

Zur Isolierung der freien Säure löst man in 50 ml Chloroform und schüttelt mit 50 ml 3N Natronlauge. Die Verseifung der Acetylthio-Gruppierungen macht sich durch Temperatursteigerung bemerkbar. Man trennt die natronalkalische Lösung ab, wäscht mit Äther, stellt mit Salzsäure kongosauer und nimmt in Äther auf. Den nach dem Einengen erhaltenen Rückstand kocht man mit Benzol aus. Die unlöslichen Teile werden filtriert. Aus der Benzollösung kristallisieren 150 mg (-)-drehende Dicarbonsäure IIIb, die nach dem Umlösen aus Essigester-Petroläther 60 mg opt. reine (-)-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (IIIb) vom Smp. 124–125° in Form feiner Nadeln geben, die sich aber nach einigem Stehen in Prismen umlagern.  $[\alpha]_D^{25} = -128^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1$  in Äther). Das IR.-Spektrum ist mit demjenigen von (+)-IIIb identisch, aber verschieden von *rac.*-IIIb.

$C_4H_6O_4S_2$  (182,2) Ber. C 26,38 H 3,32 S 35,19% Gef. C 26,54 H 3,37 S 35,08%

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. A. DIRSCHERL), die Aufnahme der IR.-Spektrn und die potentiometrischen Titrations in unserer physiko-chemischen Abteilung (Leitung Dr. M. KOFLER) von Dr. L. CHOPARD ausgeführt.

#### SUMMARY

The preparation of *meso*- and *rac.*-2,3-dimercaptosuccinic acid (IIIa resp. IIIb) is described. Their configuration has been established by chemical methods and by isolating both optically active isomers of IIIb.

Chemische Forschungsabteilung der  
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel,  
und ERNST A. H. FRIEDHEIM LABORATORY,  
New York

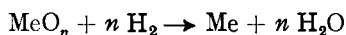
### 113. Zum Flade-Potential des Nickels

von L. F. Trueb, G. Trümpler und N. Ibi

(27. III. 61)

**1. Einleitung.** – In einer umfangreichen Arbeit berichtet FLADE<sup>1)</sup> als erster über das Verhalten des Anodenpotentials von passivem Eisen beim Abschalten des Stromes. Dieses ist gekennzeichnet durch ein steiles Abfallen auf einen Haltepunkt ( $\epsilon_f$ ) welcher heute den Namen seines Entdeckers trägt. Von dort fällt das Potential sehr rasch bis auf das reversible Potential. Viele Autoren (z. B. ARNOLD & VETTER<sup>2)</sup>) verwenden dieselbe Bezeichnung auch für das Passivierungspotential; die beiden Begriffe sollten jedoch nicht identifiziert werden. Gerade beim Nickel zeigt es sich nämlich, dass die Abschaltkurve beim Passivierungspotential keinen Haltepunkt aufweist; der Begriff «FLADE-Potential» bezieht sich in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf die Zersetzung der Passivschicht nach Stromausschaltung.

Der Gedanke liegt nahe, das FLADE-Potential als Gleichgewichtspotential bei der Reduktion der Passivdeckschicht zu deuten. Da häufig angenommen wird, dass diese aus Oxid besteht, sollte sich  $\epsilon_f$  für die Zellenbruttoreaktion



oder



<sup>1)</sup> F. FLADE, Z. physikal. Chem. 76, 513 (1911).

<sup>2)</sup> K. ARNOLD & K. J. VETTER, Z. Elektrochem. 64, 407 (1960).

berechnen lassen.  $\epsilon_f$  ist pH-abhängig nach der Beziehung

$$\epsilon_f = \epsilon_0 - 0,059 \text{ pH};$$

$\epsilon_0$  beträgt + 0,58 V für Eisen und ist somit gegenüber den Reduktionspotentialen der bekannten Eisenoxide um rund 0,63 V zu hoch, einer der schwachen Punkte der Oxidtheorie der Passivität. Zur Erklärung dieser Diskrepanz wurden viele Theorien aufgestellt, wobei insbesondere Doppelschichten bestehend aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , oder  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und «abnormalem FeO» postuliert werden. Eine Zusammenfassung dieser Hypothesen findet sich in der Arbeit von PRYOR<sup>3)</sup>, welcher auch zeigt, dass die Fehlspannung auf diese Weise nur mit etlichem Zwang und teilweise mittels dem Experiment widersprechenden Annahmen erklärt werden kann.

Auch die Adsorptionstheorie der Passivität, wie sie insbesondere von UHLIG<sup>4)</sup> verfochten wird, kann nach PRYOR<sup>3)</sup> den experimentellen Tatsachen nicht auf befriedigende Weise gerecht werden. Immerhin gelingt es UHLIG<sup>4)</sup> auf Grund der Adsorptionswärme von Sauerstoff auf Eisen einen Potentialwert zu berechnen, welcher mit dem gemessenen befriedigend übereinstimmt. In bezug auf Nickel ist dies jedoch nicht eindeutig der Fall.

Ein vielversprechender Ansatz zur Deutung der abnormen Lage des FLADE-Potentials ist die von PRYOR<sup>3)</sup> aufgestellte Theorie. Demnach ist infolge der geringen Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur die Passivdeckschicht an den Phasengrenzen durch eine hohe Konzentration an Fehlordnungsstellen gekennzeichnet. An der Phasengrenze Metall/Deckschicht herrscht eine hohe Sauerstoffdefektkonzentration, was zu einem *n*-Halbleiter führt. An der Grenzschicht Deckschicht/Elektrolyt hingegen ergibt sich infolge Sauerstoffüberschusses *p*-Leitung durch positive Löcher. Der Sauerstoffüberschuss verleiht dieser Schicht nach Aufheben der Polarisierung einen relativ lang anhaltenden Schutz gegen reduktive Auflösung. Die Bildungsenthalpien der energiereichen Defektstrukturen sind jedoch nicht bekannt.

Das FLADE-Potential des Nickels wurde zuerst implizit von HERZOG<sup>5)</sup>, dann eingehender von OKAMOTO<sup>6)</sup> und ARNOLD & VETTER<sup>2)</sup> untersucht. OKAMOTO<sup>6)</sup> berechnet einen Wert von 0,43 V bei pH 0,3, welcher durch einen deutlichen Haltepunkt der Abschaltkurve bestätigt wurde. ARNOLD & VETTER<sup>2)</sup> finden ein Passivierungspotential von 0,355 V bei pH 0 sowie eine deutliche Stufe der Abschaltkurve bei 0,62 V. Diese Werte wurden in der vorliegenden Arbeit an spektralreinem und technisch reinem Nickel bestätigt; das Passivierungspotential ist in den Abschaltkurven nicht erkennbar. Nach ARNOLD & VETTER<sup>2)</sup> beginnt bei diesem Potential die Bildung einer monomolekularen Oxidschicht, welche erst bei 0,62 V abgeschlossen ist. Bei der Ausschaltaktivierung wird der Film bei letzterem Potential durchbrochen, so dass eine rasche Aktivierung durch Lokalströme eintritt.

**2. Messergebnisse.** – Im Laufe eines systematischen Messprogrammes an zwei Nickeltypen verschiedenen Reinheitsgrades wurden Abschaltkurven in Schwefelsäure variabler Konzentration aufgenommen. (Benutzte Typen: 99,96-proz. Ni, im

<sup>3)</sup> M. J. PRYOR, J. electrochem. Soc. 106, 557 (1959).

<sup>4)</sup> H. H. UHLIG & P. F. KING, J. electrochem. Soc. 106, 1 (1959).

<sup>5)</sup> N. HERZOG, Diss. ETH, Zürich 1957, Prom. Nr. 2671.

<sup>6)</sup> G. OKAMOTO & N. SATO, J. electrochem. Soc. Japan 27, E, 125 (1959).

folgenden als Ni JM bezeichnet, und 99,5-proz. Ni, sog. Ni P. Die Analysen finden sich bei TRÜMLER & SAXER<sup>7)</sup>). Dabei wurde insbesondere der Einfluss der Passivierungszeit untersucht.

Die Messungen wurden in einer halbkugelförmigen Zelle mit konzentrischer Elektrodenanordnung ausgeführt. Die stabförmige Anode war in Aralditharz eingebettet und vorn zu einer Halbkugel von 5 mm  $\varnothing$  abgedreht. Die Potentiale wurden gegen Normalkalomelektrode mit einem Röhrevoltmeter (PHILIPS PR 9400) gemessen, an welchem ein Kompensationsschreiber angeschlossen war (PHILIPS PR 2200/A21). Zur Speisung der Zelle diente ein stabilisierter Gleichrichter mit kontinuierlich veränderlicher Klemmenspannung (GOSSEN «Konstanter»). Die Elektrolytlösungen wurden mit analysenreiner Schwefelsäure und bidestilliertem Wasser hergestellt; mittels analysenreinem Natriumsulfat wurden alle Lösungen auf die Ionenstärke von 2N Schwefelsäure eingestellt.

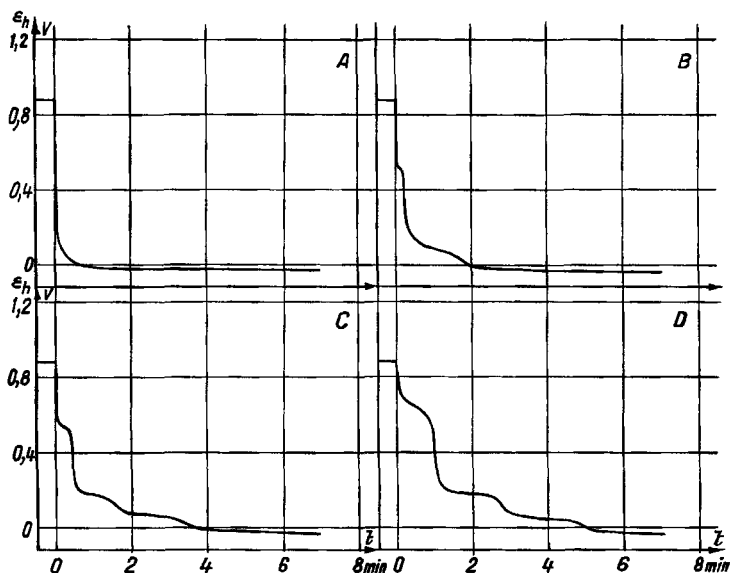


Fig. 1. Ausschaltaktivierung des passiven Nickels JM in Schwefelsäure (pH 0,34) nach verschiedenen Verweilzeiten im Passivzustand (25°)

A: 10 s passiv; B: 6 min passiv; C: 30 min passiv; D: 5 h passiv

Das Aussehen der passiven Abschaltkurven ist im Bereich konstanter Reststromdichte vom angelegten Potential praktisch unabhängig. Hingegen besteht eine starke Abhängigkeit von der Verweilzeit im Passivzustand. Wird die Elektrode nur einige Sekunden bei 0,88 V (NHE) im Passivzustand gehalten, so erfolgt die spontane Reaktivierung sehr rasch: die Abschaltkurve weist keinerlei Haltepunkte auf (Fig. 1 A). Mit verlängerter Passivzeit sinkt das Potential über zwei bis drei immer besser ausgeprägte Haltepunkte und strebt zuletzt sehr langsam dem Ruhepotential zu (Fig. 1 B, C, D). Es konnte ein Grenzwert von 4–5 h Passivdauer ermittelt werden; einzelne Versuche mit bis zu 24 h Passivdauer zeigten gegenüber den 5-h-Versuchen keine Verbreiterung oder Verlagerung der Potentialplateaus mehr.

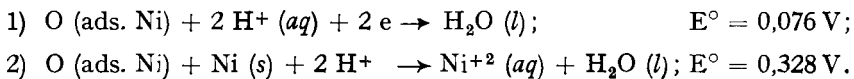
<sup>7)</sup> G. TRÜMLER & W. SAXER, Helv. 36, 1630 (1953).



teristisch sind. Die oberen Plateaus sind offenbar durch den Abbau von im Passivzustand erst sekundär entstehenden Produkten bedingt.

**3. Diskussion.** – Es sei im folgenden versucht, die vorliegenden Befunde beim Nickel im Lichte der heutigen Theorien über das FLADE-Potential zu diskutieren.

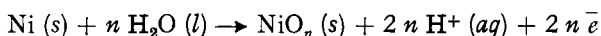
**3.1. Adsorptionstheorie.** Die Annahme, dass die Passivschicht aus chemisorbiertem Sauerstoff besteht, lässt sich nur partiell zur thermodynamischen Deutung der oben tabellierten FLADE-Potentiale heranziehen. Die freie Adsorptionseenthalpie von Sauerstoff ergibt sich nach TRAPNELL<sup>8)</sup> mit der von UHLIG<sup>4)</sup> angegebenen Entropieänderung für den Fall des Eisens zu  $-106,25$  kcal/Mol, so dass sich folgendes Potential bezw. EMK berechnen lässt:



Der erste Wert ist mit dem letzten in Tabelle 1 kompatibel; gegenüber den anderen FLADE-Potentialen besteht jedoch eine eindeutige Diskrepanz.

Es sei in diesem Zusammenhang noch festgehalten, dass die Übergänge Adsorption-Chemisorption-Oxydation gerade im Falle des Nickels ausserordentlich fließend sind. ZETTMAYER<sup>9)</sup> fand gleichzeitig auf verschiedene Arten an Nickel gebundenen Sauerstoff, nämlich Oxid, chemisorbierten Sauerstoff sowie mehr oder weniger stark physikalisch adsorbierten Sauerstoff, was fast beliebige Verhältnisse NiO: erlaubt. Chemisorbierter Sauerstoff diffundiert leicht ins Innere des Metalles, was nach einiger Zeit zur chemischen Oxydation führt. Aus diesem Grund ist auch der Wert der Adsorptionseenthalpie ziemlich unsicher. Dass Adsorptionvorgänge in der ersten Phase der Passivierung eine wesentliche Rolle spielen, konnte mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden; es soll noch darauf zurückgekommen werden.

**3.2. Oxidtheorie.** Bei der Annahme, dass die Passivdeckschicht nach der Reaktion



gebildet bzw. aufgelöst wird, berechnen sich für die bekannten Oxide folgende Potentiale<sup>10)</sup>:

Tabelle 2. Potentiale der Ni-Oxide

1) NiO:  $E^\circ = 0,117$  V; 2) Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:  $E^\circ = 0,307$  V; 3) Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $E^\circ = 0,418$  V; 4) NiO<sub>2</sub>:  $E^\circ = 0,670$  V

Bei einer globalen Unsicherheit von 10% auf diesen Werten besteht eine annehmbare Übereinstimmung mit den Potentialstufen 1, 3 und evt. 4 von Tabelle 1, um so mehr als durch Chemisorption von Sauerstoff nicht unerhebliche Potentialverschiebungen eintreten können. Da jedoch allgemein angenommen wird, dass die Passivdeckschicht aus NiO besteht, besteht gegenüber den Werten von Tabelle 1 eine erhebliche Diskrepanz. Selbst bei Annahme eines Fehlers von 2% bei der freien Bildungsenthalpie von NiO entspricht der so berechnete Potentialwert noch nicht der Stufe 4 von Tabelle 1. Es wäre eine Bildungsenthalpie des Oxides von  $-47,9$  kcal/Mol anstatt des üblichen

<sup>8)</sup> B. TRAPNELL, Chemisorption, Butterworth, London 1955.

<sup>9)</sup> A. C. ZETTMAYER, Y. F. YU, J. J. CHESSICK & F. H. HEALEY, J. physical Chemistry 67, 1319 (1957).

<sup>10)</sup> A. DELTOMBE, N. DE ZOUBOV & M. POURBAIX, Comportement Electrochimique du Nickel. Rapport Technique du CEBELCOR (Bruxelles), 3 (1955).

Wertes von  $-51,3$  kcal/Mol notwendig. Dies entspräche einem nichtstöchiometrischen Oxid  $\text{NiO}_{0,1}$ , also einer sauerstoffarmen Struktur. Eine Erklärung der oberen Potentialstufen kann analog zu derjenigen, welche von VETTER<sup>11)</sup> für den Fall des Eisens gegeben wurde, versucht werden:

Im Gleichgewicht mit Ni kann nur NiO (evt.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) sein: im Kontakt mit Nickel werden alle anderen Oxide zu NiO umgewandelt:



Die Diffusion von Ni durch NiO führt an der Phasengrenze Ni/NiO zur Sättigung des Oxides an Ni; das chemische Potential des im Oxid gelösten Nickels ist  $\bar{\mu}_{\text{Ni}}$  an der Phasengrenze Oxid/Oxid. Es gilt:

$$RT \ln a_{\text{Ni}} = -n F \Delta\varphi = \mu_{\text{Ni}} - \bar{\mu}_{\text{Ni}}$$

Ni, NiO und  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ , bzw.  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  oder  $\text{NiO}_2$  können nur im Gleichgewicht sein, wenn  $\Delta G = 0$ , was für Ni von verringerter Aktivität zutrifft, dessen chemisches Potential durch die Ausdrücke

$$1. \bar{\mu}_{\text{Ni}} = 4 \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}_3\text{O}_4};$$

$$2. \bar{\mu}_{\text{Ni}} = 3 \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{Ni}_2\text{O}_3};$$

$$3. \bar{\mu}_{\text{Ni}} = 2 \mu_{\text{NiO}} - \mu_{\text{NiO}_2}.$$

gegeben ist.

Somit gilt:

$$1. \bar{\mu}_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}} = \Delta G^0 = -34,0 \text{ kcal};$$

$$2. \bar{\mu}_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}} = \Delta G^0 = -41,9 \text{ kcal};$$

$$3. \bar{\mu}_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}} = \Delta G^0 = -51,9 \text{ kcal}.$$

Oberhalb der Potentialdifferenz

$$\Delta\varphi = \Delta G^0 / nF \quad (n \text{ ist in allen drei Fällen gleich } 2)$$

würde NiO zu den höheren Oxiden und Ni disproportionieren. Die  $\Delta\varphi$ -Werte für jeden der drei Fälle sind:

$$1. \Delta\varphi = 0,76 \text{ V}; \quad 2. \Delta\varphi = 0,92 \text{ V}; \quad 3. \Delta\varphi = 1,13 \text{ V}.$$

Die Werte 2. und 3. kommen kaum in Frage. Nach 1. ergibt sich für das Elektrodenpotential  $0,76 + 0,11 = 0,87$  V. Um auf den gemessenen Wert des höchsten FLADE-Potentials von  $0,62$  V (Tab. 1) zu kommen, müsste man bei der in der Literatur angegebenen freien Bildungsenthalpie des  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ <sup>10)</sup> eine Ungenauigkeit von etwa 7% annehmen. Dies ist zwar nicht unmöglich, spricht aber doch eher dagegen, dass beim Nickel zwei Schichten von definierten Oxiden im Sinne des obigen Modells vorliegen. Eine etwas ausführlichere Berechnung von  $\Delta\varphi$  findet sich im Anhang.

<sup>11)</sup> K. J. VETTER, Z. Elektrochem. 62, 642 (1958).

**3.3. Fehlstrukturtheorie.** Sowohl die Oxid- wie auch die Adsorptionstheorie sind, wie gezeigt wurde, nicht in der Lage alle Potentialstufen der Abschaltkurven zu deuten; man muss daher annehmen, dass die Passivschicht nicht aus stöchiometrisch definierten Substanzen besteht. Zudem ist sie mit Verunreinigungseffekten behaftet, wie das unterschiedliche Verhalten von verschiedenen Nickelsorten zeigt. PRYOR<sup>3)</sup> wies auf die Analogie des Verhaltens von Passivschichten mit demjenigen von fehlstrukturbehafteten, sehr dünnen Halbleiterschichten hin. Nach den Untersuchungen von GRUNBERG & WRIGHT<sup>12)</sup> haben Anlauffilme von 50–100 Å Dicke eine erhebliche Fehlstruktur, wobei in der Nähe der Phasengrenze Metall/Oxid eine *n*-Typ-Struktur durch eine Sauerstoffleerstellenkonzentration von  $10^{20}$ – $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> zustande kommt, an welchen Stellen freie Elektronen zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität vorhanden sind. Nach PRYOR<sup>3)</sup> sinkt die Defektstellenkonzentration sehr rasch mit dem Abstand zur Metalloberfläche und erreicht bei 50 Å Werte von nur  $10^{14}$ – $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. An der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt, wo stark oxydierende Bedingungen herrschen, besteht Sauerstoffüberschuss. Der dadurch bedingte Metallunterschuss führt zu einer *p*-Typ-Struktur mit positiven Löchern als Ladungsträger. Solche Strukturen sind als charakteristisch für anodische Deckschichten und Anlaufschichten zu betrachten, im Gegensatz zu thermisch erzeugten, da bei letzteren die Diffusion der Ionen infolge der hohen Temperatur viel rascher verläuft. Die hohe Sauerstoffüberschusskonzentration dürfte für die relativ lang anhaltende Unempfindlichkeit gegenüber der reduktiven Auflösung verantwortlich sein, welche bei thermisch erzeugten Filmen nicht auftritt, was auch von PIONTELLI & SARAVALLE<sup>13)</sup> bestätigt wurde. Die bei den Messungen auftretenden Streuungen und die von der Passivierungszeit abhängige Lage der Potentialplateaus könnten somit auf Variationen der Defektstruktur der äussersten Schicht und verschiedenartige Dotierung mit Fremdatomen bzw. -Ionen zurückführbar sein. Bei Schichtdicken unter 50 Å ist nur eine *n*-leitende Phase möglich; in solchen Fällen verläuft der Abbau des Filmes wegen Sauerstoffunterschusses besonders leicht. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass nach kurzen Passivierungszeiten (einige Sekunden) die Reaktivierung sehr rasch eintritt und sich Abschaltkurven ohne Haltepunkte ergeben, was auch aus den Messungen von HERZOG<sup>5)</sup> und PRYOR<sup>3)</sup> hervorgeht (s. auch Fig. 1A).

Diese Theorie bedeutet eine Verfeinerung der Vorstellungen VETTER's<sup>11)</sup> und erlaubt eine befriedigende, wenn auch im Moment nur qualitative Deutung der Deckschichtenstruktur in Funktion der Verweilzeit im Passivzustand.

**4. Schlussbemerkung.** – Die Tatsache, dass die Abschaltkurven mehrstufig sind, sowie die Lage und zeitliche Ausdehnung der Potentialplateaus lassen sich mit keiner der erwähnten Theorien restlos befriedigend interpretieren. Die Verschiebung der Haltepunkte mit erhöhter Verweilzeit im Passivzustand sowie das Fehlen einer Stufe nach sehr kurzen Passivierungszeiten lässt sich am ehesten mit der Theorie von PRYOR<sup>3)</sup> verstehen; sie erlaubt jedoch wie schon erwähnt, keine quantitative Beweisführung. In diesem Sinne lässt sich auf Grund der erhaltenen Resultate folgende Hypothese über die Struktur der Passivschicht in Funktion der Passivierungsdauer aufstellen:

<sup>12)</sup> L. GRUNBERG & K. H. R. WRIGHT, Proc. Roy. Soc. (London) A232, 401 (1955).

<sup>13)</sup> R. PIONTELLI & G. SARAVALLE, Z. Elektrochem. 62, 759 (1958).

a) Kurzzeitige Passivierung (einige Sekunden) welche keine sichtbare Stufe in der Abschaltkurve ergibt, dürfte durch chemisorbierten Sauerstoff bedingt sein, welcher sich mit der Zeit zu einem *n*-leitenden Oxid mit einer Schichtdicke < 50 Å umwandelt. Die wesentliche Rolle der Chemisorptionsreaktion in der ersten Phase der Passivierung wurde auch durch Impedanzmessungen bestätigt. Es soll an anderer Stelle noch darauf zurückgekommen werden.

b) Bei längerer Passivierungszeit (Minuten bis Stunden) bildet sich aus dem chemisorbierten Sauerstoff über das *n*-leitende Oxid wahrscheinlich eine stöchiometrisch nicht streng definierte Oxidschicht mit hoher Defektstellenkonzentration. An der Phasengrenze Metall/Oxid bleibt eine sauerstoffarme, *n*-leitende Phase bestehen; an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt bildet sich eine *p*-leitende Zone mit Sauerstoffüberschuss.

**Anhang.** – Im folgenden soll in Anlehnung an VETTER<sup>11)</sup> das Elektrodenpotential mit der Annahme, dass zwei Schichten von definierten Oxiden vorliegen, berechnet werden. Die Überlegung wird besonders übersichtlich, wenn man von einem Phasenschema mit der von LANGE<sup>14)</sup> verwendeten Darstellung ausgeht (Fig. 3).

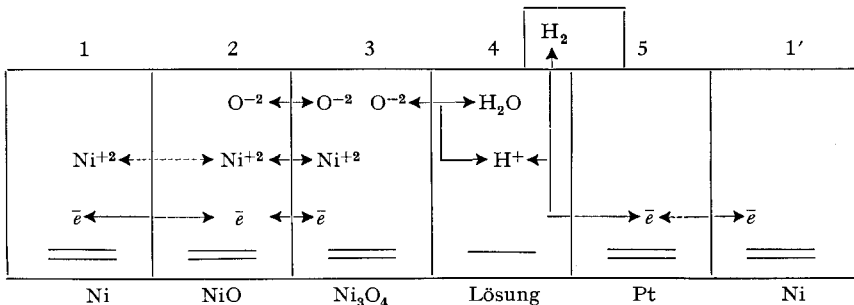
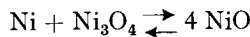
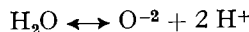


Fig. 3. Phasenschema der passiven Nickelanode gegen Wasserstoffelektrode

An der Phasengrenze 1,2 ist NiO mit Nickel gesättigt, das mit dem reinen Metall (mit dem chemischen Potential  $\mu_{Ni}$ ) im Gleichgewicht steht. An der Phasengrenze 2,3 ist die Aktivität des in NiO gelösten Nickels derart, dass dort die Reaktion



im Gleichgewicht ist. Innerhalb der NiO-Schicht besteht somit ein Konzentrationsgefälle in bezug auf das Nickel, mit  $\mu_{Ni} - \bar{\mu}_{Ni}$  als «treibende Kraft» für den Diffusionsvorgang. Gemäss den Vorstellungen VETTER's<sup>11)</sup> nehmen wir ferner an, dass der Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenze 1,2 reversibel erfolgt, nicht aber derjenige der Ni<sup>+2</sup>-Ionen. Dabei denken wir uns einfachheitshalber die Phasengrenze 1,2 über die ganze Dicke der NiO-Schicht ausgedehnt, also bis fast an die Phasengrenze 2,3 reichend. Man kann leicht zeigen, dass das Ergebnis der Berechnung dasselbe ist, wie wenn man das Gebiet mit veränderlicher Nickel-Konzentration gesondert betrachtet. An der Phasengrenze 3,4 sei schliesslich das Gleichgewicht



<sup>14)</sup> E. LANGE, Hdb. Exp. Physik VII, 265 (1933).



eingestellt. Wir erhalten so für die an den einzelnen Phasengrenzen auftretenden Potentialdifferenzen  $g_{i,k}$ :

$$\begin{aligned} 2 F g_{1,2} &= 2 (\mu_e^- - 2\mu_e^-) \\ 2 F g_{2,3} &= 2\mu_{O_2} - 3\mu_{O_2} \\ 2 F g_{3,4} &= 3\mu_{O_2} + 2 \mu_{H^+} - 4\mu_{H_2O} \\ 2 F g_{4,5} &= \mu_{H_2} - 2 \mu_{H^+} - 2 \mu_e^- \\ 2 F g_{5,1'} &= 2 (\mu_e^- - 1 \mu_e^-) \end{aligned}$$

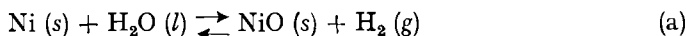
Die Potentialdifferenz  $\varepsilon$  zwischen 1 und 1', welche die messbare Spannung der Kette: passive Elektrode-Gegenelektrode darstellt, ist gegeben durch  $\sum g_{i,k}$ . Berücksichtigen wir ferner die Beziehungen

$$\begin{aligned} 2\mu_e^- &= \frac{1}{2} (\bar{\mu}_{Ni} - 2\mu_{Ni^{2+}}) \\ \mu_{NiO} &= 2\mu_{Ni^{2+}} + 2\mu_{O_2} \end{aligned}$$

so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum g_{i,k} = \frac{1}{2 F} (\mu_{NiO} + \mu_{H_2} - \bar{\mu}_{Ni} - \mu_{H_2O}) \\ &= \frac{1}{2 F} (\mu_{NiO} + \mu_{H_2} - \mu_{Ni} - \mu_{H_2O} + (\mu_{Ni} - \bar{\mu}_{Ni})) \\ &= \frac{\Delta G_a}{2 F} + \frac{\mu_{Ni} - \bar{\mu}_{Ni}}{2 F} = \varepsilon' + \frac{\mu_{Ni} - \bar{\mu}_{Ni}}{2 F} = \varepsilon' + \Delta\varphi. \end{aligned}$$

$\Delta G_a$  ist die Affinität der Reaktion



und  $\varepsilon'$  die Potentialdifferenz zwischen 1 und 1' wenn eine einzige Oxidschicht vorhanden ist und die Reaktion (a) reversibel verläuft. Falls die Standardwerte benutzt werden ( $p_{H_2} = 1 \text{ Atm}$ ) so sind zugleich  $\varepsilon$  und  $\varepsilon'$  die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Potentialwerte.

In Fig. 3 wurde als zweite Oxidschicht  $Ni_3O_4$  angenommen. Die Überlegung bleibt jedoch dieselbe falls man anstelle der  $Ni_3O_4$ -Schicht eine solche aus  $Ni_2O_3$  oder  $NiO_2$  annimmt. Es bleibt dabei namentlich der numerische Faktor vor dem  $F$  in der Gleichung für die Berechnung von  $\varepsilon$  bzw.  $\Delta\varphi$  unverändert. Es ändert sich lediglich der numerische Wert von  $\mu_{Ni} - \bar{\mu}_{Ni}$ .

#### SUMMARY

The FLADE potential of Nickel in sulphuric acid has been investigated by means of potential-decay curves in function of time in the pH range 0–2. The decay proceeds through 0–3 plateaus depending upon the time during which the anode is held in the passive state. Neither the adsorption- nor the oxide theory postulating complex oxide layers can fully explain the position of the potential plateaus. It seems that the initiation of passivation is probably due to chemisorbed oxygen which, after some time, is transformed into oxide with a non-stoichiometric and highly defective structure, with a lack of oxygen at the metal/oxide phase boundary and an excess of oxygen at the oxide/electrolyte interface.

Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich