

SUMMARY.

The current density distribution at vertical cathodes under conditions of natural convection was studied (a) by measuring the thickness of a layer of electrodeposited Cu, (b) by measuring directly the partial currents at a composite electrode. Measurements of the electrochemical potential at various heights were also made. The results are discussed from the point of view of the theory of natural convection.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Chemisches Laboratorium der *Injecta AG*.
(Leitung Dr. *W. Rüegg*), Teufenthal (Aargau).

202. Studien zum anodischen Verhalten des Nickels II

von **G. Trümpler** und **W. Saxer**.

(27. VIII. 53.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ wurde über ein kritisches²⁾ Potential der Nickelanode berichtet, welches das Gebiet der aktiven Zustände von dem der passiven trennt. Als passiv wurden jene Zustände einer Nickelanode angesehen, in welchen eine Positivierung des Anoden-Potentials keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der anodischen Stromdichte zur Folge hat, während sinngemäss als aktiv diejenigen Zustände bezeichnet wurden, in denen die Anoden-Stromstärke in normaler Weise steigt mit positiv steigenden Potentialen oder höchstens konstant bleibt.

Hiernach ist die Passivierung keineswegs erst mit der Entladung von OH-Ionen (O₂-Bildung) oder der Bildung höherwertiger Ionen gegeben, sondern kann, wie hier, auch dann vorliegen, wenn anodisch noch normal zweiwertige Nickel-Ionen gebildet werden, jedoch mit abnehmender Intensität, wenn das Anoden-Potential steigt.

Es wurde gezeigt, wie das kritische Potential (= Passivierungs- oder Umschlags-Potential) durch Eingabelung von der aktiven und passiven Seite her festgelegt werden kann. Dieses Potential ist keines-

¹⁾ *G. Trümpler & Hch. Meyer*, *Helv.* **35**, 1304 (1952).

²⁾ „Kritische“ Potentiale sind in der Literatur als Ergebnis bestimmter Versuchsweisen in der Passivitätsforschung bereits wiederholt mitgeteilt und besprochen worden. Abgesehen davon, dass hierbei bisher der Fall Nickel nicht explicite behandelt wurde, bestehen nicht unwesentliche Unterschiede hinsichtlich der Bestimmung und der Bedeutung jener „kritischen“ Potentiale gegenüber denen der vorliegenden Arbeit. Es sei auf folgende Literaturstellen hingewiesen: *F. Flade*, *Z. phys. Chem.* **76**, 513 (1911); *E. Müller & V. Čupr*, *Ztsch. Elektrochem.* **43**, 42 (1937); *V. Čupr*, *Korr. u. Metallschutz* **16**, 10 (1940); *M. Pourbaix*, *C. R. de la 3me Réunion du CITCE*, 128 (1951).

wegs eine Konstante des metallischen Nickels, sondern von der Zusammensetzung des Elektrolyten, seiner Temperatur und seinem Bewegungszustand und von anderen Umständen zum Teil recht erheblich abhängig. Es wird aber auch weitgehend mitbestimmt durch die Beschaffenheit der Nickelanoden, ihre Reinheit und auch durch ihre Vorgeschichte (mechanische und chemische Vorbehandlung).

Es wird im folgenden über Versuche¹⁾ berichtet, durch die in erster Linie die Rolle von Verunreinigungen des Anodennickels für Lage und Bestimmung des Umschlagspotentials abgeklärt werden sollte.

Das „höchstreine“ Nickel der ersten Veröffentlichung soll im folgenden als Ni „P“ bezeichnet werden²⁾. Der Reinheitsgrad wird durch folgende spektrographische Analyse unseres Laboratoriums³⁾ charakterisiert: Kolonne 2 in Tabelle I. Die Verunreinigungen dieses handelsmässige hochreinen Nickels sind somit noch recht erheblich.

Als „höchstreines“ Nickel, in der Folge mit Ni „JM“ bezeichnet, haben wir ein von der Firma *Johnson & Matthey*, London, geliefertes Nickel herangezogen, dessen Verunreinigung von der Lieferfirma durch die Angaben in Kolonne 4, Tabelle I, charakterisiert wird.

Die Ergebnisse unserer eigenen spektrographischen Bestimmung³⁾ stehen in Kolonne 5, Tabelle I.

Tabelle I.

	Ni „P“		Ni „JM“	
	%-Gehalt bestimmt	%-Fehler	%-Gehalt angegeben	%-Gehalt bestimmt
Ag	< 9 · 10 ⁻⁴	—	2 · 10 ⁻⁴	< 9 · 10 ⁻⁴
Co	3 · 10 ⁻¹	—	abw.	< 9 · 10 ⁻³
Cu	6,4 · 10 ⁻²	± 6,8	10 ⁻³	< 9 · 10 ⁻⁴
Mg	4,5 · 10 ⁻²	± 7	5 · 10 ⁻⁴	3–4 · 10 ⁻⁴
Mn	9,4 · 10 ⁻²	± 5,2	10 ⁻⁴	< 9 · 10 ⁻⁴
Pb	ca. 10 ⁻³	—	< 10 ⁻³	< 9 · 10 ⁻⁴
Si	1,17 · 10 ⁻²	± 8,6	2 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻²
Fe	5,0 · 10 ⁻²	± 16	5 · 10 ⁻³	6,3 · 10 ⁻³
Al	ca. 2 · 10 ⁻³	—	10 ⁻³	< 9 · 10 ⁻⁴

Messverfahren.

Die Messung umfasst in erster Linie die Anodenpotentiale und die diesen Potentialen zugeordneten anodischen Stromstärken, bzw. Stromdichten.

Wie früher beziehen wir uns auf die Angaben der Dissertation *Hch. Meyer*⁴⁾ bezüglich der Messeinrichtung selbst, die aus Belastungskreis und Potentialkreis besteht. Es werden Stromstärke-Zeit-Abhängigkeiten aufgenommen, bei wechselndem, aber für jede Belastungsstufe festgehaltenem Anodenpotential. Letzteres wird kontrolliert durch Messung gegen n-Kalomel-Elektrode mit Potentialsonde, die mit dem Elektrolyten gefüllt ist. Als Anode dient ein Nickelrundstab aus Ni „P“ bzw. Ni „JM“ von 6 bzw. 5 mm

¹⁾ Entnommen aus der in Vorbereitung befindlichen Dissertation des einen von uns (*W. Saxer*) und den Diplomarbeiten (ETH. 1952) von *K. Koller*, *J. M. Guéniat*, *F. Müller* und *H. Brühwiler*.

²⁾ Es soll nur noch als Reinnickel bewertet werden.

³⁾ Ausgeführt von Dipl. ing. *J. Lüder*.

⁴⁾ Diss. *Hch. Meyer*, ETH. 1952.

Durchmesser. Der Stab ist von einem Araldit-Schutzmantel umgeben. Wirksame Elektroden-Fläche ist ein durch Abdrehen blossgelegter Querschnitt, der unter Umständen noch eine mechanische Weiterbehandlung durch Schleifen und Polieren erhält. Die Kathode, ein Nickelblechzylinder aus Ni „P“, ist zwar gross gegen die Anodenfläche, aber nicht in dem extremen Ausmass wie in den Versuchen, über die in der ersten Veröffentlichung berichtet wurde. Dort war die Klemmenspannung festgehalten worden. Das Potential der Kathode wurde durch deren ausreichende Grösse konstant, d. h. unabhängig von der Belastung gehalten.

In den vorliegenden Versuchen wird das Anodenpotential selbst konstant auf bestmitle eingestellten Werten gehalten.

Eine Potential-Verlagerung durch Verminderung der Kathoden-Polarisation und des inneren Spannungs-Abfalles beim Einsetzen der Passivierung und damit Beschleunigung des Passivierungsverlaufes, und demzufolge ein „Kippen“¹⁾ des Anodenvorganges durch diese Umstände, ist hier vermieden.

Es wird aber auch das Kathodenpotential sowie auch die Klemmenspannung der Versuchszelle von Zeit zu Zeit mit aufgenommen, um über die elektrischen Grössen des Systems allseitig unterrichtet zu sein.

Die Messungen erfolgen bei konstanter Temperatur, unter O₂-Ausschluss in N₂-Atmosphäre bei konstantem Bewegungszustand des Elektrolyten. (Rührung mit N₂ z. B. 10l/h mit dem unten jeweils angegebenen spezifischen Elektrolyten. Über die Einflüsse einer Variation der hier konstant gehaltenen Versuchsbedingungen wird später berichtet.)

Ergebnisse.

Die Gegenüberstellung des „Aktiv-Passiv“-Verhaltens von Ni „P“ und Ni „JM“ hat zu interessanten Erkenntnissen geführt:

Das Verhalten der Ni „P“-Anode. Mit Ni „P“ konnten die früheren Ergebnisse dem allgemeinen Charakter nach bestätigt werden, indem es unschwer gelang, durch Eingabelung von oben und unten die der Anode aufgedrückten Potentiale auf einen relativ schmalen Bereich von ca. 20 mV zu reduzieren, oberhalb (+-Seite) dessen Passivierung im eingangs charakterisierten Sinne, unterhalb (- -Seite) desselben dagegen Aktivierung auftrat. Innerhalb dieses Bereiches kann auf ± 10 mV genau das kritische Potential angenommen werden.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der Stromdichte unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen, als Ausschnitt aus einem grösseren Versuch. Der untere Teil zeigt die Stromdichte bei recht weit gesteckten Potentialgrenzen: +200 mV und +0 mV; der obere Teil gibt den Stromdichteverlauf im Endstück des Eingabelungsversuches mit Potentialen zwischen +130 mV (passivierend) und +110 mV (aktivierend). (Der Verlauf der Stromdichte ist mit Hilfe eines „Speedomax“ registriert.)

Ein kritisches Potential von +120 mV (gegen n. Kal.-Elektrode) kann angenähert aus diesem Versuch für die verwendete Ni „P“-Elektrode entnommen werden. Es liegt teilweise erheblich positiver, teilweise erheblich negativer als die in der ersten Veröffentlichung aufgeführten Werte, was auf Verschiedenheit des Elektrolyten, hauptsächlich aber auf verschiedene Elektrodenzustände, bedingt durch Vorgeschichte und Korrosionsverlauf während des Versuches, zurückzuführen ist, worauf wir weiter unten zurückkommen.

¹⁾ Äusseres „Kippen“ im Gegensatz zum inneren „Kippen“ des Anodenvorganges.

Nach einer kleineren oder grösseren Versuchsreihe zeigt die Anode des vorliegenden Typs Ni „P“ kleineren, bzw. grösseren Angriff; die bearbeitete Schicht ist verschwunden und hat einer matteden oder sogar zerklüfteten Oberfläche Platz gemacht, wobei aber der ganze Querschnitt ein gleichmässiges Aussehen besitzt, woraus hervorgeht, dass der anodische Angriff der Ni „P“-Elektrode, mindestens makroskopisch, homogen erfolgt.

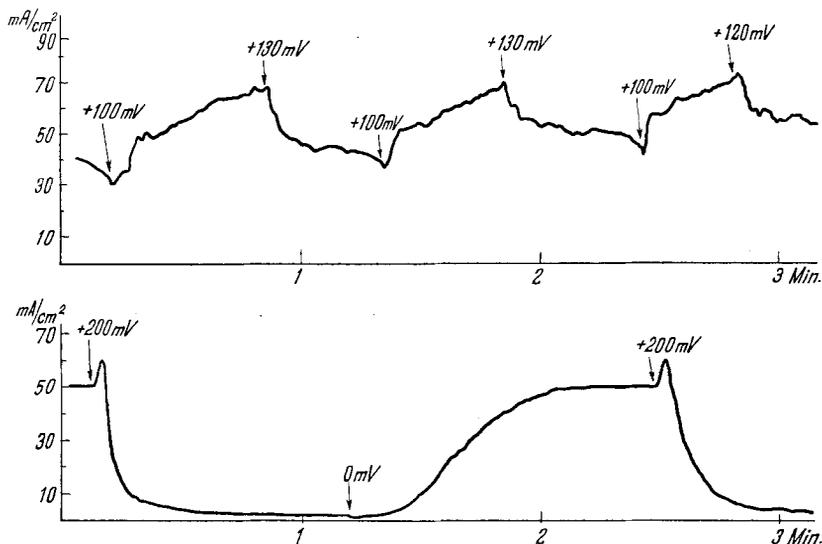


Fig. 1.

Elektrolyt: 5,0-n. H_2SO_4 ; Anode: Ni „P“; Temperatur: 25°C.

An Hand der Fig. 1 lässt sich noch eine bedeutungsvolle Beziehung zwischen passivierendem Potential und Höhe des Restpassivierungsstromes, d. h. des Stromes, der nach Passivierungseintritt noch verbleibt, in vorläufig noch qualitativer Weise demonstrieren. Wenn wir die Differenz: an die Anode gelegtes Passivierungspotential minus kritisches Potential als Passivierungs-Überpotential bezeichnen, zeigt sich, dass der Restpassivierungsstrom um so niedriger liegt und um so steiler abfällt, je höheren Wert das Passivierungs-Überpotential besitzt.

Zur Illustrierung dieses Sachverhaltes diene auch die folgende Tabelle II, die an Elektroden aus Ni „P“ unter den angegebenen Versuchsbedingungen gewonnen wurde.

Dieses Verhalten ist, wie wir in zahlreichen Fällen feststellen konnten, allgemein (es wird auch beim Ni „JM“-Elektroden-Typ gefunden) und entspricht den von anderen Autoren mitgeteilten Befunden, dass sehr hohe Stromdichten rasche und weitgehende Passivierung bedingen¹⁾.

¹⁾ Vgl. z. B. Dennis R. Turner, J. Electrochem. Soc. **98**, 434 (1951).

Tabelle II.

Passivierungsüberpotential (angelegtes Anodenpotential – kritisches Potential)	Restpassivierungsstromdichte
+ 80 mV	1,0 mA/cm ²
+ 50 mV	2,0 mA/cm ²
+ 30 mV	3,2 mA/cm ²
+ 20 mV	4,5 mA/cm ²
+ 10 mV	6,2 mA/cm ²

Kritisches Potential: ca. 0 mV. Aktive Stromdichte beim Aktivierungspotential – 50 mV: 13 mA/cm². (Versuchsdaten: Elektrolyt: 0,2-n. NiSO₄ + 0,2-n. H₂SO₄ + 0,005-n. NiCl₂; Anode: Ni „P“; Temperatur: 25°; Rührung: N₂ ~ 10 l/h.)

Das Verhalten des Ni „JM“. Der Übergang zu diesem „Reinst“-Nickel (Nickel für spektroskopische Zwecke) der Firma *Johnson & Matthey*, London, führte zunächst zu einer Reihe von Unstimmigkeiten im Vergleich zu den bisherigen Befunden an Ni „P“. Insbesondere schien hier kein kritisches Passivierungspotential zu existieren.

Orientierende Versuche zeigten, dass es aber doch möglich ist, nach dem Eingabelungsverfahren ein ungefähres kritisches Potential zu ermitteln, bei sorgfältigem Vorgehen (insbesondere bei Vermeidung grösserer und länger dauernder Belastungen) in einem Stromdichtebereich < 1 mA/cm². Die kritischen Potentiale liegen dabei bei etwa 0 mV (auf n. Kalomel-Elektrode bezogen) und selbst bei noch negativeren Werten¹⁾.

Länger dauernde Versuche mit höheren Potentialen als den genannten kritischen führten aber nicht mehr zur Passivierung, sondern zu einer Steigerung des anodischen Stromes, also zu einer Aktivierung; jedoch konnten jeweils doch Passivierungspotentiale aufgefunden werden, deren Überschreitung zu einer sehr schnell sich entwickelnden, meist weitgehenden Passivierung führte.

Diese Passivierungspotentiale können aber nicht in einfacher Weise nach einem Eingabelungsverfahren bestimmt werden, da sich zeigt, dass der die Lage des kritischen Potentials bestimmende Zustand der Elektroden-Oberfläche in diesen aktiven Gebieten in hohem Masse von den vorangegangenen anodischen Belastungen der Elektrode abhängt.

Fig. 2a²⁾ zeigt einen Stromdichte-Zeit-Kurvenzug eines Passivierungs-Versuches, in welchem die Annäherung an das Umschlagpotential in der Weise vollzogen wird, dass das Anodenpotential stufenweise erhöht wird, bis bei einer solchen Erhöhung der Stromrückgang einsetzt. Wenn hierbei die Potentialstufen eng genug gewählt werden, sollte das zum Umschlag erforderliche Potential nicht wesentlich vom kritischen Potential abweichen.

¹⁾ Diplom-Arbeiten (ETH.) K. Källner und J. M. Guéniat, 1952.

²⁾ Aus der in Vorbereitung befindlichen Dissertation des einen von uns (W. Sazer).

Jedoch fällt der Strom nach Passieren des kritischen Potentials, das im ersten abgebildeten Versuch zwischen +280 und +310 mV, also bei etwa +300 mV liegt, ausserordentlich rasch auf ca. 1/100 des letzten vorkritischen Wertes ab, ein Verhalten, das nur schlecht mit dem früher für die engere Umgebung des kritischen Potentials festgestellten Verhalten übereinstimmt.

Eine besonders wichtige Abweichung zeigt sich aber darin, dass der Rückübergang zur aktiven Phase nicht beim letzten vor-, „passiven“ Anodenpotentialwert (280 mV), sogar nicht einmal bei +200 mV, einsetzt. Erst bei +30 mV begann der Übergang in den aktiven Zustand.

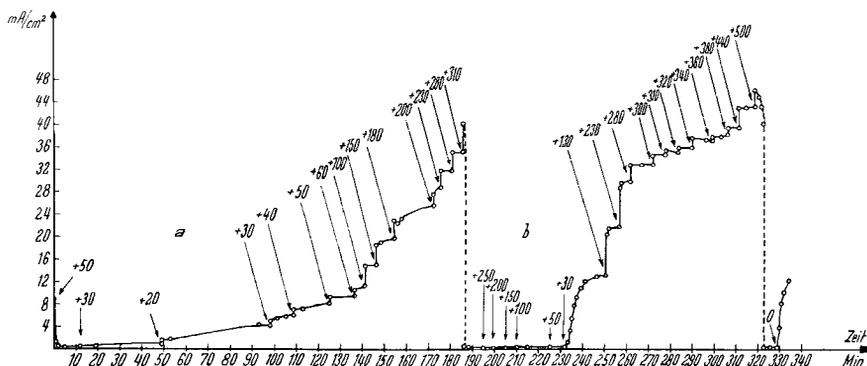


Fig. 2.

Elektrolyt: 0,2-n. NiSO_4 + 0,2-n. H_2SO_4 ; Anode: Ni „JM“; Temperatur: 25°C; Rührung: $\text{N}_2 \sim 10$ l/h.

Im anschliessenden Versuch (Figur 2 b) wird wieder das Anodenpotential stufenweise erhöht; der Übergang zum passiven Zustand tritt aber jetzt erst nach Erreichen von +500 mV ein, – d. h. +200 mV höher als im Versuch a. Da hier der Übergang etwas weniger plötzlich der Spannungserhöhung folgt, kann angenommen werden, dass das Umschlagspotential wenig unter 500 mV liegt. Der weitere Rückgang des Stromes erfolgt sehr rasch; die verbleibende Reststromdichte liegt auch hier sehr tief, bei ca. 1/100 der unmittelbar vor dem Umschlag erreichten Stromdichte (44 mA/cm^2), und das Wiedereinsetzen des aktiven Verhaltens kann erst bei Potentialen wenig oberhalb 0 mV (gegen n-Kalomel-Elektrode) eintreten.

Den hier festgestellten Umschlags- oder Passivierungspotentialen fehlt also das Merkmal des kritischen Potentials, dass, wenn dieses in negativer Richtung relativ wenig unterschritten wird, der Übergang zum aktiven Zustand wieder einsetzt.

In zahlreichen Versuchen (über die später noch an anderer Stelle berichtet wird¹⁾) wurde der vorstehend an Hand der Figur 2 a, b mitgeteilte Sachverhalt in den allgemeinen Zügen übereinstimmend, in den feineren Einzelheiten jedoch schwer reproduzierbar, immer wieder bestätigt:

Eine Ni „JM“-Elektrode, mechanisch durch Abdrehen, Schleifen und Polieren vorbereitet, durchläuft bei Zimmertemperatur bei der anodischen Belastung in H_2SO_4 , H_2SO_4 + NiSO_4 -Lösungen verschiedener Konzentration (auch mit kleinen Gehalten an NiCl_2) bei niedrigen Anodenpotentialen zunächst ein Gebiet niedriger (scheinbarer) Stromdichten,

¹⁾ Diss. W. Saxer.

in dem es gelingt, ein niedrig (um 0 mV) liegendes kritisches Potential einzugabeln. Bei fortgesetzter Belastung unter Steigerung des anodischen Potentials folgt ein je nach dem Tempo dieser Operation engeres oder breiteres Gebiet der Aktivität, mit steigender Stromaufnahme, das nach oben abgegrenzt wird durch den Umschlag zur Passivität bei einem Umschlagspotential, das im allgemeinen um so höher liegt, je länger die Belastung in der aktiven Phase dauert und je höher dabei die Stromdichte ansteigt. (Die so erreichten Umschlagspotentiale können auf über 1 V ansteigen, also Potentialgebiete erreichen, wo bereits die O₂-Entwicklung einsetzen kann.)¹⁾

Die Frage stellt sich, ob die hier beobachteten steigenden Umschlags- oder Passivierungspotentiale auch kritische Potentiale im früher erklärten Sinne darstellen oder nicht.

Eine gewisse Aufklärung des besonderen Verhaltens des Ni₂JM⁴-Typs brachte die Beobachtung, dass diese Elektroden in dem Gebiet der steigenden Aktivität (d. h. steigender scheinbarer Stromdichte) ausgeprägten „Lochfrass“, also lokal engumgrenzte in die Tiefe gehende Korrosionen zeigen, die sich ständig erweitern mit dem Fortschreiten des Versuches und sich, beginnend als kaum sichtbares Loch, allmählich über den ganzen Querschnitt ausbreiten. Um die lokale Anfressungsstelle bleibt die ursprüngliche Oberflächenstruktur, z. B. die polierte Fläche, oft nahezu unverändert erhalten.

Während also die nicht korrodierten Gebiete kaum einen merklichen Anteil an der aktiven Stromstärke haben können, sind es die Anfressungsstellen, denen die beobachtete Aktivität zukommt, mit „scheinbaren“ Stromdichten bis zu 300 mA/cm² und bei Chloridzusatz noch höher.

Da die Ausdehnung der Korrosionsstellen sehr variiert und nicht genau erfasst werden kann, führt die Umrechnung der gemessenen Ströme auf die geometrische Querschnittseinheit natürlich nur auf „scheinbare“ Stromdichten.

Je ausgedehnter die Anfressungsstellen werden, um so höher sind im allgemeinen bei sonst vergleichbaren Bedingungen die Ströme der aktiven Phase und um so höher liegen die Umschlagspotentiale. In den Anfressungsbezirken entstehen offenbar besonders aktive Stellen, deren Hemmung bzw. Blockierung erst durch entsprechend hohe Passivierungspotentiale erzwungen werden können. Diese Passivierungspotentiale sind über den weiten Bereich von einigen 100 mV verteilt, je nach dem Aktivitätsgrad (= Korrosionsgrad) der Ni₂JM⁴-Elektrode, d. h. je nach dem Aktivitäts-Passivitäts-Zustand von deren Oberfläche.

Dass diese kontinuierlich variablen Passivierungs-Umschlags-Potentiale doch auch „kritische“ Potentiale im früher besprochenen Sinn darstellen, wird durch die folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht: Die Beobachtungen gerade an der Ni₂JM⁴-Elektrode zeigen, dass ihre Oberfläche vieler Zustände fähig ist, die gekennzeichnet werden können durch das Verhältnis der aktiven und passiven Be-

¹⁾ Diss. W. Saxer.

zirke, ohne dass wir heute allerdings imstande wären, diese Aussage auch in eine quantitative Form zu kleiden, die für den vorliegenden konkreten Fall mehr als nur formale Bedeutung hätte. Zu jedem dieser Zustände gehört ein kritisches Potential. Versuchen wir ein solches aufzusuchen, so gelingt dies noch einigermaßen für stark nach der passiven Seite verschobene Zustände, die wir vor allem als Ausgangszustände der Nickelanode kennen (= frische Elektrode). Durch geeignete Belastung können wir höhere Aktivitätszustände erreichen, denen wieder höhere Passivierungspotentiale zukommen, die wir als kritische Potentiale nur deswegen nicht direkt demonstrieren können, weil sich, nach dem Einsetzen des Umschlages in Passivrichtung, die Zustände in dieser Richtung so rasch ändern, dass sie sich der messenden Verfolgung weitgehend entziehen.

Da ein jeweils durch Einstellung erreichtes Passivierungspotential bei unserer Messmethode festgehalten wird, aber den nach dem Umschlag auftretenden, sich verändernden Oberflächenzuständen immer tiefere kritische Potentiale entsprechen müssen, entsteht ein beschleunigt wachsendes Passivierungs-Überpotential, im Sinne der Ausführungen zu Tabelle II, Seite 1633, das zum äusserst steilen Abfall der Stromkurve und zu den weit ins passive Gebiet hineingetriebenen, durch die niedrigen Restpassivierungsströme und die tief liegenden Reaktivierungspotentiale ausgewiesenen passiven Zuständen führt.

Reaktivierung ist nur möglich, wenn wir das aufgedrückte Anodenpotential unter das kritische Potential des jeweiligen Anodenzustandes absenken (Fig. 2 a, b).

Diese Vorgänge, die wir aus den Beobachtungen unmittelbar glauben ableiten zu können, ergeben zusammen einen ausgeprägten „Kipp“-Vorgang, den wir, zum Unterschied von dem eingangs erwähnten, als „inneren“ oder „Anoden-eigenen“ „Kipp“-Vorgang zu kennzeichnen haben, da er lediglich durch den Verlauf der Anodenzustände nach eingetretenem Umschlag und Festhalten des Umschlagspotentials bedingt ist.

Eine Stütze findet die hier vertretene Auffassung zum Verhalten der Ni₂JM₂-Anode u. a. auch in unseren Versuchen über abgestufte Passivierung.

Fig. 3 zeigt einen typischen Fall dieser Art. Den Ziffern 1—5 entsprechen 5 nacheinander ausgeführte Aktiv-Passiv-Operationen an der gleichen, frisch in den Versuch eingeführten Ni₂JM₂-Anode, die anfangs noch sehr passiv ist. Die 5 Strom-Zeitkurven zeigen alle einen aktiven Ast, der je mit dem Aktivierungspotential 0 mV (geg. n. Kalomel-Elektrode) gestartet werden kann. In allen 5 Versuchen liegen die kritischen Potentiale demnach höher (d. h. positiver) als 0 mV, und die Schnelligkeit der Aktivierung deutet darauf, dass sie etwa bei + 50 mV liegen können.

Zur Passivierung wird zunächst in allen 5 Versuchen der Anode ein Potential von + 200 mV aufgedrückt.

Für Versuch (1) bewirkt das hohe Überpassivierungspotential eine fast momentane und praktisch vollständige Passivierung mit dem Restpassivierungsstrom ~ Null.

Versuch (2) zeigt bereits eine etwas höhere aktive Stromdichte (scheinbare Stromdichte), d. h. die Korrosion hat bereits eingesetzt; das kritische Potential ist nun höher als bei (1), das Passivierungsüberpotential niedriger, das Anodenpotential von +200 mV führt nicht mehr zu einem Restpassivierungsstrom Null, sondern dieser ist bereits merklich ($\sim 20 \text{ mA/cm}^2 = \text{ca. } 25\%$ des aktiven Stromes). Mit dem Anodenpotential +300 mV wird die Passivierung vollständig.

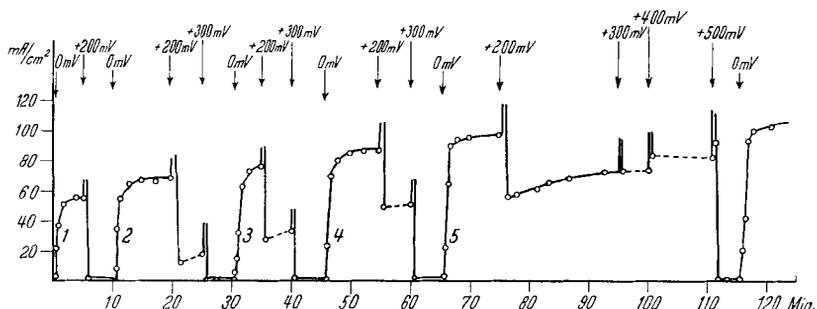


Fig. 3.

Elektrolyt: 2-n. H_2SO_4 + 0,01-n. NiCl_2 ; Anode: Ni „JM“; Temperatur: 25°C ; Rührung: $\text{N}_2 \sim 10 \text{ l/h}$.

Im Versuch (3) ist die aktive Stromdichte wiederum höher und die Korrosion verstärkt gegenüber (2), das kritische Potential weiter erhöht, das Passivierungsüberpotential erneut kleiner geworden: Resultat, Restpassivierungsstrom auf über 30 mA/cm^2 gestiegen (= ca. 40% des aktiven Stromes).

Erhöhung des Anodenpotentials auf +300 mV bewirkt auch hier vollständige Passivierung.

Versuch (4) bringt offenbar eine weitere Erhöhung des kritischen Potentials und damit des Restpassivierungsstromes, und in Versuch (5) geht diese Entwicklung noch weiter, derart, dass jetzt die Erhöhung des Anodenpotentials auf +300 mV, dann sogar auf +400 mV die Passivierung nicht mehr zu erzwingen vermag; eher wird bereits eine Aktivierung sichtbar: offenbar ist infolge der durch die fortgeschrittene Korrosion stark gestiegenen Aktivität das kritische Potential auf die erwähnten Werte von +300 bis +400 mV nachgerückt. Passivierung am kritischen Potential tritt aber nicht mehr ein. Das nötige Passivierungsüberpotential ist mit dem Höherlegen des Anodenpotentials auf +500 mV gegeben: die Passivierung tritt wieder ein, rasch und vollständig¹⁾.

Schlussbemerkungen.

1. Die vorstehenden Betrachtungen zum anodischen Verhalten der Ni „JM“-Elektrode sollten grundsätzlich auch für die Ni „P“-Elektrode gelten. Wenn das Verhalten der letzteren wesentlich einfacher erscheint, liegt dies sehr wahrscheinlich einmal daran, dass ihr viel grösserer Gehalt an Verunreinigungen (total etwa $0,5\%$, d. h. das ca. 100fache der Ni „JM“-Elektrode) bald nach Belastungsbeginn eine gleichmässig über den ganzen Querschnitt ausgebreitete Korrosion statt Lochfrass zur Folge hat.

Der massgebende Zustand der Elektrodenoberfläche – zu charakterisieren durch das Verhältnis aktiver und passiver Bezirke²⁾ – wird

¹⁾ Im Bereich der gestrichelten Linien treten periodische Erscheinungen auf.

²⁾ Zu bezeichnen als Aktiv/Passiv-Zustand.

daher bei festgelegten Belastungs- und sonstigen Bedingungen auch bei fortschreitendem Abbau des Metalls annähernd stationär bleiben. Trotz weiterschreitender Korrosion ist es daher leicht möglich – z. B. durch Eingabelung –, ein kritisches Potential experimentell zu bestimmen, das für einen etwas grösseren Bereich von Elektrodenzuständen (Aktiv-Passiv-Zustände) auch als Mittelwert Bedeutung besitzt. Dies um so eher als – offenbar wieder eine Folge des viel grösseren Unreinheitsgrades des Ni_{„P“} – Passivierungspotentiale, aktive Stromdichten meist wesentlich niedriger liegen als bei der Ni_{„JM“}-Elektrode.

Wenn wir bei der letzteren, um ihr kompliziertes Verhalten zu deuten, annehmen, dass den bei der Passivierung (bzw. Reaktivierung) durchlaufenen Aktiv-Passiv-Zuständen nicht ein einzelner Wert des „kritischen“ Potentials, auch nicht ein Mittelwert, zugeordnet werden könne, sondern dass eine kontinuierliche Reihe von „kritischen“ Potentialen anzunehmen sei, so drängt sich diese Überlegung auch für die Ni_{„P“}-Elektrode auf, wenn wir eine Erklärung für feinere Züge ihres Verhaltens suchen, wie z. B. dafür, dass auch bei geringem Passivierungsüberpotential eine recht weitgehende Passivierung, wenn auch langsam, erreicht wird.

Auf eine Erklärung der Wirkung der Verunreinigungen des Anodennickels, wie sie in den hier aufgeführten Versuchen zutage tritt, werden wir später zurückkommen.

2. Die Existenz eines „kritischen“ Potentials, d. h. eines eigentlichen Umschlagpotentials, das erreicht und überschritten werden muss, damit der passive Zustand das Übergewicht erhält, ist für die theoretische Deutung des eigentlichen, noch unbekanntenen Passivierungsvorganges ein entscheidendes Faktum. Es war daher von Wichtigkeit, seine Mitwirkung auch dort nachzuweisen oder mindestens wahrscheinlich zu machen, wo seine direkte experimentelle Bestimmung noch nicht allgemein gelingt, wie dies bei der Anode aus dem „höchstreinen“ Nickel Ni_{„JM“} der Fall ist.

Auf die Auswertung der vorliegenden Ergebnisse zum Aufbau einer Theorie des Passivierungsvorganges werden wir später zurückkommen.

Zusammenfassung.

Zwei Elektroden aus Rein- bzw. Höchstrein-Nickel werden in bezug auf ihr anodisches Verhalten verglichen, und es wird besonders der Verlauf der Passivierung in Abhängigkeit vom „kritischen“ Potential untersucht.

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.