringen, liess man sie zwischen

den Versuchen etwa 10—15 min in Ruhe verbleiben. Bei Erhöhung der Stromstärke ist ein scharfes Zunehmen der Maxima ersichtlich.

In unserer Arbeit über die Polarisation der Eisenelektrode, für die eine analoge Erscheinung beobachtet wurde, haben wir die Voraussetzung ausgesagt, dass sich ein solcher Charakter der Kurven durch die Aktivierung der Oberfläche des Metalls bei der Polarisation erklären lässt. Wir haben angenommen, dass die für die Metalle beobachtete Abweichung der $I-\Delta\epsilon$ -Kurven von der halblogarithmischen Form durch den verschiedenen Grad der Aktivierung der Elektrode bei verschiedenen Stromstärken zu erklären ist. Von diesem Standpunkte aus entsprechen die Maxima in Fig. 4 den Grenzwerten

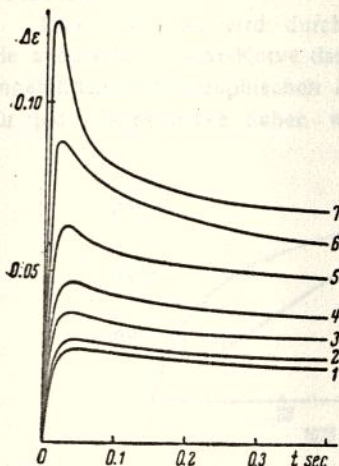


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Form des Oszillogramms von der Stärke des polarisierenden Stromes. Die Kurven 1—7 stellen die Einschaltungsoszillogramme der anodischen Polarisation für verschiedene Stromstärken dar: 1 — $I = 2.13 \times 10^{-5}$ A; 2 — $I = 2.56 \times 10^{-5}$ A; 3 — $I = 3.41 \times 10^{-5}$ A; 4 — $I = 4.31 \times 10^{-5}$ A; 5 — $I = 7.77 \times 10^{-5}$ A; 6 — $I = 13.0 \times 10^{-5}$ A; 7 — $I = 69.5 \times 10^{-5}$ A.

der Polarisation an der unveränderten Oberfläche bei verschiedenen Stromstärken³. Diese Werte müssen nämlich für die $I-\Delta\epsilon$ -Kurven ausgenutzt werden.

³ Zu ähnlichen Schlüssen in qualitativer Form kommt auch Mikhalev (Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. Chim. No. 3—4, 789, 1937) in seiner Arbeit über die Untersuchung der Abscheidung des Zn an der einkristallinen Kathode. Unsere Ergebnisse bestätigen quantitativ die Voraussetzung von Mikhalev, dass „die aktive Oberfläche der Kathode im Anfangsmoment der Metallabscheidung nicht von der Stromdichte abhängt“.

Wir haben auch gezeigt (siehe weiter unten), dass der Effekt der Vergrößerung der aktiven Oberfläche bei Stromdurchgang auf zwei Effekte — die Vergrößerung der wirklichen Oberfläche und die Vergrößerung der Aktivität von 1 cm² Oberfläche zergliedert werden kann und dass diese beiden Effekte quantitativ abgeschätzt werden können.

Bei der gewöhnlichen Methode der Aufnahme der $I - \Delta\epsilon$ -Kurven, bei der die Messung des Potentials nur nach der Erreichung des beständigen Wertes der Polarisation erfolgt, ist aber der Zustand der Oberfläche für jeden Punkt der Kurve verschieden, was Störungen verursacht.

Dieser Schluss wird durch Fig. 5 bestätigt. In dieser Figur ist die anodische $I - \Delta\epsilon$ -Kurve dargestellt, die auf Grund der in Fig. 4 angeführten oszillographischen Angaben konstruiert ist. Als $\Delta\epsilon$ -Werte für jede Stromstärke haben wir die maximalen Polarisationswerte

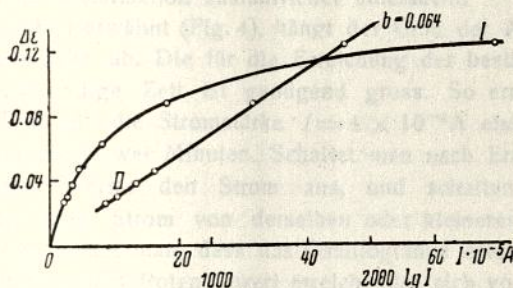


Fig. 5. $I - \Delta\epsilon$ -Kurve für deren Konstruieren die Werte der Maxima der Oszillogramme der Fig. 4 ausgenutzt worden sind; II—dieselbe Kurve in den Koordinaten $\Delta\epsilon - \lg I$.

eines jeden Oszillogramms angenommen; dabei nahmen wir an, wie oben erwähnt, dass der Zustand der Oberfläche sich in diesem Falle noch nicht verändert.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, ergibt sich eine ganz befriedigende Linearität zwischen $\Delta\epsilon$ und $\lg I$; dabei entspricht die Tangente des Neigungswinkels der Geraden (0.064) fast dem b -Wert, der nach Volmer und Erdey-Gruz für die gegebene Temperatur (30°) unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Zinks, und bei $\alpha = 0.5$ berechnet wird ($b = 0.060$).

Diese Ergebnisse sprechen genügend überzeugend dafür, dass die Erscheinung der Überpolarisation nicht als Folge des Einflusses irgendwelcher besonderer Faktoren, die mit dem normal vor sich gehenden Prozess der Polarisation zusammenwirken und ihn entstellen, zu betrachten ist. Dagegen ist für die polarisierbare Elektrode das dem Maximum der Überpolarisation entsprechende Poten-

tial eine charakteristischere Grösse. Die weiteren Veränderungen der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche führen dazu, dass die Prozesse an der Elektrode schneller vor sich zu gehen beginnen; das Polarisationspotential nimmt ab, bis es mit der Zeit einen beständigen Wert erreicht.

Dieser Wert stellt eine kompliziertere Funktion der Stromstärke vor, als man dies gewöhnlich in verschiedenen Theorien der Polarisation interpretiert.

Wir haben diese Erscheinung der Aktivierung der Elektrode während der Polarisation ausführlicher untersucht.

Wie oben erwähnt (Fig. 4), hängt der Grad der Aktivierung von der Stromstärke ab. Die für die Erreichung der beständigen Polarisation notwendige Zeit ist genügend gross. So erreicht z. B. die Polarisation für die Stromstärke $I = 4 \times 10^{-4} \text{ A}$ einen beständigen Wert erst nach zwei Minuten. Schaltet man nach Erreichung dieses beständigen Wertes den Strom aus, und schalten nach einigen Sekunden einen Strom von derselben oder kleineren Stärke wieder ein, so beobachtet man, dass das Oszillogramm dieser Einschaltung ohne Maximum den Potentialwert erreicht, der sich vor der Ausschaltung des Stromes eingestellt hat. Der aktive Zustand der Oberfläche ist also genügend stabil und die durch den Strom aktivierte Elektrode kehrt nur sehr allmählich nach der Stromausschaltung zum Anfangszustand zurück.

Nach dauernder (einige Minuten) Polarisation ist es erforderlich, dass die Elektrode während einiger Stunden in Ruhe verbleibt, um denselben Charakter der Einschaltungskurve und denselben Wert der maximalen Polarisation, wie bei der ersten Einschaltung zu erhalten.

Dauert die Anfangspolarisation nicht lange (etwa eine Sekunde), wie z. B. in den in Fig. 4 angeführten Versuchen, so genügen einige Minuten, um die Elektrode in den Anfangszustand zu bringen.

Um die Frage zu entscheiden, ob eine solche Aktivierung der Oberfläche eine Folge der Zerstörung der Oxydschicht (deren Vorhandensein in neutraler Lösung man annehmen kann)⁴ bei der Pola-

⁴ Samarcëv et Evstropiev, Bull. Acad. Sci. URSS, VII Sér. N. 4, 603 (1934).

risation ist, haben wir ähnliche Untersuchungen auch in angesäuerten Lösungen (0.005—0.008 $N H_2SO_4$) durchgeführt. Es ergab sich, dass das Ansäuern der Lösung den Charakter der Erscheinung nicht verändert. Dies spricht gegen die Voraussetzung über die Rolle der Oxydschicht (wenigstens gewöhnlicher Art), da die Säure diese zerstören müsste, was die Erniedrigung der Maxima zur Folge hätte.

Der anodische und kathodische Prozess bewirkt offensichtlich irgendeine Formierung der Oberfläche, die die erhöhte Aktivität der letzten verursacht. Ein Teil dieses Effektes an der Zinkelektrode ist, wie oft in der Literatur besprochen worden, unbedingt der einfachen Vergrößerung der wirklichen Oberflächengrösse bei der Polarisation zuzuschreiben; diese Vergrößerung führt zur Erniedrigung der wirklichen Stromdichte.

Die wirkliche Oberfläche der Elektrode ist der gesamten Kapazität der Elektrode (die als ein Kondensator angenommen wird) proportional. Diese Kapazität kann man aus der Neigung der linearen anfänglichen Teile der Einschaltungsoszillogramme, wo die Depolarisationsprozesse noch vernachlässigt werden können, ausmessen.

Wir haben solche Berechnungen ausgeführt. Es zeigte sich, dass die wirkliche Elektrodenoberfläche sich tatsächlich im Falle der Zinkelektrode (im Unterschied vom Eisen) bei der Polarisation beträchtlich vergrößert. So gibt z. B. die Berechnung für das in Fig. 2 angeführte Oszillogramm folgende Werte der Kapazität: bei der ersten Einschaltung 65 μF , bei der zweiten—119 μF und bei der dritten—141 μF . Eine solche Vergrößerung der Oberfläche, wodurch die wirkliche Stromdichte verringert wird, muss natürlich zur Erniedrigung der Polarisation führen. Es ist jedoch schwer zu erwarten, dass der Charakter der Kurven sich nur durch diesen Umstand erklären lässt. So lässt sich z. B. aus den Figg. 4 und 5 leicht berechnen, dass man, um die Erniedrigung der Polarisation in der Kurve 7 (Fig. 4) nur durch Vergrößerung der Oberfläche zu erklären, annehmen müsste, dass im Verlauf des Versuches (0.4 sec) die Oberfläche sich mehr als um 7 mal vergrößert hat. In unseren Versuchen konnten wir eine solche Vergrößerung der Kapazität nicht beobachten. Eine viel eindeutigere Antwort auf diese Frage kann man erhalten, wenn die experimentellen Oszillogramme quantitativ nach der in unserer Arbeit über die Polarisation der Eisen-elektrode¹ beschriebenen Methode bearbeitet werden.

Für die oszillographischen Polarisationskurven haben wir folgende Gleichungen abgeleitet:

$$\frac{d\Delta\epsilon}{dt} = \pm k \left(C - e^{\frac{-\Delta\epsilon}{b'}} + e^{\frac{\Delta\epsilon}{b'}} \right) \quad (1)$$

für das Einschaltungsoszillogramm und

$$\frac{d\Delta\epsilon}{dt} = \mp k \left(e^{\frac{-\Delta\epsilon}{b'}} - e^{\frac{\Delta\epsilon}{b'}} \right) \quad (2)$$

für das Oszillogramm der Ausschaltung des Stromes der kathodischen und anodischen Polarisation.

Die Nachprüfung der Anwendbarkeit dieser Gleichungen für den Fall der Eiselektrode erforderte Korrekturen und Beschränkungen, die durch Nichtübereinstimmung des beobachteten Ruhepotentials mit dem Gleichgewichtspotential des Eisens und durch andere komplizierende Faktoren bedingt sind.

Das Ruhepotential des einkristallinen Zinks entspricht gewöhnlich auch nicht dem Gleichgewichtspotential des Zinks⁵ und ist ein wenig edler. Dieser Unterschied ist nicht gross, übersteigt selten den Wert 10 mV, verändert sich aber oft von Versuch zu Versuch. Nach der Polarisation nähert sich gewöhnlich das Ruhepotential des Einkristalls dem Gleichgewichtswert. Dieser Umstand erschwert die Bearbeitung der Ausschaltungsoszillogramme, da er in die Grösse des Ausgangspotentials eine Unbestimmtheit hineinträgt. Dies konnte man bei grossen Polarisierungen, die man im Falle der Eiselektrode beobachtet, vernachlässigen, bei geringer Polarisation an der Zinkelektrode aber führt dieser Umstand zu bemerkbarer Ungenauigkeit.

Darum haben wir nur diejenigen Einschaltungsoszillogramme bearbeitet, für die das Potential unmittelbar gegen die amalgamierte Elektrode gemessen wurde.

Es ergab sich, dass alle Einschaltungsoszillogramme in dem kathodischen, ebenso wie in dem anodischen Bereich gut mit der Gleichung

$$kt = \frac{\mp b'}{e^{\frac{-\Delta\epsilon\infty}{b'}} + e^{\frac{\Delta\epsilon\infty}{b'}}} \ln \frac{e^{\frac{-\Delta\epsilon}{b'}} + e^{\frac{\Delta\epsilon}{b'}}}{e^{\frac{-\Delta\epsilon\infty}{b'}} - e^{\frac{\Delta\epsilon}{b'}}} + \text{const.}, \quad (3)$$

⁵ Wenn man den Wert des beständigen Ruhepotentials von chemischem amalgamiertem Zink in gegebener Lösung als Wert des Gleichgewichtspotentials annimmt,

die man nach Integration der Gleichung (1) erhält, (bei $\alpha=0.5$) übereinstimmen.

In den Figg. 6 und 7 sind Beispiele der nach Gleichung (3) bearbeiteten kathodischen und anodischen Einschaltungsoszillogramme, dargestellt; diese sind für einen der an einem Tage durchgeführten Versuche erhalten. Die Elektrode war vorher in Arbeit, die Lösung war schwach angesäuert ($0.005 N H_2SO_4$), die Stromstärke $I=4 \times$

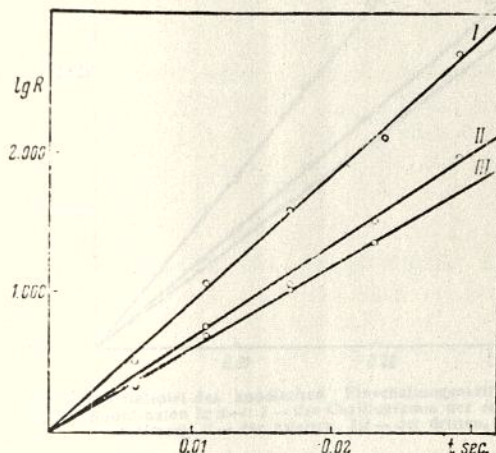


Fig. 6. Ein Beispiel des kathodischen Einschaltungsoszillogramms in den Koordinaten $\lg R-t$: I — das Oszillogramm der ersten Einschaltung, II — der zweiten, III — der dritten.

$\times 10^{-4} A$. Auf der Abszissenachse ist die Zeit, auf der Ordinatenachse — $\lg R$ aufgetragen.

$$R = \frac{10^{-16.65 \Delta_{\infty}} + 10^{16.65 \Delta_1}}{10^{16.65 \Delta_{\infty}} - 10^{16.65 \Delta_1}} \times \frac{10^{16.65 \Delta_{\infty}} - 10^{16.65 \Delta_1}}{10^{-16.65 \Delta_{\infty}} - 10^{16.65 \Delta_1}},$$

wo Δ_{∞} — das Ruhepotential gegen das Gleichgewichtspotential ist.

Die Punkte liegen gut auf den Geraden, was für die Anwendbarkeit der Gleichung (3) und folglich der Theorie der Verzögerung der Entladung und der Ionisation spricht.

Die Kurven I, II, III sowohl in der einen, als auch in der anderen Figur sind durch die Bearbeitung dreier aufeinanderfolgend aufgenommener Oszillogramme erhalten, ähnlich dem in Fig. 2

dargestellten Fall. Die k -Werte wurden aus der Tangente des Neigungswinkels der Geraden berechnet.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Werte t und Δz für die Oszillogramme, die zur Aufstellung der Diagramme in Figg. 6 und 7 dienten, die berechneten k -Werte und die gesamte Kapazität der Elektrode C_s in Faraden angeführt.

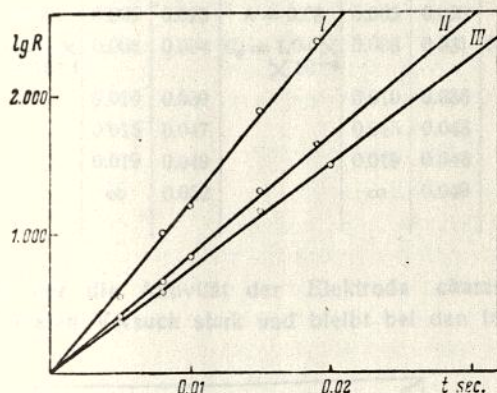


Fig. 7. Ein Beispiel des anodischen Einschaltungsoszillogramms in den Koordinaten $\lg R-t$: I – das Oszillogramm der ersten Einschaltung, II – der zweiten, III – der dritten.

Tabelle 1

Kathodische Polarisation. $I = 4 \times 10^{-4}$ A

I. Einschaltung			II. Einschaltung			III. Einschaltung		
t	Δz		t	Δz		t	Δz	
0.000	0.012	$k = 0.42$ $C_s = 0.66 \times 10^{-4}$	0.000	0.002	$k = 0.66$ $C_s = 1.23 \times 10^{-4}$	0.000	0.003	$k = 0.65$ $C_s = 1.60 \times 10^{-4}$
0.006	0.017		0.006	0.020		0.006	0.018	
0.011	0.043		0.011	0.032		0.011	0.030	
0.017	0.057		0.017	0.038		0.017	0.036	
0.023	0.063		0.023	0.043		0.023	0.041	
0.029	0.066		0.029	0.045		∞	0.043	
∞	0.067		∞	0.046				

Tabelle 2

Anodische Polarisation. $I = 4 \times 10^{-4}$ A

I. Einschaltung			II. Einschaltung			III. Einschaltung		
t	$\Delta\epsilon$		t	$\Delta\epsilon$		t	$\Delta\epsilon$	
0.000	0.012		0.000	0.006		0.000	0.006	
0.005	0.047	$k = 0.44$	0.005	0.025	$k = 0.68$	0.005	0.023	$k = 0.68$
0.008	0.057	$C_s = 0.55 \times 10^{-4}$	0.008	0.034	$C_s = 1.04 \times 10^{-4}$	0.008	0.031	$C_s = 1.21 \times 10^{-4}$
0.010	0.062		0.010	0.039		0.010	0.036	
0.015	0.071		0.015	0.047		0.015	0.043	
0.019	0.073		0.019	0.049		0.019	0.046	
∞	0.074		∞	0.052		∞	0.049	

Der k -Wert, der die Aktivität der Elektrode charakterisiert steigt nach dem ersten Versuch stark und bleibt bei den folgenden

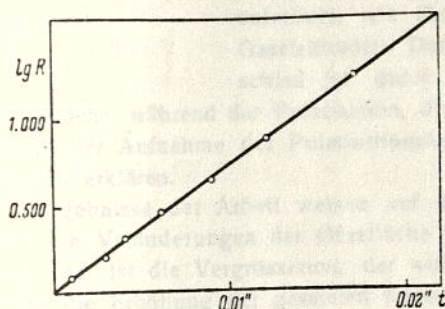


Fig. 8. Das Oszillogramm der anodischen Polarisation an der frischen Oberfläche des Einkristalls in den Koordinaten $\lg R-t$.

Versuchen konstant. Der C_s -Wert, der die wirkliche Oberflächengröße charakterisiert, nimmt im Verlauf aller drei Einschaltungen zu. Es sei auch bemerkt, dass die aus den Oszillogrammen der kathodischen und anodischen Polarisation berechneten k -Werte der Größe nach übereinstimmen, wie es die Theorie fordert.

Die auf der frischen Spaltebene aufgenommenen Oszillogramme zeigen denselben Charakter der Kurven und unterscheiden sich nur durch einen etwas höheren Wert von k und einen beträchtlich kleineren Wert von C_s , der sich der Grössenordnung nach den

Werten für eine ideal glatte Oberfläche nähert.

Tabelle 3

Anodische Polarisation an der frischen Oberfläche des Einkristalls

t	Δx	
0.000	0.009	
0.001	0.013	$k = 0.68$
0.003	0.018	$C_s = 0.10 \times 10^{-4}$
0.004	0.023	
0.006	0.028	
0.009	0.033	
0.012	0.038	
0.017	0.043	
∞	0.047	

In der Tabelle 3 und in Fig. 8 ist ein Beispiel des Oszillogramms der anodischen Polarisation an der frischen Spaltebene des Einkristalls in neutraler Lösung gegeben.

Besprechung der Ergebnisse

1. Die angeführten experimentellen Angaben und die Ergebnisse ihrer Bearbeitung bestätigen den in unserer vorherigen Arbeit¹ gezogenen Schluss, dass die Polarisation der Metallelektroden denselben Gesetzmässigkeiten unterliegt, wie die Polarisation der Gaselektroden. Der scheinbare Unterschied ist durch Veränderung der

Elektrodenoberfläche während der Polarisation, die bei der gewöhnlichen Methode der Aufnahme der Polarisationskurven nicht berücksichtigt wird, zu erklären.

2. Die Ergebnisse der Arbeit weisen auf das Vorhandensein zweier Arten von Veränderungen der Oberfläche hin.

Die erste Art ist die Vergrösserung der wirklichen Oberfläche, die man durch die Erhöhung der gesamten Kapazität der Elektrode abschätzen kann, die zweite — die Erhöhung der Aktivität der Oberfläche, die durch Erhöhung des k -Wertes charakterisiert wird.

Für Eisen sind, wie wir in der vorherigen Arbeit gezeigt haben, die Veränderungen der ersten Art praktisch unbemerkbar. Der ganze Effekt der Veränderung der Oberfläche ist im Falle des Eisens den Veränderungen in den k -Werten zuzuschreiben.

Für einkristallinisches Zink spielen diese beiden Arten der Veränderung eine wesentliche Rolle. Bei der Polarisation vergrössert sich die Oberfläche stark und es erhöht sich die Aktivität der

Elektrode. Durch diesen Umstand lässt sich der schärfere Charakter der Erscheinung der Überpolarisation beim Zink im Vergleich mit dem Eisen leicht erklären.

Weiter ist aus der Zusammenstellung der Zunahme der Werte von k und C_s von einer Einschaltung zur anderen (Tabellen 1 und 2) der Schluss zu ziehen, dass die Veränderung der Grösse k viel schneller erfolgt, als die Veränderung der Grösse der Elektrodenoberfläche. Die Grösse k erreicht einen stationären Wert, während die Zunahme der Grösse C_s noch fort dauert.

Dies erklärt die auf den ersten Blick unverständliche Tatsache, dass die Zinkelektrode nach der Polarisation viel langsamer, als die Eisenelektrode in den Anfangszustand zurückkehrt. Dies zeigt sich insbesondere auch in dem Charakter der gewöhnlichen $I - \Delta E$ -Kurven. Während es gelingt am Eisen, trotz seiner grossen Polarisierbarkeit genügend leicht ein Zusammenfallen der Aufwärts- und Abwärtskurven⁶ (d. h. von kleinen Polarisierungen bis zu grossen umgekehrt) zu erhalten, wird für Zink ein unumkehrbarer Charakter solcher Kurven beobachtet.

Die Ursache davon ist darin zu suchen, dass solche Veränderungen der Oberfläche, die langsam nach der Ausschaltung oder Verkleinerung der Stromstärke verschwinden, am Eisen nicht vorhanden sind; am Zink-Einkristall aber finden sie statt.

3. Die kathodischen und anodischen Kurven sind im Falle der Zinkelektrode symmetrisch, und die aus diesen Kurven berechneten Werte der Konstante k stimmen überein, wie aus den theoretischen Überlegungen zu erwarten ist. Das ist eine indirekte Bestätigung unserer in der vorherigen Arbeit ausgesagten Voraussetzung, dass die Ursache des Unterschiedes in den k -Werten, die aus den anodischen und kathodischen Oszillogrammen für Eisen berechnet werden, in der Ungenauigkeit des angenommenen Wertes des Ruhepotentials von Eisen zu suchen ist.

4. Aus den k -Werten kann man die Grössenordnung der wirklichen Geschwindigkeit der Ionisations- und Entladungsprozesse an der Zinkelektrode, die sich im Gleichgewicht mit der Lösung von Zn-Ionen befindet, berechnen. Der auf solche Weise berechnete

⁶ Rojter u. Jusa, Acta Physicochimica URSS, 4, 135 (1936).

Wert (V_0) beträgt etwa $10^{-10} \frac{\text{g. Ion}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$, ist also wenigstens 1000 mal grösser als derjenige für die Eisenelektrode gefundene.

5. Der Vergleich der Polarisation der frischen Oberfläche des Einkristalls mit derjenigen Oberfläche, die schon in Arbeit war und sich in der Lösung einige Tage befand, zeigt, dass, obgleich die gesamte Grösse der ersten gewöhnlich um einigemal kleiner ist, als für die zweite, ihre, durch den k -Wert ausgedrückte Aktivität nicht kleiner, sondern gewöhnlich ein wenig grösser ist.

Zusammenfassung

1. Es wurde die oszillographische Untersuchung der Polarisation von einkristallinischem Zink durchgeführt.

2. Es wird gezeigt, dass die experimentellen Oszillogramme mit der auf Grund der Annahme der Verzögerung der Entladungs- und Ionisationsprozesse abgeleiteten Gleichung gut übereinstimmen.

3. Es wird eine Methode des Konstruierens der $I - \Delta s$ -Kurven aus den oszillographischen Daten gegeben, bei der die durch Veränderung der Elektrodenoberfläche verursachten Entstellungen beseitigt werden. Die auf diese Weise für die Zinkelektrode erhaltenen Kurven stimmen mit der Gleichung von Tafel überein; der Koeffizient b entspricht der Theorie der verzögerten Entladung.

4. Es wird gezeigt, dass sich bei der Polarisation der Zinkelektrode (einkristal.) sowohl die Grösse, als auch die Aktivität der Oberfläche ändert.

5. Es wurde die Ordnung der Geschwindigkeitsgrösse der Ionisations- und Entladungsprozesse an der Elektrode, die sich im Gleichgewicht mit der Lösung befindet, berechnet ($\sim 10^{-10} \frac{\text{g. Ion}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$).

6. Die Ursachen des Unterschieds im Charakter der Polarisation der Eisen- und Zinkelektroden werden besprochen.

Akademie der Wissenschaften der USSR,
Institut für physikalische Chemie
namens L. W. Pissarjewsky,
Dnjepropetrowsk.

Eingegangen am
2. Januar 1939.