

|                     |   |
|---------------------|---|
| <b>Zeitschrift:</b> | Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafenbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegraфи svizzeri |
| <b>Herausgeber:</b> | Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafenbetriebe   |
| <b>Band:</b>        | 31 (1953)   |
| <b>Heft:</b>        | 10  |
| <b>Artikel:</b>     | Über den Einfluss von Sauerstoff und von Deckschichten auf die elektrochemische Korrosion von Blei und dessen kathodischer Schutz   |
| <b>Autor:</b>       | Hornung, René   |
| <b>DOI:</b>         | <a href="https://doi.org/10.5169/seals-876363">https://doi.org/10.5169/seals-876363</a>   |

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### 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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### 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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.01.2026

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

TECHNISCHE MITTEILUNGEN  
BULLETIN TECHNIQUE



Herausgegeben von der Schweizerischen Post-, Telegraphen- und Telephonverwaltung. Publié par l'administration des postes, télégraphes et téléphones suisses. Pubblicato dall'amministrazione delle poste, dei telegrafi e dei telefoni svizzeri

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

Von René Hornung, Bern

620.19.013  
620.197.5

**Zusammenfassung.** Die vorliegende Arbeit soll zur Kenntnis der elektrochemischen Korrosion von Blei und ihrer Bekämpfung beitragen. Sie widmet sich besonders der Bildung galvanischer Elemente von Blei mit edleren Metallen und dem Problem des kathodischen Schutzes. Dabei werden die Wirkung des Sauerstoffes und der Einfluss von Deckschichten besonders beachtet. Für das Studium der Elementbildung dient das Lokalelement-modell Blei/Platin. Über den kathodischen Schutz soll das kathodische Polarisationsverhalten Aufschluss geben.

### THEORETISCHER TEIL ALLGEMEINES ÜBER ELEKTROCHEMISCHE KORROSION<sup>1)</sup>

**Definition.** Unter Korrosion versteht man die unbeabsichtigte Zerstörung eines Metalls oder ganz allgemein eines festen Körpers von der Oberfläche her [1]<sup>2)</sup>. Man unterscheidet zwischen rein chemischer und elektrochemischer Korrosion.

Der Begriff der elektrochemischen Korrosion wird mehr oder weniger eng gefasst. Haehnel [2] stellt bei Bleikabelmänteln der rein chemischen Korrosion die Korrosion durch Fremdströme gegenüber. Meist werden indessem auch jene Korrosionsfälle, die durch Lokalströme entstehen, in das Gebiet der elektrochemischen Korrosion einbezogen [3]. Sinngemäß können aber die Grenzen viel weiter gezogen werden. Die Definition der elektrochemischen Korrosion sollte nicht gebunden sein an bestimmte Abstände zwischen anodischen und kathodischen Bezirken. Deshalb spricht man am besten von elektrochemischer Korrosion, wenn bei der Auflösung eines Metalles Elektronen von einem Elektronengeber zu einem Elektronennnehmer wandern, wie Wickert [4] vorschlägt.

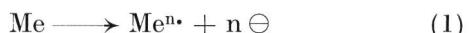
<sup>1)</sup> In einer früheren Veröffentlichung wurden einige allgemeine Grundlagen der Elektrochemie zusammengestellt. Techn. Mitt. PTT 24 (1951), 406.

<sup>2)</sup> Die in eckigen Klammern stehenden Ziffern beziehen sich auf die Bibliographie.

**Résumé.** Le présent article contribuera à faire connaître la corrosion électrochimique du plomb et la manière de l'en combattre. Il traite en particulier de la formation des éléments de plomb avec des métaux nobles et du problème de la protection cathodique. L'action de l'oxygène et l'influence des couches superficielles sont spécialement étudiées. Le modèle d'élément local plomb/platine sert à étudier la formation des éléments. Le procédé de polarisation cathodique permet de faire des recherches sur la protection cathodique.

### Vorgänge an den Elektroden bei der Metallkorrosion

**Anodische Vorgänge.** Der wichtigste Vorgang bei jeder elektrochemischen Korrosion besteht darin, dass Metall Me als n-wertiges Ion  $Me^{n+}$  in Lösung geht, wobei freie Elektronen  $\ominus$  auf dem Metall zurückgelassen werden:



Bekanntlich enthält bereits das Metallgefüge freie Elektronen und Metallionen. Deshalb kann man annehmen, dass schon vorhandene Ionen in die Lösung übertreten und sich hydratisieren, wenn sich ein Metall auflöst [5].

Wenn die Reaktion (1) stark gehemmt ist, können sich an der Anode Hydroxylionen entladen, wobei Sauerstoff frei wird:



Da die Reaktion (2) Hydroxylionen verbraucht, wird in diesem Falle die Umgebung der Anode sauer.

Die anodischen Vorgänge können nur ablaufen, wenn die gebildeten freien Elektronen durch kathodische Vorgänge abgeführt werden.

**Kathodische Vorgänge.** Da als anodischer Korrosionsvorgang nur die Reaktion (1) in Frage kommt, ist die Korrosion charakterisiert durch die kathodischen Vorgänge. In diesem Sinne unterscheidet man hauptsächlich zwei Arten von elektrochemischer

**Korrosion:** Es wird an den Kathoden Wasserstoff abgeschieden (Reaktion (3)) oder ein Oxydationsmittel, vornehmlich Sauerstoff, reduziert. Aber auch wenn Sauerstoff verbraucht wird, ist es doch möglich, dass primär Wasserstoff gebildet wird. Er würde nur nicht sichtbar, weil er bereits im naszierenden Zustand von dem in der Lösung vorhandenen Sauerstoff zu Wasser oxydiert würde (Reaktion (4)). Man kann indessen auch annehmen, dass die Elektronen direkt vom Sauerstoff aufgenommen werden, wobei Hydroxylionen entstehen (Reaktion (5)), bzw. Wasserstoffperoxyd gebildet wird.

Die grundsätzlich möglichen kathodischen Reaktionen werden durch folgende Brutto-Gleichungen beschrieben:



Wenn nach der Reaktion (3) Wasserstoff abgeschieden wird, tritt die bekannte Überspannung auf. Diese ist Gegenstand vieler Arbeiten [6]. Die grosse Mehrzahl der Korrosionsvorgänge in der Praxis ist jedoch damit verbunden, dass Sauerstoff verbraucht wird. Es seien deshalb die kathodischen Reaktionen, die Sauerstoff verbrauchen, im folgenden eingehender behandelt.

**Die Diffusion von Sauerstoff an die Elektroden.** Wenn der Elektrolyt bewegt ist, gelangt der gelöste Sauerstoff mit der Strömung mehr oder weniger nahe an eine Elektrode. Ein gewisser Rest des Weges zur Elektrode muss aber immer durch Diffusion überwunden werden [7]. Die tatsächlichen Verhältnisse sind sehr kompliziert, aber in erster Näherung kann eine Elektrolytschicht der Dicke  $\delta$  an der Elektrode angenommen werden, durch welche der zur Kathode strebende Sauerstoff diffundieren muss. Die Dicke ist abhängig von der relativen Bewegung des Elektrolyten zu der Elektrode.

Die Menge Sauerstoff, die in einer bestimmten Zeit an die Elektrode diffundiert, entspricht einem gewissen elektrischen Strom, der zur Reduktion des Sauerstoffs benötigt wird. Falls die Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten unmittelbar an der Elektrode gleich Null angenommen wird, ist dieser Strom vollständig von der Diffusion bestimmt und entspricht somit einem Grenzstrom. Dieser ist proportional der Sauerstoffkonzentration im Innern der Lösung und indirekt proportional der Diffusionsschichtdicke  $\delta$ . Der Grenzstrom kann somit aus  $\delta$  berechnet werden. Günthardt [8] hat entsprechende Werte aus der Literatur zusammengestellt. Unter einer Sauerstoffatmosphäre wurden Stromdichten von 1 bis 6 mA/cm<sup>2</sup> für gerührten und 0,2 mA/cm<sup>2</sup> für ruhenden Elektrolyten berechnet.

Die vorliegende Arbeit befasst sich eingehend mit Sauerstoff-Restströmen, die aus Korrosionswerten und kathodischen Polarisationskurven erhalten werden.

**Der Primärvorgang an Kathoden mit Sauerstoff.** Es ist sehr schwer zu ermitteln, ob der Sauerstoff gemäß Gleichung (5) unmittelbar Elektronen von der Kathode aufnehmen kann oder ob er lediglich die durch Elektronen entladenen Wasserstoffionen oxydiert und damit die Kathode depolarisiert, wie die Reaktion (4) zeigt. Die äussern Reaktionserscheinungen sind in beiden Fällen dieselben: Es wird Sauerstoff verbraucht, und der pH-Wert steigt. Auch das Wasserstoffperoxyd, das gelegentlich an der Kathode entsteht, ist als Zwischenprodukt der Reaktion (4) wie auch der Reaktion (5) möglich. Bis heute ist ein eindeutiger Beweis für die eine oder die andere Reaktion noch nicht erbracht worden. Obwohl immer mehr Forscher zur Erklärung der Vorgänge die Reaktion (5) bevorzugen, wird auch heute noch die Ansicht vertreten, dass bei jeglicher Metallauflösung die Bildung von atomarem Wasserstoff vorangehe [9].

Atomarer Wasserstoff könnte bei kathodischen Reaktionen keine Rolle spielen, wenn sich die Wasserstoffatome ungehemmt zu Molekülen vereinigen. Die Zusammenlagerung der Wasserstoffatome scheint aber die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion zu sein. Somit ist die Reaktion (4) grundsätzlich möglich. Gatty und Spooner [10] zitieren frühere Arbeiten über die Reaktionen (4) und (5). Sie sind der Ansicht, dass normalerweise die Reaktion (5) vorherrsche, aber bei tiefem pH-Wert von der Reaktion (4) begleitet sei.

Tödt vermutete früher [11, 12], dass der Sauerstoff den an der Kathode gebildeten atomaren Wasserstoff zu Wasser oder zu Wasserstoffperoxyd oxydiere. Nun geht er [13] noch weiter als Gatty und Spooner [10], die annehmen, dass ein Film von adsorbiertem Sauerstoff als Kathode wirke. Tödt schreibt, dass sich primär Metall mit Sauerstoff zu Oxyd verbinde, wobei diese Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sei für die Korrosion. Der eigentliche kathodische Vorgang bestände demnach darin, dass das gebildete Oxyd reduziert wird, und zwar mit direktem Elektronenübergang nach



oder in sauren Elektrolyten eher nach



Mit Gatty und Spooner ist somit auch Tödt der Ansicht, dass sowohl direkt Hydroxylionen gebildet als auch Wasserstoffionen verbraucht werden können.

**Die Sauerstoffelektrode.** Eine Elektrode, an der Elektronen mit Hydroxylionen bzw. Sauerstoff ausgetauscht werden, wie in den Gleichungen (2) und (5) gezeigt ist, wird Sauerstoffelektrode genannt. Ihr reversibles Potential ist zu + 1,23 V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode berechnet worden. Hoar [14] hat Platinelektroden in verschiedenen sauerstoffhaltigen Elektrolyten mit schwachen Strömen anodisch und kathodisch belastet. Die angewendeten Ströme im Bereich von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup> blieben innerhalb des Gebietes der Sauerstoffdiffusion. Somit

befand sich immer überschüssiger Sauerstoff an den Elektroden, und die Polarisation war unabhängig von der Intensität der Diffusion. Sowohl bei anodischer Belastung (Reaktion (2)) als auch bei kathodischer (Reaktion (5)) verlief das Potential linear mit dem Logarithmus des Stromes, also gemäß der Beziehung von Tafel. Zum gleichen Ergebnis gelangte für kathodische Belastung auch Tomaschov [15]. Auf den Stromwert Null extrapoliert gaben die Strom-Spannungskurven ein reversibles Potential der Sauerstoffelektrode von + 1,2 V an, das somit gut mit dem thermodynamisch berechneten Wert übereinstimmt. Eine reversible Sauerstoffelektrode lässt sich aber nicht realisieren. Sichtbare Mengen Sauerstoff werden erst bei wesentlich positiveren Potentialen als 1,2 V frei. Umgekehrt nehmen in sauerstoffhaltigen Lösungen die Metalle viel tiefere Potentiale als 1,2 V an. Die Reaktion der Sauerstoffelektrode ist stark gehemmt, viel stärker als diejenige der Wasserstoffelektrode [15]. Die meisten Elektroden werden durch Sauerstoff im Elektrolyten nur wenig veredelt. Die Reaktion (5) zwischen Sauerstoff und Hydroxylionen ist viel stärker gehemmt als die Reaktion (1) zwischen dem Metall und seinen Ionen. Deshalb bestimmt die Reaktion (1) das Potential fast vollständig. Die Änderung des Potentials, die ein Metall in einem Elektrolyten erfährt, wenn Sauerstoff zugesetzt wird, ist im folgenden als Sauerstoffeffekt [8] bezeichnet.

Evans [16] fasst die Sauerstoffelektroden als Elektroden mit Schutzfilm auf. Da aber das Basismetall, besonders wenn es eines der unedleren ist, nur unvollständig mit einem Oxyd- oder Sauerstofffilm überzogen ist, fliessen Lokalströme zwischen bedeckten und unbedeckten Stellen. Dadurch werden die Sauerstoff-Lokalelektroden stark polarisiert, so dass sich das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektroden nicht einzustellen vermag. Bei fortschreitender Bedeckung können sich dann aber auch die anodischen Metallstellen in den Poren merklich polarisieren. In der Folge werden die Lokalströme und die kathodische Polarisation geringer, so dass das Potential positiver wird. Gatty und Spooner [10] bezeichnen solche Polarisationserscheinungen auf Metallen, die korrodieren, als Selbstpolarisation.

Verschiedene Forscher suchten nach den Teilreaktionen der Bruttoreaktion (5). Gatty und Spooner [10] geben viele Möglichkeiten an, wobei sie auch Stufen mit adsorbiertem Sauerstoff berücksichtigten. Die Gesamtreaktion sollte durch den pH-Wert der Lösung grundsätzlich nicht beeinflusst werden, hingegen durch den Sauerstoffgehalt des Elektrolyten. Kittelberger und Elm [17] untersuchten die kathodische Polarisation von Eisen in sauerstoffhaltigen Elektrolyten. In Lösungen mit tieferem pH-Wert als 3 änderten sich die Polarisationskurven mit dem pH-Wert. Aus diesem Grunde zweifeln die genannten Forscher an der Gültigkeit der Bruttogleichung (5). Auch die Bruttogleichung



entsprach nicht allen ihren Versuchsergebnissen. Dieser Reaktionsverlauf (6) wird vielfach angenommen, ohne dass auf die Bildung von atomarem Wasserstoff eingegangen wird, so zum Beispiel von Delahay [18]. Dieser stellte neben der Reaktion (6) noch fünf mögliche Reaktionsstufen mit Wasserstoffperoxyd auf und gab an, unter welchen Bedingungen diese Reaktionen thermodynamisch möglich sind. Wasserstoffperoxyd kann an gewissen Sauerstoffelektroden auftreten, was in vielen Arbeiten beschrieben ist.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass im einzelnen noch nicht abgeklärt ist, wie die Sauerstoffelektroden arbeiten.

### Korrosionstheorien

Über die Korrosion und besonders über ihre elektrochemische Deutung bestehen einige ausgezeichnete Werke von bekannten Forschern. Es seien nur diejenigen von Bauer, Kröhnke und Masing [19], Müller [20], Evans [16], Gatty und Spooner [10], sowie Uhlig [21] erwähnt.

Zu dem weitläufigen Fragenkomplex der elektrochemischen Korrosion sind viele Theorien aufgestellt worden. Diese stützen sich aber meist auf Ergebnisse, die unter ganz besonderen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Die Anwendung solcher Ergebnisse auf Korrosionsfälle, die unter anderen Bedingungen entstanden sind, stösst meistens auf Schwierigkeiten. Immer noch wird eine möglichst umfassende Theorie gesucht. Selbstverständlich kann aber eine solche nur auf der genauen Kenntnis der einfacheren Einzelfälle begründet werden.

*Die Lokalelementtheorie.* Die ersten elektrochemischen Deutungen von Korrosionserscheinungen stützten sich auf die Annahme von Lokalelementen. Die historische Entwicklung der Lokalelementtheorie ist in den Handbüchern über die Korrosionsforschung eingehend geschildert. Noch heute ist man über die Häufigkeit der durch Lokalelemente bedingten Korrosionsfälle nicht einig.

Nach Tödt [11] kann wahrscheinlich jede Metallkorrosion auf Lokalelemente zurückgeführt werden. Dabei wirken blanke Metallstellen als Anoden und edlere Einschlüsse oder filmbedeckte Stellen als Kathoden. An den Einschlüssen herrscht oft eine geringere Wasserstoffüberspannung als am Grundmetall. Deshalb ist die Korrosion mit Wasserstoffentwicklung bei weniger reinen Metallen meist grösser als bei reinsten Metallen. Auf die Korrosion mit Sauerstoffverbrauch hat die Reinheit des Metalles nur einen geringen Einfluss [16]. Dies erklärt Tomaschov [22] damit, dass auch geringste Mengen von kathodischen Einschlüssen den gesamten an die Metalloberfläche gelangenden Sauerstoff aufzunehmen vermögen. Bei Anwesenheit von dichten Deckschichten kann aber, trotz typischer Sauerstoffkorrosion, der Angriff erheblich gesteigert werden, indem die Korrosions-

proben mit sehr kleinen Kathoden verbunden werden [3]. Bei dichten Deckschichten sind also vermutlich die kathodischen Einschlüsse bedeckt und deshalb unwirksam.

Gatty und Spooner [10] nehmen als kathodische Bezirke wandernde Stellen von adsorbiertem Sauerstoff an, die für Elektronen metallisch leitend sind, aber Metallionen nicht durchlassen. Auch Oknin [23] vertritt die Ansicht, dass anodische und kathodische Mikroprozesse an getrennten Stellen stattfinden. Schultin [24] dagegen folgerte aus Polarisationskurven, dass die Metallauflösung auch ohne Lokalelemente (Mikroelemente) möglich sei. Die Kathode als selbständige Phase ist bei der Metallauflösung demnach nur nötig, wenn der kathodische Vorgang auf dem sich lösenden Metall eine hohe Aktivierungsenergie erfordert. Adsorptions- und Korrosionsversuche an Blei führten Erbacher [25] zu der Auffassung, dass reaktionsfähige Stellen von atomaren oder höchstens mikroskopischen Ausdehnungen gleichmäßig auf der ganzen Metalloberfläche verteilt seien.

Obwohl angenommen werden muss, dass Korrosion ohne Lokalelementwirkung möglich ist, kann an der Existenz von Lokalelementen unter bestimmten Bedingungen nicht gezweifelt werden. Es wurden viele direkte Nachweise von Potentialdifferenzen und Lokalströmen auf Metalloberflächen erbracht. Die gefundenen Potentialdifferenzen können nach Jaenische [26] sehr klein sein, wenn sich die Lokalelemente polarisieren. Evans [16] fand die unpolarisierten Potentiale, da er an nicht in Elektrolyt eingetauchten Proben mit Sonden die Metalloberfläche abtastete, wobei praktisch kein Strom floss. Lochte und Paul [27] fanden an Eisenelektroden um so grössere Potentialstreuungen, je kleiner die Elektroden waren. Es kann angenommen werden, dass diese kleinen Elektroden in ihren Dimensionen mit den Lokalelementen vergleichbar waren.

Einige der angeführten Ansichten über die Tätigkeit der Lokalelemente gehen auseinander. Die scheinbaren Widersprüche lassen sich jedoch durch verschiedene Versuchsbedingungen erklären. Ganz allgemein gilt der Grundsatz, dass die Ergebnisse der Korrosionsforschung nur dann miteinander verglichen werden können, wenn sie unter vergleichbaren Versuchsbedingungen erhalten wurden. Deshalb ist es von grosser Wichtigkeit, bei Korrosionsversuchen die Bedingungen genau festzuhalten.

*Die Passivität.* Ein Metall befindet sich im Zustand der Passivität oder genauer der Korrosionspassivität, wenn es sich nicht oder nur sehr langsam auflöst [16]. Müller [20] unterscheidet zwischen Bedeckungs-passivität und chemischer Passivität. Bei Bedeckungspassivität ist das Metall mit einem Film von Salz normaler Wertigkeit bedeckt; bei chemischer Passivität entsteht eine Verbindung von höherer Wertigkeit, oder Sauerstoff wird frei. Pourbaix [28] verwendet den Ausdruck Passivität (passivité) in

engerem Sinne, nämlich nur dann, wenn eine Korrosion thermodynamisch unmöglich ist. Wenn die Korrosion nur gehemmt ist, spricht er von Passivierung (passivation).

Müller befasste sich hauptsächlich mit der Bedeckungspassivität. Erst fand er die Anodenpotentiale verfälscht durch den Spannungsabfall in den Poren der Deckschicht [29]. Dieser Spannungsabfall wird von Falk und Lange [30] Widerstandspolarisation genannt. Später führte Müller [31] die Potentialveredelung durch die Deckschicht auch dann auf den Spannungsabfall in den Poren zurück, wenn das Metall nicht anodisch belastet war. Der Spannungsabfall muss hier durch die Lokalströme entstehen, die in den Elementen aus Deckschicht und Poren fliessen. Dabei wird angenommen, dass das Metall unter der Deckschicht sein Potential entsprechend dem umgebenden Elektrolyten beibehält. Müller [20] beobachtete an liegenden Anoden die Bildung von Deckschichten aus dem entstandenen Metallsalz, nachdem dessen Sättigungskonzentration in der Nähe der Elektrode erreicht worden war. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionsverläufe sowie das Problem der Porenflächen wurden von ihm quantitativ behandelt und von Mitarbeitern weiterverfolgt (z. B. Machu [32]).

Wenn bei fortschreitender Ausbildung der Deckschicht die Porenfläche immer kleiner wird, so steigt bei einem gewissen Stromfluss die Stromdichte in den Poren auf sehr hohe Werte an. Dadurch werden neue Reaktionen, nämlich die Bildung von höherwertigen Ionen oder von Sauerstoff, und chemische Passivität möglich. Damit ist nun ein echter Potentialanstieg verbunden, der auch noch eine gewisse Zeit bestehen bleibt, wenn man den belastenden Strom unterbricht. Falk, Krieg und Lange [33] untersuchten die mit der chemischen Passivität verbundene «Wechselpolarisation».

Die meisten gebräuchlichen Metalle verdanken ihre Beständigkeit der Passivierung im Sinne von Pourbaix [28]. Deshalb ist diese für die Korrosionsforschung von grosser Bedeutung. Die Passivierung zeigt sich meistens durch eine Potentialveredelung an. Deshalb ist von diesem Standpunkte aus gesehen der Potential-Zeit-Verlauf ein wichtiges Mittel zum Studium der Korrosion, besonders für die Voraussage, ob sich ein Metall passiviert oder nicht [20, 16, 34]. Im Gegensatz zum zeitlichen Verlauf der Potentiale gestattet die Lage der Potentiale meist keine Schlüsse auf das Korrosionsverhalten. Von Uhlig [21] wird aber die Ansicht vertreten, dass auch Potential-Zeit-Kurven meist keinen Aufschluss geben können über die Intensität der Korrosion sowie die Wirkung von Inhibitoren.

*Differentielle Belüftung.* Alle Evans [16] bekannten Fälle von Passivität lassen sich auf Deckschichten zurückführen. Für ihn ist aber das Primäre nicht der Film, wie für Bengough und Wormwell [16], sondern die Belüftung, das heisst, der Zutritt von Sauerstoff.

Evans behandelte aus diesem Grunde ganz besonders das Problem der differentiellen Belüftung. Er beobachtete die Korrosionserscheinungen, die durch einzelne Tropfen von Kaliumchloridlösung auf Eisen hervorgerufen wurden. Im Zentrum der Tropfen wurde das Eisen am stärksten korrodiert. Am Rande, wo der Sauerstoff rascher zum Metall diffundieren konnte, blieb dieses weitgehend unangegriffen. In der Randzone reagierte der Elektrolyt alkalisch. Es konnten auch Lokalströme innerhalb eines Tropfens gemessen werden. Die besser belüfteten Stellen wirkten eindeutig als Kathoden, die Zentren als Anoden. Bei teilweise eingetauchten Metallproben herrschen in manchen Fällen analoge Verhältnisse. Die besser belüfteten Stellen direkt an der Wasserlinie wirken als Kathoden und werden weniger angegriffen als tiefer eingetauchte Partien.

Evans teilt die Ansicht von Tödt, dass es Oxydfilme sind, die die eigentlichen Kathoden bilden. Wie nach dieser Ansicht zu erwarten ist, kann man in sauren Lösungen, wo Deckschichten unbeständig sind, die normale Wirkung der differentiellen Belüftung nicht feststellen. Diese Deckschichttheorie erklärt auch das scheinbare Paradoxon, das darin besteht, dass bei der differentiellen Belüftung solche Stellen weniger angegriffen werden, die dem sonst korrodierenden Sauerstoff mehr ausgesetzt sind. Evans schreibt solchen oxydischen Deckschichten die gleichen Eigenschaften zu wie Gatty und Spooner [10] dem von ihnen angenommenen Film von adsorbiertem Sauerstoff, der Elektronen durchlassen, Metallionen dagegen zurückhalten soll.

Die Erscheinungen der differentiellen Belüftung lassen sich quantitativ besser erfassen, wenn die anodischen und kathodischen Gebiete getrennt vorliegen. Deshalb wurden Belüftungselemente hergestellt, in denen von zwei Elektroden des gleichen Metalles die eine besser mit Sauerstoff versorgt wird als die andere. In einer äusseren Verbindung der beiden Elektroden wird der fliessende Strom gemessen. Mit den Potentialsonden geeigneter Bezugselektroden werden die Potentiale der Elektroden erfasst. Der Gewichtsverlust der Kathode entspricht der Lokalelementtätigkeit auf dieser Elektrode. An der Anode setzt sich der Gewichtsverlust zusammen aus der Korrosion durch die Lokalstromtätigkeit und durch den Strom, der in der äussern Verbindung fliess.

Wenn die Elektrodenräume durch ein Diaphragma voneinander getrennt sind, kann der Sauerstoff von der Anode ganz ferngehalten werden. Bannister [35] konnte zeigen, dass unter diesen Bedingungen die Korrosion der unbelüfteten Anode, dem Gesetz von Faraday folgend, dem Strom entspricht, der im äussern Stromkreis gemessen wird. Evans [16] ist der Ansicht, dass bei kleinem Gesamtwiderstand eines Belüftungselementes die Korrosion einer gleichmässig belüfteten Elektrode im allgemeinen kleiner ist als diejenige der unbelüfteten. Das Belüftungselement liefert demnach dasselbe Ergebnis wie der Tropfenversuch.

Eine eingehende Betrachtung der differentiellen Belüftung haben auch Gatty und Spooner [10] ange stellt. Sie suchten nach Gründen für die Entstehung von differentieller Belüftung. Wegen der geometrischen Anordnung in den Korrosionszellen können gewisse Stellen schlechter von Sauerstoff erreicht werden als andere. Auch Metallstellen, die mit lockeren Korrosionsprodukten überzogen sind, erhalten weniger Sauerstoff aus der Lösung als das blanke Metall. Deshalb können bedeckte Partien als Anoden wirken. Gatty und Spooner stellten die theoretischen Bedingungen auf, unter denen in einem Belüftungselement der messbare Strom grösser bzw. kleiner als die Summe der Lokalströme ist. Dabei spielt neben den Widerständen auch die Polarisation der Lokalelemente (die «Selbstpolarisation») eine wichtige Rolle.

Die Theorie der differentiellen Belüftung wurde hauptsächlich von Denison (z. B. [16, 21, 36]) in der Praxis angewendet. Seine Versuche führten ihn zur Ansicht, dass im allgemeinen Metalle im Boden weniger angegriffen werden, wenn viel Sauerstoff vorhanden ist.

*Das Prinzip der Einfangfläche.* In den Belüftungselementen ist die Korrosion durch Lokalelementwirkung eigentlich als störender Faktor aufgetreten. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, hat Tödt [11] für seine Studien ein Element gewählt, das aus dem zu untersuchenden Metall und einem edleren, meist Platin, besteht. Das Platin bildet eine unangreifbare Kathode, auf der keine Lokalelementtätigkeit erwartet wird.

Bei dem «Lokalelementmodell» von Tödt handelt es sich nicht um etwas grundsätzlich Neues. Schon Bauer und Vogel [37] hatten Eisen systematisch mit anderen Metallen in galvanischen Korrosionselementen untersucht. Wenn sie ein unedleres Metall mit dem Eisen verbanden, so wurde dieses in lufthaltiger, einprozentiger Kochsalzlösung um so weniger angegriffen, je unedler das andere Metall war. Heute wird dieses Prinzip in der Praxis angewandt, um Metalle kathodisch zu schützen. In Kontakt mit einem edleren Metall wurde aber das Eisen im selben Elektrolyten viel stärker korrodiert als für sich allein, während das mit dem Eisen verbundene edlere Metall vor der Korrosion geschützt blieb.

Ein weiteres interessantes Versuchsresultat stammt von Whitman und Russell [38]: Sie bestimmten den Gewichtsverlust, den ein Stahlstück in einer gewissen Zeit in sauerstoffhaltigem Wasser erlitt. Darauf überzogen sie drei Viertel des Stahlstückes mit Kupfer und fanden unter denselben Bedingungen wieder den gleichen Gewichtsverlust. Das Kupfer war unangegriffen geblieben, und der ganze Gewichtsverlust hatte sich auf das unbedeckte Viertel der Oberfläche konzentriert. Dieses Ergebnis wird wie folgt erklärt: Bei den Bedingungen des Versuches war die Menge des Sauerstoffes massgebend, die an das gesamte Metall gelangte. Evans bezeichnete in diesem Falle die totale Oberfläche als Einfangfläche für Sauerstoff.

Tödt setzt bei seinen Versuchen ebenfalls voraus, dass die Nachlieferung von Sauerstoff für die Korrosion geschwindigkeitsbestimmend sei. Er bestimmte den Gewichtsverlust einer isolierten Metallprobe in sauerstoffhaltigen Elektrolyten. Wenn er dann diese Metallprobe mit einem Stück edleren Metalls von gleich grosser Oberfläche verband, verlor sie in der gleichen Zeit das Doppelte an Gewicht. Der Strom, der zwischen den beiden Metallen floss, entsprach dem Gewichtsverlust des isoliert eingetauchten unedleren Metalls. Tödt bezeichnete ihn als Reststrom. Dieser war weitgehend unabhängig vom Gesamtwiderstand des Lokalelementmodells, von der Oberflächengrösse des unedleren Metalls und von der E.M.K., das heisst von der Art des edleren Metalls. Der Reststrom war hauptsächlich abhängig von der Ausdehnung des edleren Metalls und von der Zufuhr von Sauerstoff zum edleren Metall. Die Versuche von Akimov und Mitarbeitern [39] am Element Zink/Kupfer bestätigten die Ergebnisse von Tödt.

Eine bestimmte Metalloberfläche im kurzgeschlossenen Lokalelementmodell verbraucht demnach bei gegebenen Bedingungen immer gleich viel Sauerstoff, unabhängig davon, wie edel das Metall ist und ob es korrodiert oder nicht. Tödt [12] nahm deshalb an, dass auch bei einem Metall, das korrodiert, fast die ganze Oberfläche kathodisch sei. Eisen, das korrodiert, wäre demnach immer fast vollständig mit einer kathodisch wirkenden Oxydhaut bedeckt. Später änderte Tödt [40] jedoch seinen Standpunkt, indem er sich der Ansicht von Tomaschov [22] anschloss, nach der die kathodisch wirksame Fläche an Eisen, das korrodiert, klein ist.

Für die praktische Korrosionsforschung findet Tödt [11] die Potentialmessungen im allgemeinen weniger aufschlussreich als die Strommessungen. Im Handbuch von Uhlig [21] wird aber vorgeschlagen, auch in galvanischen Korrosionselementen die Potentiale zu bestimmen. Zur wissenschaftlichen Erfassung eines Korrosionsfalles ist es sicher zweckmässig, alle messbaren Grössen zu ermitteln und vor allem bei Versuchen gleichzeitig den Strom- und den Potentialverlauf festzuhalten.

*Die Polarisationskurven.* Die Strom-Spannungs-Kurven sind ein wichtiges Hilfsmittel für das Studium der elektrochemischen Korrosionsvorgänge. Die Art, wie Evans [16] seine Polarisationsmessungen darstellt, ist besonders aufschlussreich. Die anodische und die kathodische Polarisationskurve werden im selben Koordinatensystem aufgezeichnet. Dabei sind auf der Abszisse sowohl anodische als auch kathodische Stromdichten vom Nullpunkt aus nach rechts aufgetragen (Figur 1). Die Polarisationskurven stammen von den Elektroden eines Korrosionselementes. Wenn sein Gesamtwiderstand vernachlässigt werden kann, entspricht der Schnittpunkt der beiden Polarisationskurven dem Strom und dem gemeinsamen Elektrodenpotential im kurzgeschlossenen Korrosionselement. Ist der Elektrolytwiderstand  $R$

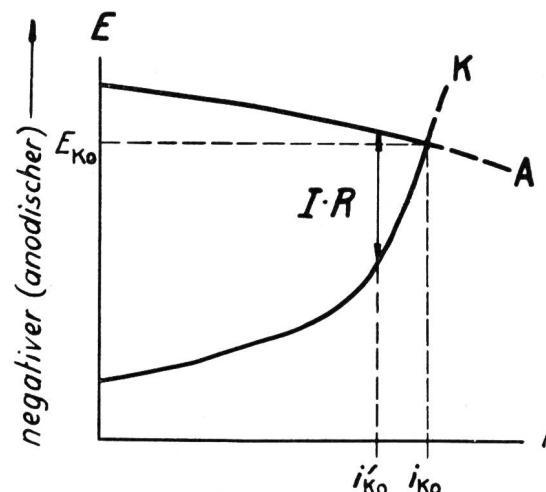


Fig. 1. A anodische und K kathodische Polarisationskurve eines Korrosionselementes.  $i_{K_o}$  und  $i'_{K_o}$  sind «Korrosions-Stromdichten»,  $E_{K_o}$  ist das «Korrosions-Potential»

beträchtlich, so sind die Elektrodenpotentiale im geschlossenen Korrosionselement um den Spannungsabfall  $I \cdot R$  verschieden, wenn der Strom  $I$  zwischen den Elektroden fliesst.

Die Polarisationskurven zeigen, durch welchen Vorgang ein bestimmter Korrosionsfall kontrolliert (englisch: controlled) ist. Je nachdem, ob die Anode oder die Kathode mehr polarisiert ist, wird von anodischer bzw. kathodischer Kontrolle gesprochen [16]. Daneben gibt es auch eine gemischte Kontrolle, wenn sich sowohl Kathode als auch Anode beträchtlich polarisieren. Wird keine der Elektroden merklich polarisiert, so ist die Korrosion durch den Widerstand im Element kontrolliert [41]. Brown und seine Mitarbeiter [42] beschreiben im weitern noch die sogenannte Diffusionskontrolle. Sie ist eigentlich nur als Spezialfall der kathodischen Kontrolle aufzufassen. Die Diffusionskontrolle tritt auf, wenn die Kathode depolarisiert wird durch Oxydationsmittel, die an ihre Oberfläche diffundieren.

Die Anodenpotential-Stromdichte-Kurven für sich geben Aufschluss über Filmbildungs- und Zusammenbruchs-Charakteristiken. Kathodenpotential/Stromdichte-Kurven zeigen, ob kathodische Bezirke vorhanden sind, die Korrosion verursachen können [21].

*pH/Potential-Diagramme.* Es ist von grundsätzlicher Bedeutung, zu wissen, ob Korrosion unter bestimmten Bedingungen thermodynamisch möglich ist oder nicht. Die interessantesten Bedingungen scheinen dabei der pH-Wert und das Potential zu sein. In einem pH/Potential-Diagramm werden durch Kurven für bestimmte Reaktionen Gebiete abgetrennt, in denen Korrosion möglich bzw. unmöglich ist und wo Passivierung auftreten kann.

Lochte und Paul [27] untersuchten auf Grund von pH/Potential-Kurven theoretisch die möglichen Vorgänge an einer Eisenelektrode. Sehr eingehend wurden die pH/Potential-Diagramme von Pourbaix [28] bearbeitet.

## ZUR UNTERSUCHUNG DER KORROSION VON BLEI-KABELMÄNTELN

*Das Problem der Korrosionsforschung.* Die Korrosionsforschung kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten betrieben werden. Soll unmittelbar ein bestimmtes Korrosionsproblem aus der Praxis gelöst werden, so müssen in einem Korrosionsversuch die Verhältnisse der Praxis möglichst genau nachgeahmt werden. Sucht man hingegen allgemein gültige Erkenntnisse von wissenschaftlichem Wert, so müssen klare und übersichtliche Versuchsbedingungen eingehalten werden.

In den Handbüchern der Korrosionsforschung sind die gebräuchlichen Untersuchungsmethoden beschrieben. Bei Korrosionsversuchen werden folgende Größen einzeln oder gemeinsam bestimmt: Gewichtsverluste, Menge der Korrosionsprodukte, Verbrauch von Sauerstoff, Potentiale, Ströme und Widerstände. Das zu untersuchende Metall befindet sich allein oder mit andern Metallen zu Elementen verbunden ganz oder teilweise eingetaucht in Elektrolyten, in aggressiven Dampfatmosphären, in Tauchanlagen oder in Sprühbädern. Sollen die Versuche wissenschaftlichen Wert haben, so müssen die Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung von Gasatmosphären, Zusammensetzung, pH-Wert und Zirkulation des Elektrolyten, Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit des untersuchten Metalles sowie die Strombelastung, genau beachtet und wenn möglich konstant gehalten werden.

Entsprechend den Forderungen der Praxis und der Wissenschaft gilt es, aus den vielen möglichen Untersuchungsmethoden die für ein bestimmtes Korrosionsproblem geeigneten auszuwählen.

### Besondere Eigenschaften von Blei

*Robinson* und *Featherly* [43] bezeichnen als besondere Eigenschaften von Blei dessen Normalpotential, die hohe Wasserstoffüberspannung, die schwere Löslichkeit vieler Verbindungen und die leichte Bildung schützender Oxyd- oder Hydroxydfilme in Wasser oder feuchter Luft, den amphoteren Charakter sowie das grosse elektrochemische Aequivalent.

*Das Potentialverhalten.* Mit seinem Normalpotential von  $-0,122$  V gegen  $n\text{-H}_2$  (die Normal-Wasserstoffelektrode) sollte sich Blei in Säuren unter Wasserstoffentwicklung leicht lösen. Dies verhindert aber die hohe Überspannung des Wasserstoffes am Blei. *Glassstone* [44] gibt dafür Werte von  $0,5$  bis  $0,6$  V an, *Schikorr* [45]  $0,5$  V.

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle ist Blei etwas edler als Eisen. In der Praxis verhält sich denn auch Blei meistens kathodisch gegen Eisen, kann aber ausnahmsweise auch anodisch, das heißt unedler sein als Eisen [16]. Nach *Uhlig* [21] ist Blei in alkalischen Lösungen anodisch gegen Eisen, nach *Hofmann* [46] aber auch in Schwefelsäure. Besonders stark gerostetes Eisen ist oft positiver als

Blei [43]. Wenn also Blei gelegentlich unedler ist als Eisen, so kann es stark korrodieren, falls es mit dem Eisen leitend verbunden ist.

*Schmied* und seine Mitarbeiter [47] fanden an Blei in Bleinitratlösungen bestimmter Konzentrationen etwas negativere Potentiale als die Berechnung nach *Nernst* ergab, was sie auf Hydrolyse zurückführten. Im allgemeinen ist aber Blei bekannt dafür, dass es leicht das reversible Potential gegen seine Eigenionen annimmt. Deshalb sagen *Pontelli* und *Poli* [48], Blei sei ein «typisch normales» Metall. Sie massen die Polarisation der Reaktion



in einer einnormalen Lösung von Bleinitrat und Bleiazetat. In der Azetatlösung steigt sowohl die anodische als auch die kathodische Polarisation rascher an mit der Stromdichte als in der Nitratlösung. Jedoch kann auch hier die Polarisation von etwa  $50$  mV bei  $20$  mA/cm $^2$  (anodisch wie kathodisch) als klein und damit die Reaktion (7) als wenig gehemmt bezeichnet werden. Dass das Blei trotzdem relativ korrosionsfest ist, verdankt es zum grössten Teil den Schutzfilmen.

*Schutzschichtbildung.* Blei bildet mit vielen Anionen schwerlösliche Verbindungen. Damit ist die erste Bedingung dafür erfüllt, dass sich auf Blei Schutzfilme bilden können [19]. Die schwerlösliche Verbindung muss in festhaftender, möglichst porenfreier Schicht unmittelbar am Blei entstehen.

Als besonders schützend für Blei haben sich in der Praxis die Silikate, Sulfate, Carbonate und Chloride erwiesen, die im Boden vorkommen. Im Gegensatz dazu sind diejenigen organischen Säuren gefährlich, die leichtlösliche Bleiverbindungen bilden. *Dension* [49] fand aber sogar Böden mit organischen Säuren wenig korrosiv, wenn sie viel Chlorid und Sulfat enthielten. In alkalischen Böden, die schützende Anionen enthalten, bezeichnet er Blei als praktisch unkorradiert. Auch Kolloide und gewisse organische Verbindungen können nach *Burns* [50] das Blei schützen.

In destilliertem Wasser wird Blei durch den gelösten Sauerstoff angegriffen. Die Intensität dieses Angriffes ist abhängig vom Kohlensäuregehalt des Wassers. Wenn sich primär Karbonat bildete, war das Blei in den Versuchen von *Schikorr* [45, 51] geschützt; bildete sich aber zunächst das besser lösliche Hydroxyd, so schritt der Angriff fort. In kalk- oder noch besser silikathaltigem Wasser ist Blei meist durch einen Film geschützt. Wird Blei in kalkhaltigen Böden kathodisch belastet, so bedeckt es sich mit einem Schutzfilm von Kalziumkarbonat [50].

Wenig Chlorid beschleunigt die Korrosion von Blei; höhere Konzentrationen wirken schützend, weil ein Chloridfilm gebildet wird, aber auch, weil die Löslichkeit von Sauerstoff zurückgeht. Diese Ansicht von *Uhlig* [21] stimmt überein mit den Ergebnissen von *Friend* und *Tidmus* [52], die bei einer bestimmten kleinen Kaliumchlorid-Konzentration ein Maximum der Bleikorrosion fanden.

Dass auch filmbedecktes Blei oft fast das reversible Potential der Reaktion (7) annimmt, führen Gatty und Spooner [10] darauf zurück, dass die kathodischen Bereiche «selbstpolarisiert» oder im Verhältnis zu den anodischen Gebieten klein sind. Wenn sich das Blei anodisch wenig polarisiert, muss angenommen werden, dass die Deckschicht locker bzw. porig sei. In Böden mit schützenden Anionen muss demnach das Blei dicht bedeckt sein, denn die Polarisationskurven von Denison [49] zeigen, dass in solchen Böden die Korrosion unter anodischer Kontrolle steht. In gefährlichen Böden korrodiert das Blei unter kathodischer Kontrolle.

Wenn dicht bedecktes Blei anodisch belastet wird, kann es sich stark polarisieren. Wird dabei das Potential positiver als + 2 V gegen n-H<sub>2</sub>, so findet die Reaktion

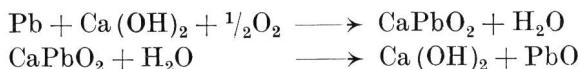


statt [16]. Sie kommt in der Korrosionspraxis nur selten vor.

An kathodisch belastetem Blei kann sich durch Elektrolyse aus Alkalien oder Erdalkalien Hydroxyd bilden, welches das Blei angreift.

*Der amphotere Charakter.* Wie andere amphotere Metalle, bildet auch Blei Oxyde und Hydroxyde, die sowohl in starken Säuren als auch in starken Basen löslich sind. Die Oxyde wirken gegenüber starken Basen als Säuren. Deshalb korrodiert das Blei sowohl in alkalischer als auch in saurer Umgebung.

Die Plumbite oder Plumbate bilden bei der Korrosion nur Zwischenprodukte. In der Reaktion von Schikorr [45] wirkt das Calciumhydroxyd bloss als Katalysator, während für die Korrosion Sauerstoff verbraucht wird:



Auch die Korrosion durch Natriumhydroxyd führt bei Albano [53] über Plumite zu Oxyd oder Karbonat.

Es wurde vielfach beobachtet, dass Bleikathoden durch Alkali- oder Erdalkali-Hydroxyd korrodiert werden. Schikorr [45] nimmt dies sogar für Lokalkathoden an.

*Verschiedene Korrosionseigenschaften.* Blei zeichnet sich durch ein besonders grosses elektrochemisches Äquivalent aus. Eine bestimmte Elektrizitätsmenge setzt bei Blei 3,5 mal mehr Gewicht und 2,5 mal mehr Volumen um als bei Eisen [43]. Deshalb verlor Blei bei den Versuchen von Yakhoutov [54] in organischen Säuren mehr Gewicht als Eisen.

Viele Arbeiten behandeln das Korrosionsverhalten von Blei in verschiedenen Umgebungen. Die Korrosion in destilliertem und natürlichem Wasser beschrieben zum Beispiel Hofmann [46], Evans [16] und Miles [55]. Wie Bruns [50] zeigte, wird Blei in Wasser proportional zum Sauerstoffgehalt der Atmosphäre über dem Wasser korrodiert. Auch für Schikorr [45] ist Sauerstoff die wichtigste angreifende Substanz in Wasser.

Blei wird nach Burns [50] im Boden angegriffen, wenn dieser Sauerstoff, Nitrate, Chloride, Hydroxyde und organische Säuren in Lösung enthält, während Böden mit löslichen Sulfaten und Karbonaten sowie Kolloiden und gewissen organischen Substanzen nicht korrosiv sind. Denison dagegen [49] betrachtet Sauerstoff und Chloride als schützend. Blei bezeichnet er als das einzige gebräuchliche Metall, das in Böden mit viel gelösten Salzen und wenig Sauerstoff nicht ernsthaft korrodiert wird [56].

Die scheinbaren Widersprüche in den erwähnten Ergebnissen zeigen, dass über die Korrosivität von Böden gegen Blei nichts Allgemeines ausgesagt werden kann. Die einzelnen Versuchsresultate hängen immer von den besonderen Verhältnissen ab.

Das Korrosionsverhalten von Blei in Böden ist von besonderer Bedeutung für die Blei-Kabelmäntel.

### Spezielle Verhältnisse bei Blei-Kabelmänteln

*Blei als Material für Kabelmäntel.* Blei hat sich bis jetzt als Metall für Kabelmäntel behauptet, weil es besonders duktil und relativ korrosionsbeständig ist. Versuche mit Aluminium und Stahl scheinen bisher nicht zum gewünschten Erfolg geführt zu haben. Neuerdings werden auch organische Kunststoffe angewendet [57]. Sie konnten aber bis jetzt das Blei noch nicht verdrängen.

Da Blei-Kabelmäntel fast ausschliesslich unter Mitwirkung von Sauerstoff korrodieren, kann man mit Hofmann [46], Burns [50], Logan und Romanoff [58] sowie Denison und Romanoff [59] annehmen, dass die Reinheit des Bleis eine geringe Rolle spielt. Blei, das mit Antimon bzw. Tellur legiert war, wurde im Boden gleich wie reines Blei korrodiert [59]. Anderseits wird aber auch die Ansicht vertreten, Reinblei werde weniger stark korrodiert als legiertes [1].

Edlere Einschlüsse und namentlich Oxyde bilden die wichtigsten Inhomogenitäten der Bleioberfläche. Mechanische Spannungen spielen bei Blei nicht die gleiche Rolle wie bei andern Metallen, da bei Blei die Spannungsverfestigung, aber auch elastische Spannungen, durch Erholung und sogar Rekristallisation unmittelbar abgebaut werden. Aber die Kristallite machen die Bleioberfläche inhomogen [53]. Die Korngrösse von Kristalliten in Blei-Kabelmänteln wurde von Künzler [60] untersucht. Evans [16] weist darauf hin, dass der Korrosionsangriff an den Korngrenzen besonders gefährlich sei. Sandmeier [1] ist sogar der Ansicht, dass jede Korrosion an den Korngrenzen beginne.

*Korrosionshemmende Überzüge.* Um das Blei vor Korrosion zu schützen, überzieht man es meist mit Faserstoffen, die mit Bitumen getränkt sind. Dabei ist die Benetzbarkeit und die Porosität der Schutzschicht wichtig [16]. Sandmeier [1] stellte fest, dass die Bitumenschutzschicht den elektrischen Widerstand zwischen Kabel und Boden nicht wesentlich erhöht. Relativ gut leitende Poren können also nicht vermieden werden. Aber die Schutzschicht kann die

Einfangfläche für Sauerstoff, das heisst, die kathodisch wirkende Fläche, wesentlich verkleinern und damit die Korrosion vermindern.

Da jedoch Bleiionen fast ungehemmt aus dem Blei austreten, ist nicht zu erwarten, dass in den Poren anodische Polarisation auftritt und dadurch das Blei geschützt wäre. Im Gegenteil besteht die Gefahr, dass sich der anodische Angriff auf die Poren konzentriert [3, 16]. Als weitere Gefahrenquelle in den Bitumen- und besonders Teerüberzügen wird das Phenol betrachtet, durch welches das Blei in gefährlicher Weise korrodieren soll [1, 2, 45, 51, 61].

*Mechanischer Schutz.* Das bitumierte Kabel bekleidet man oft mit einer Stahlbandarmatur, oder das Kabel wird in eiserne Kanäle, sogenannte Zores-eisen, verlegt. Diese mechanischen Schutzeinrichtungen vermindern gleichzeitig auch die Korrosion durch Fremdströme [46].

Da unter gewissen Bedingungen das Eisen edler ist als das Blei, können die Eisenarmaturen als Kathoden gegen den Bleikabelmantel wirken, wobei dieser korrodiert. In einem kohlenstoffhaltigen Boden wurde ein Bleikabelmantel sogar dadurch angegriffen, dass er mit einer benachbarten Rohrleitung aus Eisen ein galvanisches Element bildete (Thompson [62]). Im allgemeinen soll aber der Kontakt mit Eisen für Blei nicht gefährlich sein, weil sich das Blei durch einen Oxydfilm schützt [1]. Edlere Metalle dagegen, wie zum Beispiel Kupfer, sind bei metallischer Verbindung mit dem Blei für dieses unbedingt gefährlich [61]. Wenn durch einen besonderen Korrosionsvorgang lösliche Eisen-III-Salze entstehen, können auch diese als Oxydationsmittel das Blei angreifen [45].

*Einflüsse des Bodens.* Nackte, nicht asphaltierte Kabel können an Stellen angegriffen werden, wo sie grobe Erdknollen berühren, weshalb grobkörniger Boden korrosiver ist als feinkörniger [46]. Diese Angriffsart wird Kontaktkorrosion genannt. Sie röhrt daher, dass die Kontaktstellen schlecht belüftet sind [16]. Sind aber die Kabel bitumierte, so ist es unwahrscheinlich, dass durch die Inhomogenität des Bodens Lokalelemente entstehen [21].

Ein Bleikabelmantel kann mit verschiedenen Böden, die er durchläuft, Konzentrationsketten bilden. An den Kontaktstellen verschiedener Gesteine und Böden, und besonders an solchen gegen Kalk, ist Blei gefährdet, weil durch die Reaktion mit dem Kalk die Bleiionen entfernt werden können. In der Nähe von Mineralquellen können Elemente auftreten von der Art «Blei/salziger Boden/gewöhnlicher Boden/Blei» [16, 46]. Ist das Kabel durch verschiedene belüftete Böden oder Gewässer verlegt, so sind auch Belüftungselemente im Grossen möglich.

*Fremdströme.* Den Kabeln benachbarte elektrische Anlagen, besonders Bahnen und Starkstromleitungen, können im Boden Streuströme erzeugen, die den Kabelmantel als Leiter benützen. Diese Ströme verlassen

an bestimmten Stellen den Kabelmantel, indem Bleiionen austreten und das Kabel korrodiert. Teer und Bitumenüberzüge schützen nach den Versuchen von Reiner [63] das Kabel nicht vor Streustromkorrosion. Gerade in den Poren von isolierenden Bitumenüberzügen kann gefährlicher Lochfrass entstehen [16]. Auch wenn die auf die gesamte Kabelmantelfläche berechnete Stromdichte sehr klein ist, kann der Kabelmantel stellenweise durchlöchert werden, wenn sich der anodische Strom auf solche Punkte konzentriert [1, 45]. An Stellen solcher Korrosion reichern sich lösliche Anionen des Bodens, wie  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , an und verbinden sich mit den Bleiionen zu schwerlöslichen Salzen. Diese werden als Nachweis für Fremdstromkorrosion herangezogen [45, 46].

An den kathodischen Stellen, wo der Strom eintritt, wird die Umgebung meist alkalisch, wodurch der Blei-Kabelmantel ebenfalls angegriffen werden kann [1, 16, 45]. Über die Korrosion durch Wechselstrom wurden verschiedene Ansichten geäussert [1, 61, 64]. Sie scheint im allgemeinen nicht gefährlich zu sein.

### Wahl der Untersuchungsmethoden

Die Korrosion von Blei durch Sauerstoff ist in der Praxis so wichtig, dass ihr Beachtung geschenkt werden muss, wenn allgemeine Versuche angestellt werden. Die kathodische Wirkung des Sauerstoffs kann dadurch weitgehend eingeschränkt werden, dass die Kabelmäntel mit Bitumenschichten überzogen werden. Aber in den Poren dieser Schichten kann ein konzentrierter anodischer Angriff auftreten. Diesem kann nur durch kathodische Belastung des Kabels, das heisst durch den sogenannten kathodischen Schutz begegnet werden. Deshalb sollte auch die kathodische Polarisation studiert werden. Schliesslich sind für Blei auch die Deckschichten von grosser Bedeutung, da ihnen das Blei seine natürliche Korrosionsbeständigkeit verdankt.

Vom praktischen Standpunkte aus wären Versuche mit Böden als Elektrolyten interessant erschienen. Dabei hätten aber komplizierte Bedingungen geherrscht, die kaum zu kontrollieren gewesen wären. Um Ergebnisse von wissenschaftlichem Wert zu gewinnen, wurden deshalb möglichst einfache Elektrolyte gewählt. Obwohl die Deckschichten für die Praxis bedeutungsvoll sind, musste von Versuchen ausgegangen werden, bei denen Deckschichten vermieden wurden. Auf diese Weise waren allgemeinere und damit wertvollere Folgerungen für die Praxis zu erwarten.

In diesem Sinne wurde in der vorliegenden Arbeit das Tödtsche Lokalelementmodell Blei/Platin gewählt, um das Problem der Einfangfläche zu untersuchen. Essigsäurehaltige Elektrolyte wurden vorgesehen, um Deckschichten auszuschliessen, dagegen Elektrolyte mit Chlorid und Karbonat, um Deckschichten zu erzeugen. Das Studium am Lokalelementmodell liess sich dadurch vertiefen, dass auch die Elektroden-

potentiale gemessen wurden. Dann wurde das elektrochemische System Blei/Platin mit einer äussern Stromquelle belastet, damit die kathodische Polarisierung erfasst werden konnte.

Es wurde nicht versucht, die aufgetretenen Deckschichten chemisch und kristallographisch zu untersuchen, da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Im experimentellen Teil werden die Ausdrücke «Deckschicht» oder «Film» oft auch dann verwendet, wenn eine Deckschicht nicht direkt beobachtet wurde, sondern wenn auf ihre Existenz nur indirekt geschlossen wurde, das heisst, wenn nur ein Deckschichteffekt vorlag.

## DAS KORROSIONSELEMENT

### Begriffe, Definitionen und Einheiten

Es gibt verschiedene Arten von (galvanischen) Korrosionselementen. In einem gemeinsamen Elektrolyten kann das zu untersuchende Metall mit einem edleren Metall zu einem Element verbunden werden. Zwei Elektroden des zu untersuchenden Metalles können eine Konzentrationskette bilden. In Belüftungselementen wird die eine von zwei Elektroden des zu untersuchenden Metalles besser mit Sauerstoff beliefert als die andere. An der einen Elektrode kann allenfalls eine dichtere Bedeckung den Sauerstoff stärker hindern, an das Metall zu gelangen, als an der andern Elektrode.

Zwischen den Elektroden des galvanischen Elementes fliesst der galvanische Strom, der an der Anode die galvanische Korrosion erzeugt [21]. Diese ist normalerweise proportional dem galvanischen Strom, wie es das Gesetz von Faraday verlangt, kann aber grösser sein, wenn sich das Korngrenzenmaterial auflöst und Kristallite aus der Elektrode herausfallen.

Erfährt die Anode ausser der galvanischen noch zusätzliche Korrosion, so wird diese Lokalstrom-Korrosion genannt. Im folgenden soll also der Ausdruck «Lokalstrom-Korrosion» nicht unbedingt darauf hinweisen, dass örtlich getrennte Lokalkathoden und -anoden vorhanden seien. Von positivem bzw. negativem Differenzeffekt wird gesprochen, wenn die Lokalstromkorrosion durch zusätzliche galvanische Korrosion vergrössert bzw. verkleinert wird [21].

In der Literatur, oft sogar innerhalb einzelner Veröffentlichungen, findet man Angaben über die Intensität der Korrosion, ausgedrückt in Gewichtsverlust während einer bestimmten Dauer und an einer gewissen Oberflächengrösse, neben Angaben über Stromdichten in Korrosionselementen. Dabei sind für die genannten Grössen die verschiedensten Einheiten zu finden. Um verschiedene Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind in dieser Arbeit sowohl die Lokalstrom-Korrosion als auch die galvanische Korrosion als Stromdichte in  $\text{mA/cm}^2$  angegeben. Die Lokalstrom-Korrosion ist nach dem Gesetz von Faraday aus dem Gewichtsverlust berechnet.

### Der Einfluss des Widerstandes

Um ein Lokalelement in einem Modell nachzuahmen, muss der Gesamtwiderstand, gegeben durch den äusseren Widerstand und den Abstand der Elektroden im Elektrolyten, möglichst klein gewählt werden. Deshalb sind die Elektroden meist über ein niederohmiges Strommessinstrument verbunden. *Wikert* und *Wiehr* [65], die den Einfluss des Widerstandes im Eisen-Belüftungselement untersuchten, konnten den Gesamtwiderstand auf 10 Ohm beschränken. Oft wird sogar eine besondere Schaltung für widerstandsfreie Strommessung angewendet [3, 21]. *Brown* und *Mears* [66] erhielten mit einer solchen Schaltung in ihren Korrosionselementen 1 bis 6% mehr Strom als mit der gewöhnlichen Anordnung. In dem Korrosionselement Blei/Platin stellte *Nitschmann* [67] bei schlecht leitenden Elektrolyten fast hundertmal weniger galvanischen Strom fest als bei gut leitenden Elektrolyten.

In dem idealen Lokalelementmodell nach Tödt [11], wo die Diffusion des Sauerstoffs zu den Elektroden für die Korrosionsvorgänge allein geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte der Widerstand keinen Einfluss ausüben. Die genannten Beispiele zeigen aber, dass ein hoher Widerstand im Korrosionselement für die Wirkungsweise mitbestimmend sein kann.

### Einfluss von anodischer und kathodischer Fläche

In einem Korrosionselement von geringem Gesamtwiderstand kann der Strom nur begrenzt sein durch die Polarisierung einer oder beider Elektroden. Da bei den meisten Korrosionselementen die Diffusion von Sauerstoff an die Kathode mehr oder weniger geschwindigkeitsbestimmend ist, polarisiert sich vornehmlich die Kathode. Sie nimmt das Potential der Anode an, auch wenn sie viel grösser ist als die Anode. Sie ist nur um den kleinen Spannungsabfall im Element positiver als die Anode. So stellte sich zum Beispiel an einer Kupferelektrode, die mit einer fünfzigmal kleineren Zinkelektrode in belüfteter Kaliumsulfatlösung kurzgeschlossen war, ein Potential ein, das kaum positiver war als das Zink-Ruhepotential. Das Zink war also kaum polarisiert [10]. In einem andern Falle behauptete eine Eisenelektrode ihr Potential noch gegen eine fünfhundertmal grössere Kupferelektrode [26].

Wegen der geringen anodischen Polarisierung, verglichen mit der kathodischen, ist der galvanische Strom in weiten Grenzen unabhängig von der Grösse der Anode, was *Brown* und seine Mitarbeiter [42] anhand von Polarisationskurven erläutern. So war in dem belüfteten Korrosionselement von *Akimov* und seinen Mitarbeitern [39, 68] der galvanische Strom proportional der Kupferfläche, auch wenn diese fünfzigmal grösser war als die Fläche der mit ihr verbundenen Zinkelektrode. Erst als die Kupferkathode die dreihundertfache Oberfläche der Zinkanode auf-

wies, war diese bei *Herzog* [69] so stark polarisiert, dass die kathodische Stromdichte auf  $\frac{1}{4}$  absank.

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass schon eine relativ sehr kleine Anode ein edleres Metall vor Korrosion durch Sauerstoff zu schützen vermag. So ist nach Tödt [70] eine Eisenfläche in Seewasser kathodisch geschützt, wenn sie mit einer 500- bis 1000mal kleineren Zinkfläche verbunden ist. Die Dauer der Schutzwirkung ist natürlich dadurch begrenzt, dass sich die kleinen Anoden rasch lösen.

Den umgekehrten Fall, bei dem die Kathode viel kleiner ist als die Anode, untersuchte *Hill* [3] an dem Beispiel Kupfer/Eisen und *Tomaschov* [22] an dem Element Kupfer/Zink. Bei beiden war die Stromdichte auf sehr kleinen Kathoden gross und fiel auf einen konstanten Wert, wenn die Kathoden vergrössert wurden. *Hill* erklärte diese Erscheinung mit einem Wechsel des Reaktionsmechanismus, *Tomaschov* aber damit, dass die Diffusion von Sauerstoff vom Rande her bei kleinen Elektroden relativ mehr ausmacht als bei grossen Elektroden.

Die kathodische Stromdichte hängt nicht nur von der geometrischen, sondern auch von der wahren Kathodenoberfläche ab. Auf einer rauen kathodischen Fläche findet eine intensivere Reduktion von Sauerstoff statt als auf einer glatten Fläche gleicher Abmessungen [71]. Dagegen kann die kathodische Reaktion gehemmt sein durch eine Bedeckung der Kathode.

#### Galvanischer Strom und Lokalstromkorrosion

In dem Lokalelementmodell von Tödt mit zwei gleich grossen Elektroden ist die galvanische Korrosion theoretisch gleich der Lokalstrom-Korrosion. Es ist zu erwarten, dass bei vielen Korrosionsversuchen diese Bedingung nicht erfüllt ist, weil die Sauerstoff-Diffusion nicht der einzige geschwindigkeitsbestimmende Faktor bleibt. Leider wurden nur in wenigen Arbeiten gleichzeitig der galvanische Strom und die Lokalstromkorrosion bestimmt, und die Werte aus verschiedenen Versuchen können nicht gut miteinander verglichen werden. Im folgenden seien einige Werte aus der Literatur wiedergegeben.

An Kupfer, das mit Zink verbunden war, fanden zum Beispiel *Brown* und *Mears* [66] eine kathodische Stromdichte von  $0,025 \text{ mA/cm}^2$ .

Für verschiedene Elemente gab Tödt [71] kathodische Stromdichten in  $\text{mA/cm}^2$  an, wovon einige in *Tabelle I* zusammengestellt sind.

*Tabelle I.* Galvanische Ströme ( $\text{mA/cm}^2$ ) in belüfteten Korrosions-elementen, nach Tödt [71]

| Elektrolyt    | 0,1-n HCl |         | Standard-Azetat |         |
|---------------|-----------|---------|-----------------|---------|
|               | ruhend    | gerührt | ruhend          | gerührt |
| Element Pt/Pb | 0,15      | 0,8     | 0,2             | 0,6     |
| Pt/Cu         | 0,15      | 0,6     | 0,03            |         |
| Cu/Pb         | 0,08      | 0,4     | 0,1             | 0,5     |
| Pt/Zn         | 5         | 5,5     | 0,3             | 1,0     |

In diesen Resultaten erweist sich der galvanische Strom als einigermassen unabhängig von der E.M.K. des Elementes. Der gerührte Elektrolyt brachte wesentlich mehr Sauerstoff an die Kathoden als der ungerührte. Nur das Element Platin/Zink in Salzsäure fällt deutlich aus der Reihe. Hier wurde möglicherweise am Platin Wasserstoffgas abgeschieden.

Bei neueren Messungen an einem Element Platin/Cadmium fanden Tödt und seine Mitarbeiter [72] am Platin Stromdichten von  $0,016$  bzw. etwa  $0,3$  bis  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  in ruhender bzw. gerührter, einprozentiger Kochsalzlösung, die belüftet war.

Aus den Gewichtsverlusten, die *Burns* [50] an Blei in unbewegtem, destilliertem Wasser unter einer Sauerstoffatmosphäre bestimmte, lässt sich eine Lokalstrom-Korrosion von  $0,052 \text{ mA/cm}^2$  berechnen. Unter einer Luftatmosphäre war sie etwa fünfmal kleiner.

In dem Lokalelementmodell Eisen/Platin von Tödt [73] stimmten die gefundenen Werte für den galvanischen Strom («Reststrom» nach Tödt) und die Lokalstromkorrosion einigermassen überein.

*Nitschmann* [67] verglich den galvanischen Strom des Elementes Blei/Platin mit der Lokalstromkorrosion an einem isolierten Bleistreifen. Dabei verwendete er 18 verschiedene Elektrolyte. Die Ergebnisse einiger typischer Versuche sind in *Tabelle II* umgerechnet auf  $\text{mA/cm}^2$ .

Bei gut leitenden Elektrolyten, in denen auf dem Blei keine oder nur lockere Deckschichten entstanden, stimmten galvanische und Lokalstromkorrosion ordentlich überein. Dagegen ist der galvanische Strom im Versuch 15 kleiner als die Lokalstromkorrosion, was *Nitschmann* auf die schlechte Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückführt. Im Versuch 16, wo sich das Blei anscheinend dicht bedeckt hatte, war der galvanische Strom bedeutend grösser als die Lokalstromkorrosion. *Nitschmann* gibt dafür die plausible Erklärung, dass die dichte Deckschicht den Sauerstoff nicht zum Blei gelangen lässt, wodurch die Lokalelementtätigkeit unterbunden ist. Dagegen hindert auch die dichte Deckschicht die Bleiionen kaum daran, in die Lösung zu treten. *Evans* und *Mears* [74] betonen, dass man in diesem Zusammenhang unterscheiden muss zwischen der natürlichen Diffusion des gelösten Sauerstoffs im Konzentrationsgefälle und der Ionenwanderung im Potentialgefälle.

*Nitschmann* [67] beobachtete, dass ein kaum sichtbarer Film auf dem Platin den galvanischen Strom im Element Blei/Platin in verschiedenen Elektrolyten wesentlich verkleinerte. Ganz allgemein scheint eine kathodische Bedeckung den Strom im Korrosionselement stärker zu erniedrigen als eine anodische. *Akimov* und seine Mitarbeiter [39], die Kupfer mit vielen verschiedenen Metallen zu Korrosionselementen zusammenstellten, fanden u. a. für Blei ein abnormales Verhalten. Nach 20- bis 25stündigem Betrieb dieses Elementes fiel der Strom stark ab,

Tabelle II. Galvanischer Strom und Lokalstromkorrosion im Element Pb/Pt, nach Nitschmann [67], umgerechnet in mA/cm<sup>2</sup>

| Versuch<br>Nr. | Elektrolyt<br>(luftgespült)                   | Galvanischer<br>Strom | Lokalstromkorrosion      |           | Bedeckung                  |
|----------------|---|-----------------------|--------------------------|-----------|----------------------------|
|                |   |                       | des isolierten Streifens | der Anode |                            |
| 1              | Standardazetat                                | 0,115                 | 0,13                     | 0,16      | keine                      |
| 2              | 0,1-n HCl                                     | 0,12                  | 0,12                     | 0,14      | keine                      |
| 3              | 0,1-n NaOH, gesättigt mit Pb(OH) <sub>2</sub> | 0,065                 | 0,075                    | 0,034     | Pb(OH) <sub>2</sub> körnig |
| 15             | 0,01-n (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb  | 0,012                 | 0,067                    | 0,080     | keine                      |
| 16             | 0,001-n NaOH                                  | 0,020                 | 0,0004                   | 0,0003    | 1)                         |

1) Anode: Pb(OH)<sub>2</sub> und PbO (rot), sehr dicht. Isolierter Streifen: nur grauer Hauch

weil sich das Kupfer mit einem Film bedeckt hatte, der Blei enthielt.

Auch Grubitsch und seine Mitarbeiter [75] stellten an Platin, das mit Eisen in 0,1-n NaCl mit Azetat- bzw. Phosphatpuffer (pH 5,5 bis 9,5) zu einem Element verbunden war, eine um zwei bis drei Zehnerpotenzen zu kleine Stromdichte fest. Dies erklärten sie aber nicht durch Filmbildung am Platin, sondern dadurch, dass ein Teil des Sauerstoffes direkt chemisch (und nicht elektrochemisch) auf das Eisen wirkte. Sie beobachteten auch, dass der galvanische Strom und die Lokalstromkorrosion ziemlich stark vom pH-Wert des Elektrolyten abhingen. Man könnte auch diese pH-Abhängigkeit durch Filmbildung erklären.

### Der zeitliche Stromverlauf

Wenn ein galvanisches Element geschlossen wird, fliesst ein kurzer Stromstoss, der rasch auf einen konstanten, tieferen Wert abfällt, der der Geschwindigkeit der langsamsten der beteiligten Reaktionen entspricht. Dies ist oft die Sauerstoffdiffusion. Der zeitliche Stromverlauf wurde besonders von Tödt und seinen Mitarbeitern (z. B. [76, 77]), jedoch auch von weiteren Forschern (z. B. [39]) untersucht. Tödt führt den Stromstoss darauf zurück, dass erst die Sauerstoffbeladung der Platinelektrode reduziert wird. Nitschmann [67] zog aus zeitlichen Stromverläufen interessante Rückschlüsse auf die Filmbildung am Blei.

### Folgerungen

Die angeführten Beispiele zeigen deutlich, wie nur unter ganz besonderen Bedingungen die Annahme von Tödt erfüllt ist, dass die Lokalstromkorrosion und der galvanische Strom übereinstimmen. Abweichungen können verursacht werden durch hohen Elektrolytwiderstand und durch den elektrischen, elektrolytischen oder den Diffusionswiderstand von

Decksschichten. Trotzdem können Versuche mit Korrosionselementen interessante Aussagen über Korrosion und kathodischen Schutz liefern, wie beispielsweise Tödt und Denison gezeigt haben.

## DIE KATHODISCHE POLARISATION

### Die Messung der Polarisation

Die Polarisation gelangt meistens erst zu einem konstanten Wert, wenn die Elektrode während einiger Zeit mit konstantem Strom belastet wird. Dies dauert, je nach den Versuchsbedingungen, einige Sekunden bis über eine Stunde. Während dieser Zeit erreichen die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der angrenzende Elektrolyt einen stationären Zustand. Meist wird das entsprechende stationäre Potential als Polarisationspotential bei der betreffenden Stromdichte betrachtet und in die Strom-Spannungskurven aufgenommen.

Normalerweise werden die Polarisationspotentiale an belasteten Elektroden gemessen, das heißt, während der polarisierende Strom fliesst. Mit isolierten Sonden wird das Potential des Elektrolyten möglichst nahe an der Elektrode abgenommen, damit kein Spannungsabfall im Elektrolyten mitgemessen wird. Die gemessene Polarisationsspannung kann aber auch zu klein ausfallen, wenn die Sonde einen Teil der Stromlinien abdeckt [78, 79, 80]. Es kann somit kaum vermieden werden, dass bei grossen Stromdichten entweder zu hohe oder zu niedrige Polarisationspotentiale gemessen werden. Deshalb wurden Methoden entwickelt, bei denen die Polarisationspotentiale während kurzer Unterbrechungen des belastenden Stromes bestimmt werden. Der zeitliche Verlauf der Polarisierung beim Ein- und Ausschalten des Stromes gestattet, wichtige Rückschlüsse über den Mechanismus der Polarisierung zu ziehen. Auf diese Weise konnten Falk und Lange [78] die Polarisierung in ihre Bestandteile, die Widerstands-, Aktivierungs- und Konzentrationspolarisation auftrennen.

### Die kathodische Polarisationskurve

An blankem Metall in einem Elektrolyten, der weder Eigenionen noch Oxydationsmittel enthält, sollte schon bei der geringsten kathodischen Belastung das Potential auf einen so negativen Wert schnellen, dass sich Wasserstoff entwickeln kann. Dies können im Experiment Spuren von Oxydationsmitteln verhindern [10, 81, 82]. Sind keine Depolarisatoren im Elektrolyten vorhanden, so kann jedoch das Entladungspotential von Wasserstoff wirklich schon bei ganz geringen Stromdichten erreicht sein.

Wird die Belastung gesteigert, so folgt das Polarisationspotential gemäss der Beziehung von Tafel im  $E/\log i$ -Diagramm einer Geraden, deren Lage und Steigung durch die Wasserstoffüberspannung bestimmt ist. Die Tafel'sche Gleichung wurde für Bleikathoden modifiziert von Glasstone [44].

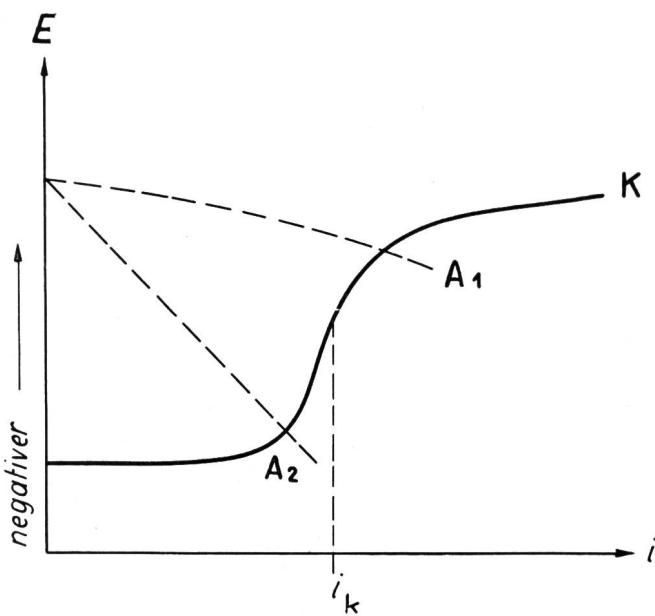


Fig. 2. Kathodische Polarisationskurve K bei Sauerstoff-Diffusionskontrolle, mit kritischer Stromdichte  $i_k$ . Anodische Polarisationskurven A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>

Eine Kathode kann durch Eigenionen aus dem Elektrolyten und aus Deckschichten depolarisiert werden, oder aber durch Oxydationsmittel. Für die Korrosion ist die Depolarisation durch Sauerstoff wichtig. Die typische kathodische Polarisationskurve für den Fall, dass Sauerstoff im Elektrolyten gelöst ist, zeigt Figur 2. Das Potential ändert sich kaum mit dem Ansteigen der kathodischen Stromdichte, bis diese das Äquivalent des Sauerstoff-Diffusionsstromes erreicht hat. Erst dann steigt die Polarisationskurve mehr oder weniger steil gegen die Potentiale der Wasserstoffentladung und biegt in die Tafelsche Gerade ein.

Bis zur kritischen Stromdichte  $i_k$  verhält sich die Kathode wie eine stark depolarisierte, dann wie eine mehr oder weniger stark polarisierte Wasserstoffelektrode. Der erste, kaum ansteigende Teil der Kurve,

welcher das Gebiet der Sauerstoffreduktion umfasst, ist nach Hoar [14] und Tomaschov [15] im  $E/\log i$ -Diagramm eine Gerade. Im steil ansteigenden Teil der Kurve ist die Sauerstoffdiffusion potentialbestimmend [10]. Deshalb schwanken bei konstanten Stromdichten in diesem Gebiet die Potentiale im Verlaufe der Zeit, was zum Beispiel Weigert [83] sowie May und Humble [84] festgestellt haben. Auf den Kurventeil der Wasserstoffentladung soll nach Hickling und Salt [85] der Sauerstoff im Elektrolyten keinen Einfluss ausüben. Wohl wegen anderer Versuchsbedingungen fanden Gatty und Spooner [10] das Gegenteil.

Auch wenn jeweils mit konstanter Stromstärke belastet wird, bis sich ein konstantes Potential eingestellt hat, kann die Polarisationskurve für abnehmende Belastung wesentlich von derjenigen für zunehmende Belastung abweichen [27]. Ganz allgemein treten manchmal gegenüber der beschriebenen Polarisationskurve Unterschiede auf, indem zum Beispiel das Kurvenstück in der Umgebung der kritischen Stromdichte nicht steil verläuft [10] oder indem der fast horizontale Anfang fehlt, obwohl Sauerstoff im Elektrolyten vorhanden ist [17, 35, 86, 87, 88].

### Der Einfluss des Sauerstoffs und der Rührung

Wird unter sonst konstanten Bedingungen die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre über dem Elektrolyten oder im Spülgas vergrößert, so steigt

Tabelle III. Werte für die kritische Stromdichte  $i_k$  aus der Literatur, in mA/cm<sup>2</sup>

| Literaturzitat            | Elektrode        | Spülgas |                |
|---------------------------|------------------|---------|----------------|
|                           |                  | Luft    | O <sub>2</sub> |
| Weigert [83]              | Pt <sup>1)</sup> | 0,4     | 2,2 bis 3,0    |
| Straumanis [87]           | Pt <sup>1)</sup> | 0,5     | 1,7            |
|                           | Ni               | 0,25    | 1,0            |
| Kittelberger und Elm [17] | Fe               | 0,1     | 0,3            |

<sup>1)</sup> platiniert

die kritische Stromdichte  $i_k$ . Wenn mit Luft und anschliessend mit Sauerstoff gespült wird, so ändert sich  $i_k$  nach den Angaben der Literatur (Tabelle III) je nach den Versuchsbedingungen verschieden stark, meist aber weniger als proportional zum Sauerstoffgehalt.

In ruhender bzw. bewegter Salzsäurelösung, die mit Sauerstoff gesättigt war, fanden Hickling und Salt [85] an amalgamiertem Kupfer  $i_k$ -Werte von 0,1 bzw. 1 mA/cm<sup>2</sup>. Bei den Versuchen von Lochte und Paul [27] betrug  $i_k$  an Eisen 0,1 mA/cm<sup>2</sup> in

ruhender und  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  in gerührter, lufthaltiger Natriumchloridlösung. Die kathodische Polarisationskurve in ruhender, sauerstoffgesättigter Lösung kann übereinstimmen mit derjenigen in bewegtem, luftgesättigtem Elektrolyten [89]. Die Grösse des Rührereffektes ist somit je nach Versuchsbedingungen sehr verschieden.

### Weitere Einflüsse

Dadurch, dass eine Elektrode vor dem kathodischen Polarisationsversuch stark kathodisch belastet wird, kann die Polarisationskurve verändert werden. Der Einfluss der kathodischen Vorbehandlung wurde von Weigert [83], Liebreich [81] sowie Masing und Laue [90] untersucht und durch eine haftende Wasserstoffbeladung erklärt. Die pH-Abhängigkeit der Polarisationskurven versuchten Kittelberger und Elm [17] durch den Reaktionsmechanismus zu erklären, Gatty und Spooner [10] durch Filmzusammenbruch. Den Einfluss des Anions im Elektrolyten studierten zum Beispiel Lochte und Paul [27].

Besonders Piontelli und Poli [91] betonen die Wichtigkeit des Kathodenmaterials. In vielen Arbeiten wurde das kathodische Verhalten verschiedener Metalle verglichen [18, 35, 92]. Garrison und Lilly [86] fanden eine Beziehung zwischen den Polarisationskurven und Sauerstoffüberspannungen verschiedener Metalle. Aber nicht nur die Art des Metalles, sondern auch seine Oberflächenbeschaffenheit ist von Wichtigkeit. So weist zum Beispiel blankes Platin kleinere kritische Stromdichten auf als platiniertes und poliertes Eisen kleinere als geätztes [87].

### Bleikathoden

Piontelli und Poli [91] belasteten eine Bleielektrode in 0,1-n Schwefelsäure bei bestimmten kathodischen Stromstärken jeweils so lange, bis sich (nach etwa 1 bis 10 Minuten) konstante Polarisationspotentiale eingestellt hatten. Diese wurden in die Polarisationskurven aufgenommen. Die Kurve für den entlüfteten Elektrolyten liefert eine kritische Stromdichte von ungefähr  $0,03 \text{ mA/cm}^2$ , die Kurve für luftgespülten Elektrolyten von etwa  $0,08 \text{ mA/cm}^2$ . Der Verlauf der Polarisationskurven entspricht grundsätzlich denjenigen der Figur 2. Der steile Potentialanstieg erstreckt sich über das Gebiet von  $-0,3$  bis  $-1,1 \text{ V}$  gegen  $\text{n-H}_2$ .

Die kathodischen Polarisationskurven in 7-n Schwefelsäure zeigen, wie die Wasserstoffüberspannung fällt, wenn das Blei mit Antimon legiert wird [21]. Denison [49] bestimmte an Blei, neben vielen andern Metallen, die anodische und kathodische Polarisierung in seinem Bodenbelüftungselement, jedoch nur bei den geringen Stromdichten, die das geschlossene Element selbst lieferte. Robinsons und Featherlys kathodische Polarisationskurve von Kabelmantelblei in einer Gipsmasse [43] entspricht der Figur 2. Die kritische Stromdichte betrug, wohl wegen der behinderten Sauerstoffdiffusion, nur  $0,02 \text{ mA/cm}^2$ . Mit der

kathodischen Polarisierung von Blei, neben andern Metallen, befassten sich auch Tomaschov [15] und Straumanis [87].

### Die kathodische Reduktion von Deckschichten

Im allgemeinen wird bei kathodischer Belastung filmbedeckten Bleies oder eines edleren Metalles die Deckschicht reduziert, bevor das Potential so negativ geworden ist, dass Wasserstoff entsteht. Somit kann aus der Elektrizitätsmenge, die aufgewendet wird, um den Film zu reduzieren, auf die Menge der Filmsubstanz geschlossen werden.

Versuche von Evans und Bannister [93] an Silberjodidfilmen zeigten, dass die Ergebnisse der kathodischen Reduktion einigermassen mit denjenigen anderer Bestimmungsmethoden übereinstimmten. Sauerstoff, der im Elektrolyten gelöst ist, kann gleichzeitig mit dem Film reduziert werden und damit eine zu dicke Deckschicht vortäuschen.

Wird mit einer bestimmten Klemmenspannung reduziert, so zeigt ein starker Stromabfall an, wann der Film fertig reduziert ist [93]. Wenn aber die Elektrode mit konstantem Strom belastet wird, so steigt das Potential stark nach negativeren Werten, sobald die Reduktion der Deckschicht beendet ist. Der zeitliche Potentialverlauf zeigt sogar an, wann einzelne Substanzen in der Deckschicht einer Kathode reduziert sind [21].

Aus der gefundenen Menge und der Dichte der Filmsubstanz wird die Dicke der Deckschicht meist berechnet, indem angenommen wird, der Film sei kompakt.

Die Reduktion von adsorbierten Sauerstofffilmen untersuchten zum Beispiel Bowden und Rideal [94], Butler und Armstrong [95] sowie Tödt [13].

### Kathodische Polarisierung und Korrosion

Im allgemeinen ist man darin einig, dass das Ausmass der Korrosion der kritischen Stromdichte im kathodischen Polarisationsdiagramm äquivalent ist, wenn die Korrosionsgeschwindigkeit allein von der Sauerstoffdiffusion abhängt [10, 42, 96]. In diesem Falle kann somit die Intensität der Korrosion vorausgesagt werden, wenn die kathodische Polarisationskurve bekannt ist. Steht aber die Korrosion unter anodischer Kontrolle, so ist sie geringer als die kritische Stromdichte erwarten liesse [21], wahrscheinlich, weil bei der kathodischen Belastung die Deckschicht reduziert wird, wodurch sich ganz andere Verhältnisse ergeben.

Aus Figur 2 ist ersichtlich, dass unter Sauerstoff-Diffusionskontrolle auch bei sehr verschieden starker anodischer Polarisierung der Schnittpunkt von anodischer und kathodischer Polarisationskurve fast dem gleichen Strom und damit, nach Evans [16], fast der gleichen Korrosion entspricht [42].

Es wurde verschiedentlich beobachtet, wie die Intensität der Korrosion von Eisen mit steigender kathodischer Belastung zurückging auf einen kleinen,

konstanten Rest, so zum Beispiel von *May* und *Humble* [84], *Simnad* und *Evans* [97], *Wickert* und *Wiehr* [98] sowie *Kehn* und *Wilhelm* [99]. Auf diese Weise kann gefunden werden, wieviel Strom nötig ist für den kathodischen Schutz.

### Der kathodische Schutz

Der kathodische Schutz ist zu einem bedeutenden Faktor in der Korrosionsbekämpfung geworden. Aus dem Schrifttum bis zum Jahre 1949 hat *Rohrmann* [100] 436 Literaturstellen mit Angaben über den kathodischen Schutz gesammelt.

Nach *Evans* [16] beruht der kathodische Schutz darauf, dass das zu schützende Metall gegen seine Umgebung kathodisch gemacht wird. Dabei sollte das Potential des zu schützenden Metalls gegen die Umgebung negativer werden [43]. Ein Metall ist dann vollständig geschützt, wenn alle seine Lokalkathoden auf ein Potential polarisiert sind, das so stark negativ ist wie dasjenige der Lokalanoden am ungeschützten Metall [94, 101, 102, 103]. Dann fliessen auch keine Lokalströme mehr [21].

Viele neuere Veröffentlichungen, besonders in der Korrosionsliteratur, behandeln praktische Methoden des kathodischen Schutzes. Eine Übersicht gibt zum Beispiel *Schmied* [104]. Den Forscher interessiert speziell, welche kathodische Stromdichte nötig ist, um ein Metall zu schützen. Jedenfalls muss die Stromdichte das Äquivalent der Lokalstromkorrosion am ungeschützten Metall übertreffen [3, 103].

Die nötige Schutzstromdichte ergibt sich unmittelbar, wenn die kathodische Belastung gesteigert wird, bis keine Korrosion mehr auftritt. Die Korrosion kann visuell [105] oder durch den Gewichtsverlust [84, 97, 98, 99, 105] an dem zu schützenden Metall erfasst werden, aber auch, indem die Menge der Korrosionsprodukte bestimmt wird [99, 105]. Im Laboratoriumsversuch kann die Korrosion auf diese Weise leicht ermittelt werden, in der Praxis aber kaum [105].

Die für den kathodischen Schutz notwendige Stromdichte kann indessen auch indirekt aus elektrochemischen Messungen erhalten werden. Sie ist im allgemeinen auf ziemlich komplizierte Weise aus Polarisationskurven dann zu ermitteln, wenn anodische und kathodische Stellen am zu schützenden Metall makroskopisch getrennt vorliegen und mit Potentialsonden erfasst werden können [97, 101].

In der Praxis herrscht aber meistens diekathodische Kontrolle vor. In diesem Falle ist das Metall geschützt, wenn die kathodische Belastung so hoch getrieben wird, bis sein Potential negativer Werte anzunehmen beginnt [99, 102, 103], das heißt bis zur Stromdichte  $i_k$  der Figur 2. Für die Praxis wurde durch *Ewing* [106] festgelegt, dass eine Negativierung von 0,1 V dafür Gewähr leistet, dass Eisen geschützt ist. Es ist aber noch einfacher, bestimmte Potentiale festzusetzen, die in positiver Richtung nicht überschritten werden dürfen, wenn das Metall geschützt sein

soll [102, 103]. So wird zum Beispiel für Bleikabelmantel ein Potential von -0,45 bis -0,55 V gegen die gesättigte Kupfer/Kupfersulfat-Elektrode, entsprechend etwa -0,2 V gegen n-H<sub>2</sub>, vorgeschrieben [104]. Die gemessenen Potentiale dürfen aber keinen Spannungsabfall im Boden enthalten. Sie werden deshalb am besten nach einer Unterbrechermethode bestimmt.

Je grösser der Spannungsabfall im Boden zwischen den Anoden und dem zu schützenden Metall ist, desto höher muss die Spannung zwischen ihnen getrieben werden, damit der nötige Strom fliessst, der das zu schützende Metall noch genügend kathodisch polarisiert [19]. Die Grösse des erforderlichen Stromes hängt weitgehend von der Sauerstoffzufuhr an das zu schützende Metall ab. Die Gewichtsverluste an Eisen in 0,1-n Natriumchloridlösung zeigen, dass bei Sauerstoffspülung für den kathodischen Schutz eine Stromdichte von 0,3 mA/cm<sup>2</sup> aufgewendet werden muss, bei Luftpüllung 0,1 mA/cm<sup>2</sup> und bei Stickstoffspülung sogar nur 0,01 mA/cm<sup>2</sup> [98]. Deshalb verlangt auch ein Metall in fliessendem Bodenwasser einen grösseren Schutzstrom als solches in ruhendem Grundwasser [21].

Der minimale Schutzstrom wird nicht nur bestimmt, damit sicher genügend kathodisch belastet wird und trotzdem überflüssiger Stromverbrauch vermieden werden kann, sondern auch, um kathodische Korrosion auszuschliessen. Wenn das amphoter Blei zu stark kathodisch belastet ist, so können Alkali- oder Erdalkalihydroxyde entstehen, die es angreifen. Auf diese Gefahr für Bleikabelmantel weisen zum Beispiel *Burns* [41], *Robinson* und *Featherly* [43], *Radley* und *Richards* [107], *Halperin* [108], *Andrews* [109], *Greve* [110] und *Maitland* [111] hin. Auch metallische Anlagen, die einem zu stark belasteten Kabel benachbart sind, können korrodieren [112]. Wenn ein Bleikabelmantel durch Strom aus galvanischen Anoden anstatt aus Gleichrichtern geschützt wird, ist er weniger gefährdet durch zu grosse kathodische Belastung. Deshalb wird der kathodische Schutz durch galvanische Anoden empfohlen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### I. VERSUCHE MIT DEM KORROSIONSELEMENT BLEI/PLATIN

#### Allgemeine Versuchsbedingungen

##### Versuchsanordnung

*Die elektrische Schaltung.* Die elektrische Schaltung ist in Figur 3 dargestellt. Mit dem Potentialmessgerät «Titriskop» konnte wahlweise das Potential der Platinelektrode Pt oder einer Bleielektrode Pb gegen die Kalomelelektrode auf  $\pm 0,002$  V genau gemessen werden. Der Strom zwischen Pb und Pt liess sich mit dem Unipivotinstrument bestimmen, dessen innerer Widerstand 10 Ω betrug. Bei Stromstärken über dem Vollausschlag von 0,1 mA wurde es geshuntet. Der

Strom konnte aber auch mit einem Tintenschreiber registriert werden. Da dieser über einen Gleichstromverstärker gesteuert war, liess sich der äussere Widerstand des Korrosionselementes auf einen Shunt  $R_s$  von 0,1 bis höchstens 10  $\Omega$  beschränken. Der zusätzliche Widerstand  $R_z$  im äussern Stromkreis diente dazu, den Einfluss des äussern Widerstandes auf den galvanischen Strom des Korrosionselementes zu untersuchen.

*Das Korrosionselement.* Die Einzelheiten der Versuchszelle zeigt Figur 4. Die Zuführung zu jeder Elektrode befand sich isoliert in einem Glasrohr, das mit Glycol-Phthalsäureharz vergossen war. Dieses Harz diente auch dazu, bestimmte Partien der Elektroden abzudecken. Die Elektroden bestanden gewöhnlich aus rechteckigen Metallstreifen von ungefähr 7,5 cm Länge, 3,5 cm Breite und 0,1 cm Dicke. In der normalen Anordnung befand sich die Platin-elektrode auf der Seite des Rührers und des Gasverteilungsrohres. War eine ganze Seite der Elektroden isoliert, so schauten die unbedeckten Flächen der Bleielektroden gegen die freie Platinfläche. Das Gestell sorgte dafür, dass der Abstand zwischen der Platin- und der benachbarten Bleielektrode überall 1 cm betrug. Drei Elektroden, wie in Figur 4 gezeigt, befanden sich normalerweise bei allen Versuchen in der Zelle, aber bei einer Reihe von Versuchen dazu noch weitere Bleielektroden. Die Elektrolytoberfläche lag immer über dem obern Rand der Elektroden. Das Volumen des Elektrolyten betrug etwa 650 cm<sup>3</sup>. Die Zelle war nicht gasdicht ausgeführt.

Bei einigen Versuchen befand sich die Mündung des Gasverteilungsrohres nicht, wie in Figur 4 gezeigt, neben der Platin-elektrode, sondern mitten unter dieser und der benachbarten Bleielektrode. Diese Anordnung ist im folgenden kurz als «direkte Belüftung» bezeichnet.

*Zusätzliche Einrichtungen.* Musste die Versuchstemperatur konstant gehalten werden, so befand sich das Korrosionselement in einem Gefäß, in welchem das Wasser eines Thermostaten mit Umwälzpumpe zirkulierte. Die normale Temperatur für die Versuche im Korrosionselement betrug 20° C.

Die Durchflussgeschwindigkeit der Spülgase wurde mit geeichten Strömungsmessern bestimmt. Sie betrug normalerweise 100 cm<sup>3</sup> je Minute. Ein Motor betrieb den Rührer mit einer konstanten Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen je Minute.

### Versuchsmaterialien

Die Bleielektroden bestanden entweder aus Reinblei oder aus Kabelmantelblei. Nach einer Analyse der Metallwerke Dornach enthielt das Reinblei 0,002<sub>5</sub> % Antimon, 0,001<sub>7</sub> % Kupfer, 0,002<sub>0</sub> % Eisen, 0,001<sub>2</sub> % Zink und Spuren von weniger als 0,001 % Arsen und Wismuth. Somit wurden in dem Reinblei insgesamt nur 0,008 % Verunreinigungen gefunden. Auch das Kabelmantelblei soll wenig Fremdstoffe enthalten. Die Platinelektrode hatte eine blanke Oberfläche.

Die verwendeten Elektrolyte waren aus chemisch reinen Substanzen zusammengesetzt. Die Standardazetatlösung ist ein Gemisch gleicher Volumina von n-Essigsäure und n-Natriumazetat, dessen pH-Wert 4,62 beträgt.

Bevor die Luft den Elektrolyten durchspülte, wurde sie in einer Waschflasche mit konzentrierter Natronlauge von Kohlensäure befreit. Wenn mit reinem Stickstoff gespült werden musste, so wurde der Stickstoff aus der Druckflasche nach den Angaben von Meyer und Ronje [113] von Sauerstoff befreit. Mit einer Phosphorpipette wurde geprüft, ob der Stickstoff ganz von Sauerstoff gereinigt sei.

### Allgemeines Vorgehen

*Normale Ausführung der Versuche.* Die getrockneten und gewogenen Elektroden, die am Deckel befestigt waren, wurden in den Elektrolyten eingetaucht. Dann wurde, wenn nötig, begonnen, mit Gas zu spülen, und zu rühren. Während einiger Minuten wurde der Verlauf der Elektrodenpotentiale verfolgt.

Darauf wurde der äussere Stromkreis zwischen der Platin- und der benachbarten Bleielektrode geschlossen, während die weiteren Bleielektroden isoliert, das heisst unbelastet blieben. Der Tintenschreiber registrierte normalerweise den fliessenden Strom

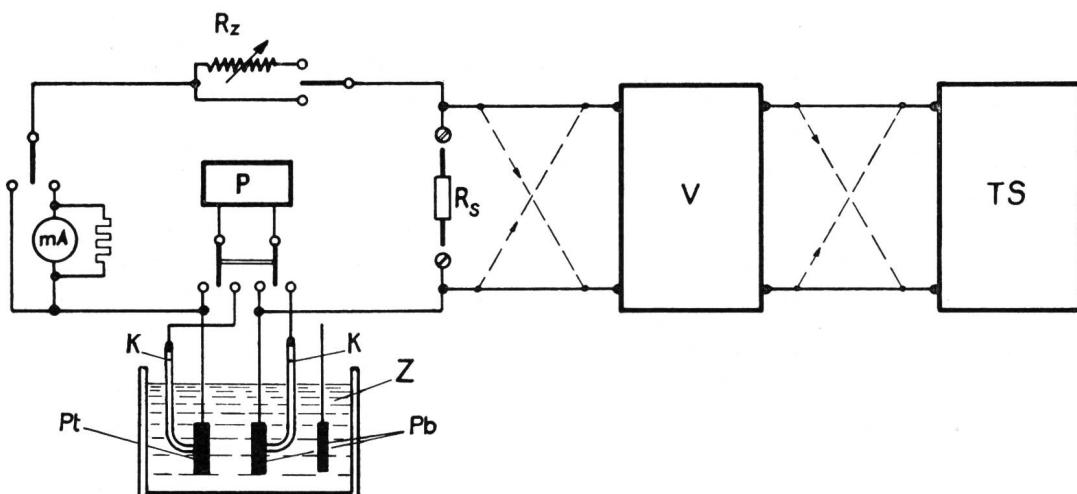
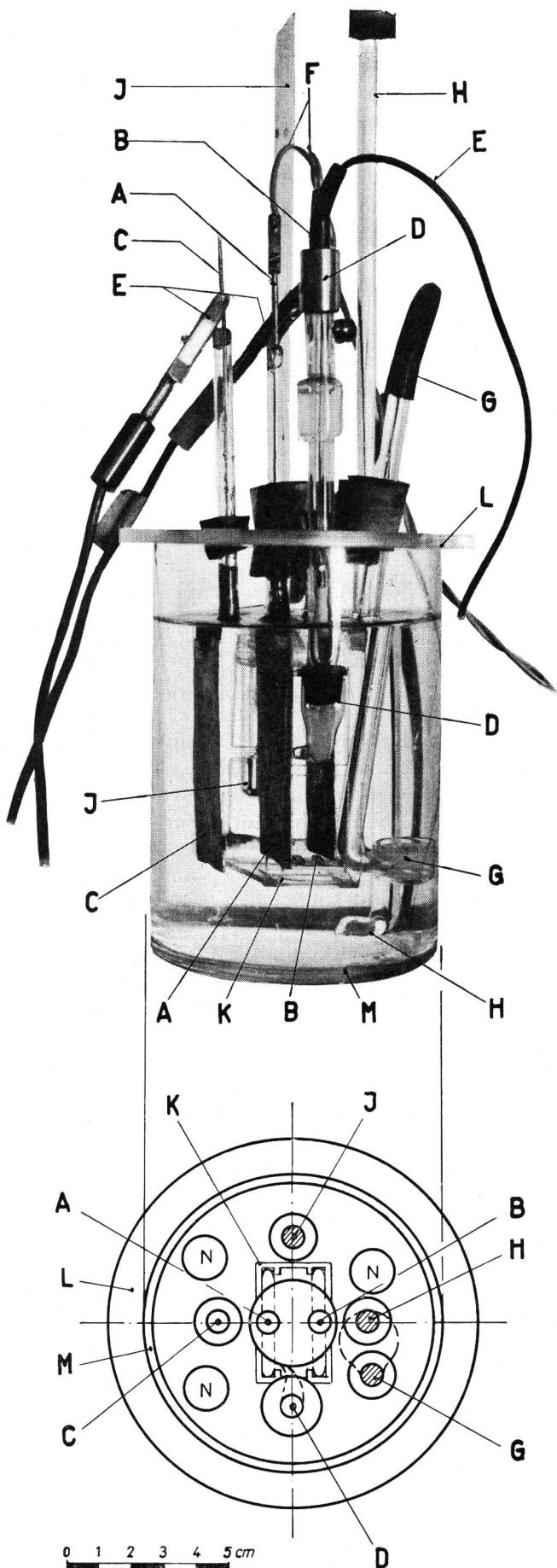


Fig. 3.  
Die elektrische Schaltung zum Korrosionselement. Z Zelle, Pb und Pt Blei- bzw. Platin-elektrode, K Kalomel-elektrode, P Potential-messgerät (Titriskop), mA Unipivot-Strom-messinstrument,  $R_s$  auswechselbarer Shunt (0 bzw. 0,1 bzw. 0,5 bzw. 1,0 bzw. 10  $\Omega$ ), V Gleichstromverstärker, TS Tintenschreiber,  $R_z$  zusätzlicher Widerstand



automatisch. Der Nullpunkt des Verstärkers wurde gelegentlich kontrolliert, indem gleichzeitig am Ein- und Ausgang des Verstärkers umgepolgt wurde. Manchmal war eine kleine Korrektur des Nullpunktes erforderlich. Während der Strom floss, konnte nur das Potential der belasteten Bleielektrode, nicht aber dasjenige der unbelasteten gemessen werden, da sowohl am Titriskop als auch am Verstärker ein Pol geerdet war. Der Strom wurde so lange fliessen gelassen, bis ein gut wägbarer Gewichtsverlust an den Elektroden erwartet werden konnte.

Nachdem der Stromfluss unterbrochen war, wurden nochmals die Ruhepotentiale der Elektroden bestimmt. Dann wurden die Elektroden aus dem Elektrolyten herausgenommen, mit Wasser gespült und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vor einem neuen Versuch wurden die Bleielektroden dann meistens noch in 2n-Salpetersäure und die Platinelektrode mit «Chromschwefelsäure» blank geätzt und wieder gewaschen, getrocknet und gewogen.

*Die Ermittlung der Ergebnisse.* Die Elektrodenpotentiale wurden gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode gemessen. Nach den Angaben von *Kordatzki* [114] sowie *D'Ans* und *Lax* [115] beträgt deren Potential gegen die Normal-Wasserstoffelektrode ( $n\text{-H}_2$ ) bei  $20^\circ \text{C}$  etwa  $+ 0,249 \text{ V}$ . Im Bereich von 15 bis  $25^\circ \text{C}$  bewegt es sich von  $+ 0,253$  bis etwa  $+ 0,245 \text{ V}$ . Diese Zahlen wurden verwendet, um die direkt gemessenen Potentiale umzurechnen auf solche gegen  $n\text{-H}_2$ .

Die mittlere Stromstärke wurde auf graphischem Wege aus den aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven gewonnen. Wo die freien Oberflächen auf der Blei- und Platinelektrode nicht übereinstimmten, war die galvanische Stromdichte immer auf die Platinfläche bezogen.

Die Werte für die Lokalstromkorrosion lieferte der Gewichtsverlust der Bleielektroden. Der direkt gefundene Gewichtsverlust der belasteten Bleielektrode, das heisst der mit der Platin-kathode verbundenen Bleianode, enthielt auch noch den Gewichtsschwund durch den galvanischen Strom. Dieser wurde somit aus der mittleren Stromstärke und der Belastungszeit nach Faraday bestimmt und vom gesamten Gewichtsverlust der Anode abgezogen. So ergab sich auch die Lokalstromkorrosion der Anode. Schliesslich wurden alle Gewichtsverluste umgerechnet in die aequivalenten Stromdichten. Ein Gewichtsverlust von 1 mg Pb je Stunde und  $\text{cm}^2$  entspricht  $0,26 \text{ mA/cm}^2$ . Das Aequivalent der Lokalstromkorrosion je  $\text{cm}^2$  ist in den folgenden Tabellen kurz als «Lokal-i», die

Fig. 4. Das Korrosionselement: A Bleielektrode und B Platinelektrode (beide im Gestell K) C weitere Bleielektrode, D Kalomelektrode mit Sonde, E zum Potentialmessgerät (Titriskop), F zum Stromkreis, G Gasverteilungsrohr, H Rührer, J Thermometer, K Gestell und L Deckel (beides aus Plexiglas), M Glasgefäß, N Bohrungen im Deckel für weitere Bleielektroden

mittlere galvanische Stromdichte am Platin als «galv. *i*» bezeichnet.

Die Potentiale von Elektroden, die nicht mit galvanischem Strom belastet sind, werden Ruhepotentiale genannt.

### Ausgeführte Versuche

#### Über Einflüsse der Filmbildung, Ätzung, Belüftung und des äussern Widerstandes

*Versuchsbedingungen*<sup>3)</sup>. Elektrolyt: 0,08-n KCl, lufthaltig. Zimmertemperatur, ungefähr 20° C (noch kein Thermostat). Elektroden: Kabelblei B<sub>1</sub> und Platin P<sub>1</sub>, Ober- und Unterkante sowie Rückseite isoliert, freie Metalloberfläche (geometrisch) je 18 cm<sup>2</sup>. Äusserer Widerstand R<sub>a</sub>: 0,1 oder 1 Ω. Direkte Belüftung, 100 cm<sup>3</sup>/Min. Noch keine Gewichtsverluste bestimmt. Strom noch nicht registriert. Keine mechanische Rührung.

Es wurden Potentiale und Ströme gemessen. Dabei waren die Elektroden mit Film bedeckt oder frisch geätzt, der Elektrolyt ruhend oder mit Luft gespült. Bei einigen Versuchen wurde die Intensität der Belüftung variiert, bei andern der äussere Widerstand. Den innern Widerstand des Elementes gab die Philoskop-Messbrücke an.

Ein wirksamer Film bildete sich auf den Elektroden, während sie sich 1 bis 19 Tage lang in dem Elektrolyten befanden, ohne dass ein galvanischer Strom floss. Dabei hatte die kohlensäurehaltige Luft der Umgebung der Zelle Zutritt zur Elektrolytoberfläche.

Die Dauer des Stromflusses bei den einzelnen Versuchen betrug 0,1 bis 14 Stunden.

*Ergebnisse.* In der folgenden Tabelle IV sind einige Mittelwerte von gemessenen Stromdichten und Potentialen angegeben. Die Gruppe I umfasst 5 Versuche mit filmbedeckten Elektroden in ruhendem Elektrolyten, die Gruppe II 8 Versuche mit filmbedeckten Elektroden bei direkter Belüftung, die Gruppe III 3 Versuche mit frisch geätzten Elektroden bei direkter Belüftung.

*Tabelle IV.* Einflüsse der Filmbildung, Ätzung und Belüftung auf den galvanischen Strom und das Bleipotential im Element Pb/Pt (0,08-n KCl, 20° C). Gruppe I und II: Elektroden filmbedeckt; Gruppe III: frisch geätzt. Gruppe I Elektrolyt ruhend; Gruppe II und III luftgespült

| Mittel aus | Galv. <i>i</i> , mA/cm <sup>2</sup> |          | E <sub>Pb</sub> , V gegen n-H <sub>2</sub> -Elektrode |                         |                    |
|------------|-------------------------------------|----------|---|-------------------------|--------------------|
|            | Max.                                | End-wert | vor <sup>1)</sup>                                     | während <sup>1,2)</sup> | nach <sup>1)</sup> |
| Gruppe I   | 0,03                                | 0,011    | -0,22   | -0,1 -0,19              | -0,23              |
| Gruppe II  | 0,08                                | 0,057    | -0,22   | -0,13 -0,12             | -0,21              |
| Gruppe III | 0,2                                 | 0,14     | -0,3  | -0,21 -0,21             | -0,29              |

<sup>1)</sup> Stromfluss <sup>2)</sup> (zu Beginn und am Ende)

<sup>3)</sup> Die bei den einzelnen Versuchsreihen angegebenen Versuchsbedingungen sollen die beschriebenen allgemeinen Versuchsbedingungen blos ergänzen.

Der Verlauf von Strom und Potential bei den Versuchen der Gruppe I ist in Figur 5 dargestellt. Gleich nachdem der äussere Stromkreis geschlossen war, schnellte der Strom auf ein Maximum und fiel dann gegen einen konstanten Wert ab. Das Bleipotential war erst stark anodisch polarisiert, strebte aber gegen einen konstanten Wert, der nur wenig positiver als das Ruhepotential vor dem Stromschluss war.

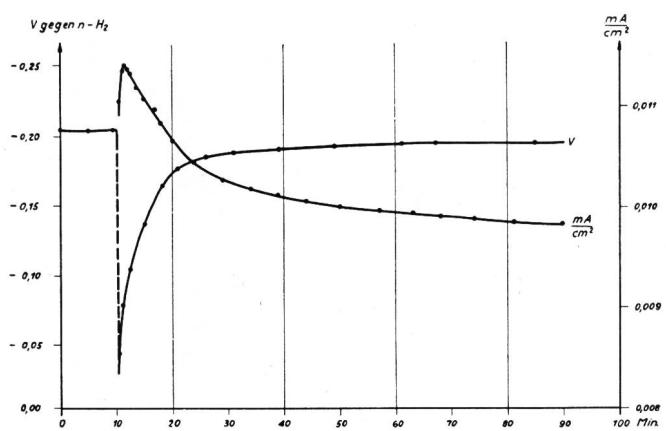


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf von Strom und Potential im Korrosions-element Pb/Pt (Pb-Elektrode B<sub>1</sub> und Pt-Elektrode P<sub>1</sub>) in 0,08-n KCl, ruhend, lufthaltig, ca. 20° C, R<sub>a</sub> 1 Ω

Bei den Versuchen der Gruppe II verliefen Strom und Potential normalerweise ähnlich wie bei denjenigen der Gruppe I. Aber bei den letzten der aufeinanderfolgenden Versuche der Gruppe II, wo die Deckschicht schon recht stark war, fiel das Bleipotential im Verlaufe der Belastung gegen positivere Werte ab, polarisierte sich also zunehmend anodisch, beim letzten Versuch bis einige mV unter das n-H<sub>2</sub>-Potential.

In Gruppe II war der Polarisationsstoss am Anfang der Belastung schon nicht mehr so ausgeprägt wie bei Gruppe I, und in Gruppe III stellte sich gleich mit beginnender Belastung ein fast konstantes, mässig polarisiertes Potential ein. Über den Stromverlauf in Gruppe III kann nichts Einheitliches ausgesagt werden; einmal war er fast konstant, einmal steigend, einmal fallend.

Wenn im Verlaufe des Stromflusses die Luftpüllung von 100 auf 50 cm<sup>3</sup>/Min. gedrosselt wurde, fiel der Strom um 1 bis 4,5%, im Mittel um 2,6%.

Der innere Widerstand R<sub>i</sub> des Elementes betrug 6 Ω, wenn die Elektroden frisch geätzt waren, und 9 Ω, wenn sie einen Film aufwiesen. Wurde R<sub>a</sub> von 0,1 auf 10 Ω erhöht, so fiel die Stromstärke *I* um 0 bis 2,3%, im Mittel um 1,6%, und das Bleipotential blieb konstant. Durch 100 Ω R<sub>a</sub> wurde *I* um 2 bis 30%, im Mittel um 15% erniedrigt und das Bleipotential im Mittel um 3% negativer gemacht. Der grösste Teil des Spannungsabfalls fiel auf das Platinpotential.

*Besprechung.* Das Ruhepotential der filmbedeckten Bleielektrode war weniger negativ als dasjenige der frisch geätzten. Der Film, der sich auf Blei in belüf-

teter, verdünnter KCl-Lösung bildete, wirkte somit veredelnd. Wurde die filmbedeckte Bleielektrode mit der Platinelektrode verbunden, das heisst anodisch belastet, so polarisierte sie sich zunächst stark, weil die Bleiionen durch die Deckschicht daran gehindert wurden, in den Elektrolyten überzutreten. Doch rasch nahm die Polarisation ab und wurde so gering, wie man sie an unbedecktem Blei erwartet. Dieses Verhalten wird erklärt durch die Annahme von Gatty und Spooner [10], dass der Film durch gebildete Metallionen unterminiert und unwirksam gemacht werde. Deshalb war auch das Ruhepotential nach der Belastung erst etwas weniger positiv als vor der Belastung. Bei den letzten Versuchen der Gruppe II wurde die lockere Bedeckung wohl so stark, dass nun auch sie eine bedeutende anodische Polarisation verursachte. Entsprechend war hier das Ruhepotential nach der Belastung positiver als vor der Belastung. Das frisch geätzte Blei (Versuche Gruppe III) zeigte keine rasche Veredelung, was wohl auf eine gewisse Passivität deutet.

In dem luftgespülten Elektrolyten floss mehr Strom vom Platin zum Blei als in dem ruhenden Elektrolyten, und zwischen den frisch geätzten Elektroden floss mehr Strom als zwischen den filmbedeckten. Bis der adsorbierte Sauerstoff an der Platinelektrode reduziert war [13], floss ein starker Stromstoss; dann sank der Strom auf den Wert der Sauerstoffreduktion am Platin. Dieser bestimmte anscheinend die Stromstärke, denn der äussere Widerstand  $R_a$  übte nur einen geringen Einfluss aus auf den Strom. Auch das Bleipotential änderte nur wenig mit  $R_a$ . Der Spannungsabfall beeinflusste mehr das Platinpotential. Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit an der Platinelektrode durch die Sauerstoffreduktion bestimmt war, lieferte die Platinelektrode auch bei weniger negativem Potential noch fast gleich viel Strom.

Der Strom änderte sich kaum mit der Intensität der Luftrührung, wenn diese nicht zu stark variierte.

### Über Einflüsse der Temperatur, Kantenisolierung und direkten Belüftung

**Versuchsbedingungen.** Elektrolyt: 2%ige Essigsäure, pH 2,6 (im Verlaufe dieser Versuchsreihe nicht erneuert, also mit kleinem, zunehmendem Pb<sup>++</sup>-Gehalt und etwas steigendem pH-Wert). Zimmertemperatur 20 bis 25° C. Elektroden: B<sub>2</sub> (Reinblei), B<sub>3</sub> (Kabelblei), P<sub>2</sub> (Platin), alle an den Kanten isoliert, freie Metallfläche je 27 cm<sup>2</sup>; B<sub>4</sub> (Reinblei) und B<sub>5</sub> (Kabelblei), Kanten frei, isolierende, rechteckige Harzflächen mitten auf den Elektroden, freie Metallfläche ebenfalls 27 cm<sup>2</sup>; B<sub>6</sub> Kabelblei, nur Zuführung isoliert, 50 cm<sup>2</sup> freie Fläche. Bei jedem Versuch befanden sich gleichzeitig alle diese Elektroden im Elektrolyten.  $R_a$ : 1 oder 10 Ω. (Strom registriert.) Dauer des Stromflusses bei jedem Versuch etwa 90 Min., vorher und nachher Messung der Ruhe-

potentiale während rund je 5 Min., gesamte Versuchsdauer ungefähr 100 Min. Keine mechanische Rührung.

**Ergebnisse.** Der Verlauf von Strom und Potential entsprach im Prinzip demjenigen in Figur 5, nur fiel das Bleipotential auf weniger positive Werte, wenn der Strom geschlossen wurde. Alle Potentialendwerte lagen zwischen -0,18 und -0,20, die meisten bei -0,19 V gegen n-H<sub>2</sub>. Die anodische Polarisation betrug stets weniger als 0,01 V.

Die gefundenen Gewichtsverluste wurden, wie unter «Allgemeinem Vorgehen» beschrieben, in mA/cm<sup>2</sup> («Lokal-i») umgerechnet und zusammen mit den gefundenen galvanischen Stromdichten in *Tabelle V* angeführt. Die Lokalstromwerte der belasteten, also mit der Platinelektrode verbundenen Elektroden sind mit einem Stern bezeichnet. Sie wurden in die Mittelwerte für die einzelnen Elektroden einbezogen, nicht aber die Lokalstromwerte der direkt belüfteten Elektroden, welche eingeklammert sind. Diese betrugen im Mittel 0,28 mA/cm<sup>2</sup>.

*Tabelle V.* Einflüsse der Temperatur, Kantenisolierung und direkten Belüftung auf den galvanischen Strom (in mA je cm<sup>2</sup> Pt) und die Lokalstromkorrosion im Element Pb/Pt (CH<sub>3</sub>COOH, 2%ig). Mit Stern\*: belastete (mit Pt verbundene) Elektroden; eingeklammert: direkt belüftete Elektroden (nicht in das Mittel einbezogen)

| Vers.<br>Nr. | Mittl.<br>Temp.<br>° C | Galv.i<br>mA<br>cm <sup>2</sup> | Lokal-i (mA/cm <sup>2</sup> ) der Elektroden |                              |                              |                              |                              |
|--------------|------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|              |                        |                                 | B <sub>2</sub> <sup>1)</sup>                 | B <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | B <sub>4</sub> <sup>2)</sup> | B <sub>5</sub> <sup>2)</sup> | B <sub>6</sub> <sup>3)</sup> |
| 1            | 22                     | 0,012                           | 0,11   | 0,095                        | (0,25*)                      | 0,14                         | 0,12                         |
| 2            | 25                     | 0,014                           | 0,10   | 0,085                        | (0,27*)                      | 0,15                         | 0,10                         |
| 3            | 22                     | 0,014                           | 0,10*  | 0,095                        | (0,26)                       | 0,15                         | 0,12                         |
| 4            | 20                     | 0,012                           | (0,22)                                       | 0,10                         | 0,13*                        | 0,14                         | 0,10                         |
| 5            | 21                     | 0,014                           | 0,10   | 0,095                        | 0,12                         | (0,27*)                      | 0,11                         |
| 6            | 20                     | 0,013                           | 0,115  | 0,08*                        | 0,14                         | (0,28)                       | 0,09                         |
| 7            | 20,5                   | 0,012                           | 0,11   | (0,30*)                      | 0,12                         | (0,28)                       | 0,12                         |
| 8            | 22,5                   | 0,013                           | 0,12   | (0,28)                       | 0,14                         | (0,27*)                      | 0,08                         |
| 9            | 23,5                   | 0,015                           | 0,15   | 0,14                         | 0,16                         | (0,29)                       | 0,13*                        |
| 10           | 23                     | 0,016                           | 0,14   | 0,11                         | 0,16                         | 0,17                         | (0,35*)                      |
| 11           | 23,5                   | 0,015                           | 0,16   | 0,17                         | 0,17*                        | 0,22                         | (0,35)                       |
| Mittel       | 22                     | 0,014                           | 0,12   | 0,11                         | 0,14                         | 0,16                         | 0,11                         |
|              |                        |                                 |  | 0,115                        |                              | 0,15                         | 0,11                         |

<sup>1)</sup> Kanten isoliert, Flächenmitten frei

<sup>2)</sup> Kanten frei, Flächenmitten isoliert

<sup>3)</sup> ganze Elektrode frei

Am Schluss dieser Versuche wies die Platinelektrode schwache Anlauffarben auf.

Nach den einzelnen Versuchen sahen die Bleioberflächen manchmal blank, manchmal etwas grau angelaufen aus. Am Ende der Versuchsreihe war an den Rändern der Isolation auf dem Blei ein beginnender Lochfrass festzustellen.

Die Gewichtskonstanz der teilweise isolierten Platinelektrode zeigte, dass sich das Gewicht des Isolierharzes nicht veränderte.

**Besprechung.** Die Ergebnisse waren im allgemeinen schlecht reduzierbar. Im Verlauf der Versuche 1 bis 11 nahmen die «Galv. *i*»- und «Lokal-*i*»-Werte im Durchschnitt etwas zu, vielleicht deshalb, weil wegen des gelösten Bleis die Leitfähigkeit des Elektrolyten zunahm.

Eine Abhängigkeit von der Temperatur in dem Bereich von 20 bis 25°C konnte nicht festgestellt werden. Auch die Art des Bleis, Reinblei oder Kabelblei, war ohne sichtbaren Einfluss auf die Korrosion, wie ein Vergleich der Mittelwerte der Elektroden B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub> (Reinblei) bzw. B<sub>3</sub> und B<sub>5</sub> (Kabelblei) zeigt.

Der Gewichtsverlust je cm<sup>2</sup> Bleioberfläche war an den kantenisolierten Elektroden B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> gleich gross wie an der ganz unisierten Elektrode B<sub>6</sub>, an den Elektroden mit freien Kanten und isolierten Flächenmitteln B<sub>4</sub> und B<sub>5</sub> jedoch fast um  $\frac{1}{3}$  grösser. Dies kann dadurch erklärt werden, dass an den Kanten und am Rande der Isolation ein besonderer Angriff stattfand, der je fast halb soviel wie die übrige Korrosion ausmachte.

An den Elektrodenkanten hätte aus verschiedenen Gründen eine verstärkte Korrosion erwartet werden können. Die Oberfläche war an den Kanten frisch verformt. Auch könnte dort eine schlechtere Bedeckung mit Film angenommen werden. Diese Umstände begründen aber die besondere Kantenkorrosion nicht, da ja auch am Rande der Isolation eine gleich starke Korrosionsverstärkung auftrat wie an den Kanten. Deshalb wird angenommen, dass die besondere Korrosion auf Wirbel im Elektrolyten zurückzuführen sei, durch welche eine verstärkte Sauerstoffzufuhr verursacht wird. Tatsächlich war die Lokalstromkorrosion bei direkt belüfteten Elektroden, um welche der Elektrolyt rascher zirkulierte als um die übrigen, fast doppelt so gross wie bei diesen. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mag durch kleine Unterschiede in der Elektrolytzirkulation hervorgerufen worden sein.

Die Lokalstromkorrosion lässt sich nur auf die Wirkung des Sauerstoffs zurückführen. Sie ist somit der Sauerstoffmenge äquivalent, die an die Bleioberfläche diffundiert, wenn diese Sauerstoffmenge am Blei dauernd restlos reduziert wird. Ob dies tatsächlich zutreffen kann, wird in der Gesamtbetrachtung der Versuche mit dem Korrosionselement untersucht. Jedenfalls muss angenommen werden, dass ebensoviel Sauerstoff an das Platin wie an das Blei diffundierte. Da aber der galvanische Strom nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Äquivalents der Lokalstromkorrosion ausmachte, kann die Sauerstoffkonzentration am Platin nicht Null gewesen sein. Die Reduktion des Sauerstoffs am Platin war vielleicht gehemmt durch den an der Platinelektrode beobachteten dünnen Film.

Da die Potentiale im Verlaufe der Versuchsreihe, das heißt mit steigendem Pb<sup>++</sup>-Gehalt im Elektrolyten nicht positiver wurden, muss es sich um irreversible Potentiale gehandelt haben.

## Über den Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülglas

**Versuchsbedingungen.** Elektrolyt: 2%ige Essigsäure, c<sub>Pb</sub> 0,03-n, gespült mit Luft bzw. technischem N<sub>2</sub> bzw. gereinigtem N<sub>2</sub>, immer 100 cm<sup>3</sup>/Min.; Temperatur: 20°C (Thermostat); Elektroden: B<sub>2</sub> (Reinblei) und P<sub>2</sub> (Platin), beide an den Kanten isoliert und je 27 cm<sup>2</sup> freie Oberfläche; R<sub>a</sub>:10 bzw. 1 Ω.

Während ein bestimmtes Gas mit einer Stärke von 100 cm<sup>3</sup>/Min. den Elektrolyten spülte, wurde der galvanische Strom, bis er konstant war, registriert und außerdem das Bleipotential von Zeit zu Zeit gemessen. Anschliessend wurden die gleichen Messungen ausgeführt, nachdem der Gasstrom unterbrochen worden war. Die Versuche mit den einzelnen Gasen wurden wiederholt. In dem gereinigten Stickstoff liess sich mit der Phosphorpipette kein Sauerstoff nachweisen. Die Gewichtsverluste wurden nicht bestimmt. Keine mechanische Rührung.

**Ergebnisse.** Die konstanten oder nur ganz schwach fallenden Stromstärken stellten sich immer im Verlaufe von 10 bis 30 Minuten ein, nachdem die Bedingungen (Gas, Spülung) gewechselt worden waren. Die Mittelwerte der konstanten Stromdichten und der gefundenen Potentiale für die einzelnen Bedingungen finden sich in *Tabelle VI*.

*Tabelle VI.* Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Spülgas auf den galvanischen Strom und das Bleipotential. Element Pb/Pt mit CH<sub>3</sub>COOH, 2%ig, c<sub>Pb</sub> 0,03-n, 20°C

|                       | Spülgas | Während Gasspülung |                                   | Nach Gasspülung                 |                                   |
|-----------------------|---------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
|                       |         | % O <sub>2</sub>   | Galv. <i>i</i> mA/cm <sup>2</sup> | E <sub>Pb</sub> V <sup>1)</sup> | Galv. <i>i</i> mA/cm <sup>2</sup> |
| Luft                  | 20      | 0,04               | -0,17                             | 0,01                            | -0,20                             |
| N <sub>2</sub> techn. | 0,3     | 0,003              | -0,21                             | 0,0004                          | -0,22                             |
| N <sub>2</sub> rein   | 0,0     | 0,0005             | -0,21                             | 0,0000                          | -0,21                             |

<sup>1)</sup> V gegen n-H<sub>2</sub>-Elektrode

**Besprechung.** In dem luftgespülten Elektrolyten war der galvanische Strom etwa 10mal und der Sauerstoffgehalt ungefähr 70mal so gross wie im Elektrolyten, der mit technischem Stickstoff gespült war. Der Strom war also nicht proportional zum Sauerstoffgehalt im Elektrolyten. Somit war jedenfalls in dem belüfteten Elektrolyten die Diffusion von Sauerstoff an die Platinelektrode nicht allein geschwindigkeitsbestimmend, und die Sauerstoffkonzentration unmittelbar am Platin war nicht Null. Aus diesem Grunde war auch der Röhreffekt im luftgespülten Elektrolyten kleiner als in den andern Elektrolyten.

In den Potentialen machte sich ein Sauerstoffeffekt von 0,02 bis 0,04 V bemerkbar.

### Über den Einfluss der Anodengrösse

**Versuchsbedingungen:** Elektrolyt: Standardacetatlösung,  $c_{\text{Pb}}$  0,02-n. Temperatur: 20° C.  $R_a$ : 0,1 Ω (Strom nicht registriert). Elektroden:  $B_7$ , Reinblei, Kanten und Rückseite isoliert, 14 cm<sup>2</sup> freie Fläche;  $B_8$  3,0 cm<sup>2</sup>,  $B_9$  0,24 cm<sup>2</sup>,  $B_{10}$  0,06 cm<sup>2</sup>,  $B_{11}$  0,02 cm<sup>2</sup> freie Oberfläche, Reinblei, Kanten und Rückseiten isoliert;  $P_3$  Platin, Kanten und Rückseite isoliert, freie Fläche 14 cm<sup>2</sup> (wie  $B_7$ ). Die Elektroden  $B_8$  bis  $B_{11}$  mit den kleinen freien Oberflächen hatten alle einen isolierten Rand von 0,1 bis 0,2 cm Breite. Sie waren somit auch in den äusseren Abmessungen kleiner als die bisher verwendeten Elektroden  $B_1$  bis  $B_7$ . Anordnung: bei dem Versuch mit  $B_7$ , wie in Figur 4 gezeigt; alle kleineren Elektroden  $B_8$  bis  $B_{11}$  in 4,5 cm Entfernung gegenüber der Mitte der freien Fläche an  $P_3$ . Bei jedem Versuch nur eine Bleielektrode mit  $P_3$ . Mündung des Gasverteilungsrohres immer im Elektrolyten unter der Mitte zwischen den beiden Elektroden (direkte Belüftung, 100 cm<sup>3</sup>/Min.). Keine Gewichtsverluste bestimmt. Keine mechanische Rührung.

Es wurden die Potentiale Platin/Kalomel (mit der Sonde der Kalomelelektrode am Platin) und Blei/Kalomel (mit der Sonde der Kalomelelektrode am Blei) gemessen. Für jede Versuchsanordnung wurde der innere Widerstand  $R_i$  der Zelle mit der Philoskop-Messbrücke bestimmt. Aus diesem  $R_i$  und dem gemessenen Strom wurde der Spannungsabfall im Elektrolyten berechnet als  $I \cdot R_i$ . Das Bleipotential  $E_{\text{Pb}}$  wurde daraus berechnet nach

$$E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pt}} - I \cdot R_i$$

Der kleine äussere Widerstand gestattet, den Wert  $I \cdot R_a$  zu vernachlässigen.

**Ergebnisse.** Alle gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle VII aufgeführt. Der gemessene galvanische Strom wurde sowohl auf die Platinfläche

**Tabelle VII.** Einfluss der Anodengrösse im Element Pb/Pt (14 cm<sup>2</sup> Pt, Standardacetat mit  $c_{\text{Pb}}$  0,02-n, 20° C). Potentiale, die vermutlich durch Spannungsabfall im Elektrolyten verfälscht waren, sind eingeklammert

| Pb-Elek-trode | freie Fläche cm <sup>2</sup> Pb | $R_i$ Ω | $i_{\text{Pt}}$ mA/cm <sup>2</sup> | $i_{\text{Pb}}$ mA/cm <sup>2</sup> | $E_{\text{Pt}}$ V <sup>1)</sup> | $E_{\text{Pb}}$ V <sup>1)</sup> |            |
|---------------|---------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|
|               |                                 |         |                                    |                                    |                                 | be-rechnet <sup>2)</sup>        | ge-mes-sen |
| (alle)        |                                 |         | 0,00                               | 0,00                               | +0,35                           | -0,26                           |            |
| $B_7$         | 14                              | 5       | 0,05                               | 0,08                               | -0,246                          | -0,252                          | -0,256     |
| $B_8$         | 3,0                             | 9       | 0,05                               | 0,37                               | -0,240                          | -0,250                          | -0,255     |
| $B_8$         | 3,0                             | 9       | 0,04                               | 0,31                               | -0,243                          | -0,252                          | -0,256     |
| $B_9$         | 0,24                            | 39      | 0,04                               | 3,5                                | -0,193                          | -0,226                          | (-0,21)    |
| $B_{10}$      | 0,06                            | 70      | 0,04                               | 14                                 | -0,15                           | -0,21                           | (-0,21)    |
| $B_{10}$      | 0,06                            | 69      | 0,04                               | 13                                 | -0,16                           | -0,21                           | (-0,22)    |
| $B_{11}$      | 0,02                            | 125     | 0,03                               | 35                                 | -0,10                           | -0,19                           | (-0,12)    |

<sup>1)</sup> gegen n-H<sub>2</sub>-Elektrode <sup>2)</sup> als  $E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pt}} - I \cdot R_i$

als auch auf die Bleifläche bezogen, weshalb die zwei Stromdichten  $i_{\text{Pb}}$  und  $i_{\text{Pt}}$  angegeben sind. Die Abhängigkeit des aus  $I \cdot R_i$  berechneten Bleipotentials  $E_{\text{Pb}}$  von der Stromdichte  $i_{\text{Pb}}$  ist in Figur 6 graphisch dargestellt.

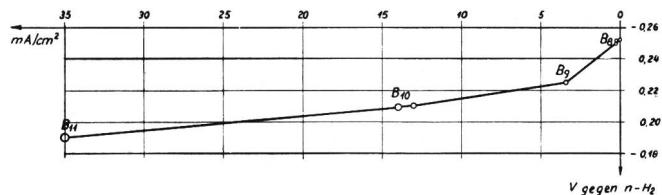


Fig. 6. Anodische Polarisation von Blei in Standardacetat ( $c_{\text{Pb}}$  0,02-n, 20° C). Die Polarisationspotentiale  $E_{\text{Pb}}$  (V gegen n-H<sub>2</sub>) an den Bleielektroden  $B_7$  bis  $B_{11}$  sind berechnet aus dem Potential der Pt-Gegenelektrode nach  $E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pt}} - I \cdot R_i$

**Besprechung.** Mit abnehmender Grösse der Bleielektrodenfläche wuchs der innere Widerstand  $R_i$  von 5 auf 125 Ω. Zum Vergleich soll  $R_i$  näherungsweise berechnet werden. Zu diesem Zwecke wird ein pyramidenförmiges Stromlinienbündel zwischen Platinanode und Bleianode angenommen. In Figur 7 sind in einem Schnitt durch die Spitze der Pyramide senkrecht auf die Elektroden die Hilfsgrössen bezeichnet.

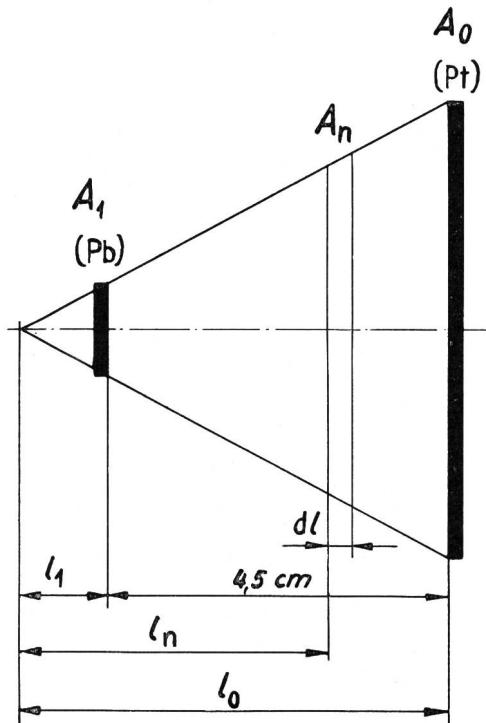


Fig. 7. Zur Berechnung des Elektrolytwiderstandes zwischen der Platinanode Pt mit der freien Oberfläche  $A_0$  (= 14 cm<sup>2</sup>) und einer kleineren Bleielektrode Pb mit der freien Oberfläche  $A_1$  im Abstand von 4,5 cm

Der Widerstand eines Ausschnittes aus dem Elektrolyten von der Fläche  $A_n$  und der Dicke  $dL$  beträgt

$$R_n = \frac{\sigma}{A_n} dL \quad (9)$$

wenn  $\sigma$  den spezifischen Widerstand des Elektrolyten bezeichnet. Weiter verhalten sich die Flächen  $A_n$  und  $A_o$  nach

$$\frac{A_n}{A_o} = \frac{l_n^2}{l_o^2}$$

Daraus der Wert für  $A_n$  in (9) eingesetzt:

$$R_n = \sigma \frac{l_o^2}{A_o} \frac{dl}{l_n^2}$$

Der Widerstand  $R_i$  zwischen den Elektroden ist somit

$$R_i = \int_{l_1}^{l_0} \sigma \frac{l_o^2}{A_o} \frac{dl}{l^2} = -\sigma \frac{l_o^2}{A_o} \left( \frac{1}{l_0} - \frac{1}{l_1} \right)$$

$$R_i = \frac{\sigma l_o}{A_o} \left( \frac{l_o}{l_1} - 1 \right) \quad (10)$$

Die Hilfswerte  $l_o$  und  $l_1$  lassen sich aus den bekannten Elektrodenoberflächen  $A_o$  (Pt) und  $A_1$  (Pb) sowie dem Abstand der Elektroden von 4,5 cm berechnen:

$$\frac{\sqrt{A_1}}{\sqrt{A_o}} = \frac{l_1}{l_1 + 4,5}, \text{ und daraus}$$

$$l_1 = \frac{4,5}{\sqrt{A_o} \sqrt{A_1 - 1}} \text{ und}$$

$$l_o = l_1 + 4,5$$

Wenn nun die gefundenen Werte für  $R_i$  zusammen mit den entsprechenden Größen  $l_1$  und  $l_2$  in die Gleichung (10) eingesetzt werden, ergibt sich immer ein spezifischer Widerstand des Elektrolyten von  $\sigma = 17$  bis  $20 \Omega \text{ cm}$ , was innerhalb der Fehlergrenzen als konstant betrachtet werden kann. Damit ist die Gleichung (10) bestätigt.

Aus der Gleichung (10) folgt, dass von den total 125  $\Omega$  zwischen der Platinelektrode  $P_3$  und der kleinsten Bleielektrode  $B_{11}$  etwa 7  $\Omega$  auf die ersten 0,01 cm und etwa 60  $\Omega$  auf die ersten 0,1 cm im Elektrolyten vor  $B_{11}$  fielen. In bewegten Elektrolyten, wie bei den vorliegenden Versuchen, muss die Diffusionsschichtdicke  $\delta$  nicht grösser als 0,01 cm angenommen werden [8]. Nur in der Diffusionsschicht kann die Konzentrationspolarisation bewirken, dass durch den Stromfluss der Elektrolytwiderstand merklich verändert wird. Da der Widerstand der Diffusionsschicht nur etwa 7  $\Omega$  beträgt, kann dessen Veränderung den gesamten Widerstand zwischen  $P_3$  und  $B_{11}$  kaum merklich beeinflussen. Somit kann angenommen werden, dass der innere Widerstand, der bei offenem galvanischem Stromkreis gemessen wurde, mit demjenigen weitgehend übereinstimmt, der während dem galvanischen Stromfluss auftrat.

Im Verlaufe der Versuchsreihe wurde die Bleifläche auf 1/700 reduziert. Dabei stieg der innere Widerstand auf das 25fache, aber die Stromdichte an der Platinelektrode änderte sich kaum. Die Grösse der Anode

und der Widerstand im Stromkreis hatten somit bei den getroffenen Bedingungen fast keinen Einfluss auf den galvanischen Strom. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an der Platinelektrode muss den galvanischen Strom begrenzt haben. Diese Reaktionsgeschwindigkeit war in dem Bereich von -0,24 bis -0,10 V gegen n-H<sub>2</sub> weitgehend unabhängig vom Potential der Platinelektrode.

Da die Stromdichte an der Platinelektrode bei allen Versuchen klein war, konnte ihr Potential frei von Spannungsabfall im Elektrolyten gemessen werden. An den kleinen Bleielektroden mit den grossen Stromdichten dagegen konnten die Potentiale mit den Sonden der Kalomelektrode nicht mehr gemessen werden. Das war zu erwarten nach den Ergebnissen der vorangegangenen Besprechungen, wonach ein grosser Teil des Widerstandes und damit des Spannungsabfalls im Elektrolyten nahe an den kleinen Bleielektroden lag. Als zuverlässig werden die Blei-Polarisationspotentiale betrachtet, die berechnet sind nach

$$E_{\text{Pb}} = E_{\text{Pt}} - I \cdot R_i$$

Bei den Versuchen mit den kleinsten Bleielektroden schwankte das am Platin gemessene Potential ein wenig, wohl weil die Konzentrationspolarisation an den Anoden mit der Elektrolytzirkulation variierte. Deshalb konnten hier nicht mehr so genaue Bleipotentiale berechnet werden wie bei den grösseren Bleielektroden.

Obwohl an der Platinelektrode im Verlaufe der Versuchsreihe die Stromdichte ein wenig sank und diejenige an den Bleielektroden auf das 440fache stieg, war die Platinelektrode viel stärker polarisiert als die Bleielektrode. Auch die kleinste Bleielektrode bestimmte weitgehend das Potential der 700mal grösseren Platinelektrode.

### Über den Einfluss von Rührung und Kantenisolation

*Gemeinsame Versuchsbedingungen.* Elektrolyt: Bei diesen Versuchsreihen immer gleiche Standardzetaatlösung (pH 4,6), mit zunehmendem Bleigehalt. Temperatur:  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  (Thermostat). Elektroden:  $B_2$  (Reinblei),  $B_3$  (Kabelblei),  $P_2$  (Platin), alle an den Kanten isoliert, mit  $27 \text{ cm}^2$  freier Metallocberfläche;  $B_4$  (Reinblei) und  $B_5$  (Kabelblei), Kanten frei, isolierende, rechteckige Harzflächen mitten auf den Elektroden, freie Metallfläche ebenfalls  $27 \text{ cm}^2$ ; Platinelektrode  $P_4$ , nur oben (Wasserlinie) isoliert,  $43 \text{ cm}^2$  freie Fläche. Belüftung: 100  $\text{cm}^3/\text{Min.}$ , keine direkte Belüftung (sondern Gasverteilungsrohr, wie in Figur 4 gezeigt).  $R_a$ : 1  $\Omega$ . Strom registriert.

*Besondere Bedingungen. Versuchsreihe I:* Bei jedem Versuch gleichzeitig alle genannten Bleielektroden mit  $P_2$  im Elektrolyten. Keine mechanische Rührung. Versuchsdauer 2,0 bis 2,3 Stunden. Bleielektroden geätzt (mit 2-n HNO<sub>3</sub>) vor Versuch 1, 3, 5 und 6. Platinelektrode gereinigt (mit «Chromschwefelsäure») vor Versuch 1, 2, 3, 4 und 5.

*Versuchsreihe II:* Entweder B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> mit P<sub>4</sub> (Versuche in *Tabelle IXa*) oder B<sub>4</sub> und B<sub>5</sub> mit P<sub>4</sub> (Versuche in *Tabelle IXb*). Versuchsdauer 2,0 bis 2,2 Stunden, nur im 4. Versuch 4,5 Stunden. P<sub>4</sub> wurde vor jedem Versuch gereinigt, die Bleielektroden nur gelegentlich geätzt. Mechanische Rührung durch Glasrührer (200 Umdrehungen je Minute), wie in Figur 4 gezeigt. Kein Stromfluss bei Versuch 2, 3, 5, 7 und 9.

*Ergebnisse.* Der Verlauf von Strom und Potential entsprach auch hier der Figur 5, ausser dass das Potential auf viel weniger positive Werte abfiel, nachdem der Strom geschlossen war, weil hier keine Deckschicht auf dem Blei vorhanden war. In der zweiten Versuchsreihe war der galvanische Strom grösser, fiel aber stärker ab als bei der ersten Versuchsreihe. Die Ruhepotentiale bewegten sich im Verlaufe der Versuche von -0,225 auf -0,205 V, die polarisierten Potentiale (während Stromfluss gemessen) von -0,205 auf -0,200 V gegen n-H<sub>2</sub>. Die mittlere Polarisation des Bleipotentiales fiel von 0,02 V bei der ersten Versuchsreihe auf Werte unter 0,01 V bei der zweiten Versuchsreihe. Die Potentiale der Platinelektrode vor dem Stromschluss betrugen +0,52 bis +0,61 V gegen n-H<sub>2</sub>, wenn die Elektrode vor dem Versuch mit «Chromschwefelsäure» gereinigt worden war, andernfalls (z. T. in Vorversuchen) nur +0,39 bis +0,51 V.

Die Werte für den galvanischen Strom («Galv. i») und das Aequivalent der Lokalstromkorrosion («Lokal-i») in den Versuchen der zwei Versuchsreihen sind in den *Tabellen VIII* und *IX* zusammengestellt. Sie wurden berechnet, wie unter «Allgemeines Vorgehen» beschrieben ist.

*Tabellen VIII und IX.* Einfluss von Rührung und Kantenisolation auf den galvanischen Strom und die Lokalstromkorrosion im Korrosionselement Pb/Pt. Elektrolyt: Standardazetat, Pb-haltig, 20° C. Elektroden: B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> an den Kanten isoliert, B<sub>4</sub> und B<sub>5</sub> auf den Flächenmittnen isoliert, B<sub>6</sub> unisoliert, B<sub>2</sub> und B<sub>4</sub> Reinblei, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub> und B<sub>6</sub> Kabelblei

*Tabelle VIII.* Versuchsreihe I: Nur Belüftung. Pt-Elektrode P<sub>2</sub> (Kanten isoliert)

| Vers.<br>Nr. | Galv. i<br>mA<br>cm <sup>2</sup> | Lokal - i in mA/cm <sup>2</sup> |                    |                  |                |                |        |
|--------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------|----------------|----------------|--------|
|              |                                  | B <sub>2</sub>                  | B <sub>3</sub>     | B <sub>4</sub>   | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> | Mittel |
| 1            | 0,048                            | 0,15                            | 0,14 <sup>1)</sup> | 0,17             | 0,19           | 0,14           | 0,16   |
| 2            | 0,052                            | 12 <sup>1)</sup>                | 12                 | 17               | 18             | 12             | 15     |
| 3            | 0,048                            | 10 <sup>1)</sup>                | 08                 | 15               | 15             | 13             | 12     |
| 4            | 0,033                            | 11                              | 13                 | 15 <sup>1)</sup> | 17             | 11             | 13     |
| 5            | 0,055                            | 13                              | 13                 | 15 <sup>1)</sup> | 18             | 12             | 14     |
| 6            | 0,043                            | 15                              | 12                 | 17 <sup>1)</sup> | 17             | 14             | 15     |
| Mittel       | 0,046                            | 0,13                            | 0,12               | 0,16             | 0,17           | 0,13           | 0,14   |
|              |                                  |                                 | 0,125              |                  | 0,165          |                |        |

<sup>1)</sup> Elektrode belastet (mit der Pt-Elektrode verbunden) neben der Pt-Elektrode im Gestell

*Tabellen IXa und IXb.* Versuchsreihe II: Belüftung und mechanische Rührung. Pt-Elektrode P<sub>4</sub> (nur Oberkante isoliert)

*Tabelle IXa.* Versuche an den Elektroden B<sub>4</sub> und B<sub>5</sub> mit freien Kanten

| Versuch<br>Nr. | Galv. i<br>mA/cm <sup>2</sup> | Lokal-i mA/cm <sup>2</sup> |                |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
|                |                               | B <sub>4</sub>             | B <sub>5</sub> |
| 1              | 0,063                         | 0,27 <sup>1)</sup>         | 0,25           |
| 2              | 000                           | 16                         | 16             |
| 3              | 000                           | 20                         | 20             |
| 4              | 0,067                         | 19 <sup>1)</sup>           | 21             |
| 6              | 0,051                         | 20 <sup>1)</sup>           | 22             |
| Mittel         | 0,060 <sup>2)</sup>           | 0,20                       | 0,21           |
|                |                               | 0,205                      |                |

<sup>1)</sup> Elektrode belastet (mit der Pt-Elektrode verbunden), neben der Pt-Elektrode im Gestell  
<sup>2)</sup> Nur für die Versuche mit Stromfluss

*Tabelle IXb.* Versuche mit den kantenisolierten Elektroden B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub>

| Versuch<br>Nr. | Galv. i<br>mA/cm <sup>2</sup> | Lokal-i mA/cm <sup>2</sup> |                  |
|----------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|
|                |                               | B <sub>2</sub>             | B <sub>3</sub>   |
| 5              | 0,000                         | 0,14                       | 0,12             |
| 7              | 000                           | 12                         | 11               |
| 8              | 0,070                         | 12 <sup>1)</sup>           | 10               |
| 9              | 000                           | 15                         | 12               |
| 10             | 0,065                         | 13 <sup>1)</sup>           | 13               |
| 11             | 0,058                         | 13                         | 11 <sup>1)</sup> |
| 12             | 0,053                         | 15                         | 12 <sup>1)</sup> |
| 13             | 0,067                         | 12 <sup>1)</sup>           | 11               |
| Mittel         | 0,063 <sup>2)</sup>           | 0,13                       | 0,125            |
|                |                               | 0,13                       |                  |

<sup>1)</sup> Elektrode belastet (mit der Pt-Elektrode verbunden), neben der Pt-Elektrode im Gestell

<sup>2)</sup> Nur für die Versuche mit Stromfluss

*Besprechung.* Die Bleipotentiale waren unabhängig davon, ob die Elektroden vor dem Versuch mit HNO<sub>3</sub> geätzt wurden oder nicht, weil auch in der Standardazetatlösung das Blei sofort von einer allfällig vorhandenen Deckschicht befreit wurde. Die Platinepotentiale jedoch waren besonders positiv, wenn die Platinelektrode vor dem Stromfluss gereinigt worden war.

Die Werte des galvanischen Stromes und des Aequivalentes der Lokalstromkorrosion lagen ziemlich stark gestreut. Deshalb kann nicht sicher gesagt werden, dass der galvanische Strom grösser war, wenn die Platinelektrode vor dem Versuch gereinigt wurde. Aus dem gleichen Grunde kann auch kein Einfluss des galvanischen Stromes auf die Lokalstromkorro-

sion (Differenzeffekt) festgestellt werden. Die Lokalstromkorrosion wurde durch die Lage der Bleielektrode im Elektrolyten nicht merklich beeinflusst. Es spielte also keine Rolle, ob sich die Bleielektrode im Gestell neben der Platinelektrode oder aussen befand (siehe Figur 4).

Da die Ergebnisse von Versuch 4 der zweiten Versuchsreihe nicht wesentlich von denjenigen der andern Versuche abweichen, steht fest, dass die Versuchsdauer keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse hatte und dass der Angriff proportional mit der Zeit fortgeschritten war. Auch die Art des Bleis (Reinblei oder Kabelblei) war ohne merklichen Einfluss.

Die mittleren Lokal-*i*-Werte der Versuchsreihe I sind für alle Elektroden etwa 10 bis 20 % grösser als bei den vorher beschriebenen Versuchen in 2 %iger Essigsäure. Somit gilt hier für den besonderen Angriff an den Kanten und am Rande der Isolation das gleiche wie dort. Die mittleren Lokal-*i*-Werte für die einzelnen Versuche schwankten zwischen 0,13 und 0,16 mA/cm<sup>2</sup>, aber ohne Zusammenhang mit den Schwankungen des galvanischen Stromes. Die Strom-

dichte am Platin («Galv. *i*») war hier in dem blass belüfteten Elektrolyten durchschnittlich ungefähr dreimal kleiner als Lokal-*i*.

In den Versuchen mit dem mechanisch gerührten (und belüfteten) Elektrolyten (Versuchsreihe II) war die Lokalstromkorrosion an den kantenisolierten Elektroden B<sub>2</sub> und B<sub>3</sub> kaum grösser, an den Elektroden B<sub>4</sub> und B<sub>5</sub> mit freien Kanten jedoch bedeutend grösser als an den betreffenden Elektroden in den Versuchen mit blass belüftetem Elektrolyten (Versuchsreihe I). Die zusätzliche Bewegung in dem mechanisch gerührten Elektrolyten scheint somit nur an den Kanten den Angriff zu verstärken. Dass die Stromdichte am Platin («Galv. *i*») in der zweiten Versuchsreihe grösser war als in der ersten, beruht nicht nur darauf, dass in der zweiten Versuchsreihe mechanisch gerührt wurde, sondern auch darauf, dass hier die Platinelektrode P<sub>4</sub> mit freien Kanten verwendet wurde, hingegen bei Versuchsreihe I die kantenisierte P<sub>2</sub>. Wie in der ersten Versuchsreihe war auch in der zweiten «Galv. *i*» im Mittel fast dreimal kleiner als «Lokal-*i*».

(Fortsetzung folgt)

## Relais-Linienwähler

Von Paul Häni, Bern

621.395.344

## Sélecteurs de lignes à relais

Par Paul Häni, Berne

Die heute allgemein bekannten Druckknopf-Linienwählerapparate wurden vor ungefähr 30 Jahren eingeführt. Die prinzipielle Ausführung derselben erfuhr in der Zwischenzeit keine wesentlichen Änderungen (Fig. 1). Im allgemeinen haben sich diese Anlagen gut bewährt, stehen in der Schweiz doch heute über 100 000 solcher Apparate in Betrieb. Verglichen mit den modernen Forderungen, weisen sie jedoch verschiedene Mängel auf, die wir nachstehend aufführen:



Fig. 1. Druckknopf-Linienwählerapparat  
Sélecteur de lignes à boutons

Les sélecteurs de lignes à boutons, d'un usage général aujourd'hui, ont été introduits il y a une trentaine d'années. Leur construction de principe n'a que peu varié au cours de cette période (fig. 1). De manière générale, ces installations se sont parfaitement comportées, aussi le nombre des appareils de ce genre en service en Suisse dépasse-t-il actuellement 100 000.

En regard de la technique actuelle, ces stations présentent cependant les inconvénients suivants:

1. Leur construction mécanique est assez compliquée. Les boutons peuvent avoir jusqu'à trois positions d'arrêt et se verrouillent les uns les autres. Les connexions de l'appareil exigent des boutons possédant de nombreux ressorts de contact avec câblage approprié.
2. De ce fait, le mécanisme est assez exposé aux dérangements et exige passablement d'entretien.
3. Les appareils étant connectés en série, les communications passent par de nombreux contacts qui peuvent provoquer des bruits et des phénomènes d'évanouissement.
4. Les communications avec le réseau peuvent être interrompues par les stations précédentes. Les communications internes peuvent être écoutes depuis les autres appareils sans qu'on le remarque.
5. De nombreux types ou variantes d'appareils sont nécessaires.
6. Les installations exigent un important réseau de lignes intérieures.