

**International Committee of Electrochemical
Thermodynamics and Kinetics**

**Comité International de Thermodynamique
et de Cinétique Electrochimiques
(C.I.T.C.E.)**

**Proceedings of the Eighth Meeting
Comptes Rendus de la Huitième Réunion**

Madrid 1956

**LONDON
BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS
1958**

BUTTERWORTHS PUBLICATIONS LTD.
88 KINGSWAY, LONDON, W.C.2

AFRICA: BUTTERWORTH & CO. (AFRICA) LTD.
DURBAN: 33/35 Beach Grove

AUSTRALIA: BUTTERWORTH & CO. (AUSTRALIA) LTD.
SYDNEY: 8 O'Connell Street
MELBOURNE: 430 Bourke Street
BRISBANE: 240 Queen Street

CANADA: BUTTERWORTH & CO. (CANADA) LTD.
TORONTO: 1367 Danforth Avenue

NEW ZEALAND: BUTTERWORTH & CO. (AUSTRALIA) LTD.
WELLINGTON: 49/51 Ballance Street
AUCKLAND: 35 High Street



©

The several Contributors named on pages vii to ix
1958

Nat 7s

*Set in Monotype Baskerville type
Made and printed in Great Britain by William Clowes and Sons, Limited
London and Beccles*

71958.6803

PREFACE

THE International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C.I.T.C.E., or Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques) is a group of research workers interested in common problems and collaborating in all possible ways on an agreed programme.

The papers and discussions of the eighth meeting, published herein, are, as previously, a general picture of the work and opinions of the group at the time of the meeting. The rapid evolution of electrochemistry necessarily makes it impossible to present anything like a finished picture, even of the limited fields undertaken by some of the C.I.T.C.E. Commissions. We nevertheless hope that the present volume will be found of use.

T. P. H.

OFFICERS OF C.I.T.C.E. (1955-1956)

BOARD

<i>President</i>	T. P. HOAR (Cambridge)
<i>Immediate Past President</i>	P. VAN RYSELBERGHE (Oregon, U.S.A.)
<i>Vice-President and Secretary General</i>	M. POURBAIX (Bruxelles)
<i>Vice-President</i>	E. LANGE (Erlangen)
<i>Vice-President</i>	G. VALENSI (Poitiers)

NATIONAL SECRETARIES

Argentina	P. C. ELIZAGA	Norway	A. B. WINTER- BOTTOM
Australia	A. WALKLEY	South Africa	J. O'M BOCKRIS
Austria	N. KONOPIK	Spain	A. RIUS
Belgium	M. POURBAIX	Sweden	A. U. TRÄGÅRDH
Canada	F. E. W. WETMORE	Switzerland	K. HUBER
Czechoslovakia	J. HEYROVSKY	Turkey	A. R. BERKEM
Finland	R. NÄSANEN	United States	
France	G. VALENSI	of America (East)	H. H. UHLIG
Germany	E. LANGE	United States	
Great Britain	T. P. HOAR	of America (West)	P. VAN RYSEL- BERGHE
Holland	R. OLIVIER	Yugoslavia	M. KARSULIN
India	Sir J. C. GHOSH		
Italy	L. CAVALLARO		
Japan	S. TAJIMA		

CHAIRMEN OF COMMISSIONS

1. Potential-pH diagrams:	M. POURBAIX (Bruxelles)
2. Electrochemical Nomenclature and Definitions:	P. VAN RYSELBERGHE (Oregon)
3. Experimental Methods in Electrochemistry:	H. FISCHER (Karlsruhe)
4. Batteries and Accumulators:	J. P. BRENET (Paris)
5. Corrosion:	M. POURBAIX (Bruxelles)

CONTENTS

	PAGE
Preface	v
Officers of C.I.T.C.E.	vi
1. INTRODUCTION	
1.1 General account of the eighth meeting	1
1.2 Opening remarks <i>T. P. Hoar</i>	3
2. ADMINISTRATION	
2.1 Rapport sur l'activité du Comité <i>M. Pourbaix</i>	7
3. FUNDAMENTALS, ELECTROCHEMICAL DEFINITIONS	
3.1 Report of Commission 2 <i>P. Van Rysselberghe</i>	18
3.2 Über die Phasenendumsätze an Einfachen Elektroden <i>E. Lange</i>	48
4. EXPERIMENTAL METHODS IN ELECTROCHEMISTRY	
4.1 Report on the activity of Commission 3 <i>H. Fischer and N. Ibl</i>	58
4.2 Application of the 'rapid' method for the measurement of polarization characteristics of iron in acid solutions <i>G. Okamoto, M. Nagayama and N. Sato</i>	72
4.3 Techniques of studying electrode processes in fused salts below 1,000°C <i>G. J. Hills, D. Inman and L. Young</i>	90
4.4 A physicochemical study of the jet electrode <i>A. Rius, J. Llopis and J. J. Royuela</i>	107
4.5 Influence of foreign substances at the surface of electrodes in electrodeposition processes. Study by radiotracers <i>J. Llopis, J. M. Gamboa and L. Arizmendi</i>	123
4.6 Contribution to the study of water electrolysis at high pressures <i>J. Ibarz and A. Diez</i>	145
4.7 Circuitry for alternating current measurements on electrodes carrying direct current <i>M. Cole and T. P. Hoar</i>	158
4.8 The separation of the double layer and faradaic impedance at solid electrodes <i>J. O'M. Bockris and B. E. Conway</i>	170
4.9 Experimental technique and mechanism for the hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, iron at very low current densities <i>N. Pentland, J. O'M. Bockris and E. Sheldon</i>	172

Contents

	PAGE
4.10 Studies of mass transfer during electrolysis with natural convection	<i>N. Ibl</i> 172
4.11 The silver/silver-chloride electrode in molten salts	<i>M. Bonnemay and M. Pineaux</i> 190
5. POTENTIAL-pH DIAGRAMS	
5.1 Report of Commission 1	<i>M. Pourbaix</i> 197
5.2 Use of potential-pH diagrams in geology	<i>Robert M. Garrels</i> 202
5.3 Détermination de la tension standard du couple $S_5^{2-}-S_4^{2-}$	<i>G. Maronny et G. Valensi</i> 204
5.4 Comportement électrochimique du magnésium. Diagrammes d'équilibre tension-pH des systèmes $Mg-H_2O$, $Mg-CO_2-H_2O$ et $Mg-H_3PO_4-H_2O$ à 25°C	<i>J. van Muylder et M. Pourbaix</i> 218
5.5 Comportement électrochimique du molybdène. Diagramme d'équilibre tension-pH du système $Mo-H_2O$ à 25°C	<i>E. Deltombe, N. de Zoubov et M. Pourbaix</i> 238
5.6 Comportement électrochimique du tungstène. Diagramme d'équilibre tension-pH du système $W-H_2O$ à 25°C	<i>E. Deltombe, N. de Zoubov et M. Pourbaix</i> 250
5.7 Comportement électrochimique de l'uranium. Diagramme d'équilibre tension-pH du système $U-H_2O$ à 25°C	<i>E. Deltombe, N. de Zoubov et M. Pourbaix</i> 258
6. CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION	
6.1 The electrochemistry of the corrosion and the stress-corrosion cracking of 18-8 chromium-nickel steels in hot aqueous magnesium chloride solution	<i>T. P. Hoar and J. G. Hines</i> 273
6.2 Zur Definition von 'Korrosion' und Passivität	<i>E. Lange</i> 292
6.3 Sur un mode de résistance à la corrosion des aciers inoxydables	<i>J. M. Defranoux</i> 294
6.4 Contribution to the study of the electropolishing of steel using alternating current	<i>S. Feliu and M. Serra</i> 300
6.5 Comportement des anodes réactives en magnésium et en zinc	<i>J. van Muylder et M. Pourbaix</i> 312
6.6 Sur les conditions de passivation du fer par les chromates, molybdates, tungstates et vanadates	<i>M. Pourbaix et N. de Zoubov</i> 368
7. BATTERIES AND ACCUMULATORS	
7.1 Rapport général du Commission 4	<i>J. P. Brenet</i> 377
7.2 Eine Einfache Methode zur Untersuchung von Elektroden-Vorgängen	<i>H. Winkler</i> 379
7.3 Die Vorgänge der Nickelhydroxydelektrode des Nickel-kadmium-akkumulators	<i>H. Winkler</i> 383

Contents

	PAGE
7.4 Influence de divers facteurs sur l'évolution du bioxyde de manganèse au cours de la dépolarisation <i>J. Brenet</i>	394
8. ELECTROCHEMICAL KINETICS	
8.1 Remarks on the fundamentals of electrochemical kinetics <i>P. van Rysselberghe</i>	405
8.2 Influence d'électrolytes sur la vitesse de la transformation allotropique de l'étain <i>W. G. Burgers</i>	410
8.3 Influence de la structure électronique d'une électrode métallique sur la vitesse d'une réaction électrochimique se passant à sa surface <i>W. G. Burgers et M. J. Brabers</i>	412
8.4 Study of the impedance of a platinum electrode acting as anode <i>J. Llopis and F. Colom</i>	414
8.5 A kinetic study of the electro-reduction of persulphates <i>A. Rius, I. M. Tordesillas and M. C. Albarrán</i>	428
8.6 The mechanism of the oxygen electrode in alkaline solution <i>T. P. Hoar</i>	439
8.7 On the kinetics of the $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ electrode <i>T. P. Hoar and T. Hurlen</i>	445
8.8 Cinétique d'électrolyse de traces métalliques avec dégagement simultané d'hydrogène <i>H. Coriou, J. Coursier et J. Huré</i>	448
8.9 Quelques aspects de la relation entre le potentiel de l'électrode et la densité de courant <i>E. Lewartowicz</i>	459
9. ELECTROCHEMISTRY OF SEMI-CONDUCTORS	
9.1 Optische Absorption in Halbleitern und ihre Anwendung in Photoelementen <i>W. Koch und W. Schultz</i>	465
10. MISCELLANEOUS PAPERS	
10.1 Co-deposition of cobalt and tungsten from an aqueous ammoniacal citrate bath <i>D. L. Roy, H. V. K. Udupa and B. B. Dey</i>	469
10.2 Sur une méthode de dosage du chrome trivalent <i>J. Allard, M. Bonnemay et C. Darrécamp</i>	476
11. PROGRAMME OF WORK AND CLOSURE OF MEETING	
11.1 Programme de travail et dispositions administratives <i>M. Pourbaix</i>	489
11.2 Closure of meeting <i>T. P. Hoar</i>	497