

202. Zur Kenntnis des Einflusses von Halogen-Ionen auf die Passivität des Nickels (I)

von G. Trümpler und R. Keller¹⁾

(4. VIII. 61)

Einleitung

In einer früheren Arbeit aus diesem Laboratorium war festgestellt worden, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen eine Nickelanode, die in Chlor-Ionen enthaltender verdünnter Schwefelsäure durch Steigerung ihres Potentials passiv geworden war, bei weiterer Erhöhung (Positivierung) des Potentials wieder aktiv wurde, d. h. erhebliche Stromaufnahme und entsprechende anodische Auflösung zeigte²⁾. Bei der Fortsetzung dieser Arbeiten kam es uns zunächst darauf an, der Rolle des Anodenpotentials und der Konzentrationen bei diesem Aktivierungseffekt nachzugehen, doch drängte sich eine vergleichende Untersuchung der Wirkung von Halogen-Ionen im ganzen Bereich des anodischen Verhaltens des Nickels in Schwefelsäure auf, insbesondere für den Bereich der «ersten Aktivierung»: Ansteigen der Stromaufnahme mit steigendem positiven Potential; für den Bereich des Strommaximums, das das «kritische» oder «Passivierungs-Potential» kennzeichnet; für den Bereich der fortschreitenden Passivierung: Absinken der Stromaufnahme bei weiter ansteigendem positiven Potential; und für den Bereich eigentlicher Passivität mit geringer und vom Potential nur noch wenig abhängiger Stromaufnahme und entsprechend geringer anodischer Auflösung, in welchem u. U. der oben erwähnte Aktivierungseffekt der Halogen-Ionen als «zweite Aktivierung» beobachtet werden kann.

In der Passivitätsforschung wurden von jeher die aktivierenden, Passivität verhindernden oder aufhebenden Wirkungen der Halogen-Ionen – insbesondere der Chlor- und Brom-Ionen – beachtet und hervorgehoben und in die Theorien der Passivität als mehr oder weniger wichtige Kriterien aufgenommen. Über Gesichtspunkte, die hiebei zu beachten sind, äussern sich in einer neueren Arbeit zur Passivität des Nickels PIONTELLI & SERRAVALLE³⁾. Die Erscheinung der «zweiten Aktivierung» hat man bisher nicht systematisch untersucht, doch liegen vereinzelt Arbeiten zu diesem Thema vor, so von HAUFFE & PFEIFFER⁴⁾, die den Abbau thermisch erzeugter Passivschichten auf Nickel durch Brom-Ionen untersuchten. SCHWABE & DIETZ⁵⁾ fanden nach der galvanostatischen Methode als Wirkung von Chlor-Ion auf die anodisch passivierte Nickelelektrode nach dem Passivsprung des Potentials eine erneute Aktivierung. Es sei auch hingewiesen auf die weitere Mitteilung von SCHWABE⁶⁾ über Aktivierung durch Verdrängung von chemisorbiertem Sauerstoff durch Anionen.

¹⁾ Unter Verwendung der Diss. von R. KELLER, ETH. Zürich, Prom. Nr. 3069 (1960).

²⁾ G. TRÜMPLER & W. SAXER, *Helv.* **39**, 1733 (1956).

³⁾ R. PIONTELLI & G. SERRAVALLE, *Z. Elektrochem.* **62**, 670 (1958).

⁴⁾ K. HAUFFE & I. PFEIFFER, *Z. Metallkunde.* **45**, 554 (1954).

⁵⁾ K. SCHWABE & G. DIETZ, *Z. Elektrochem.* **62**, 751 (1958).

⁶⁾ K. SCHWABE, *Elektrochimica Acta* **3**, 186 (1960).

In den folgenden Ausführungen bedeuten Aktivierung und Passivierung in üblicher Weise Steigerung bzw. Verminderung der anodischen Auflösegeschwindigkeit. Diese wird hier ausschliesslich durch Strommessung erfasst. Die Vorgänge, die zu diesen Veränderungen des Stromes führen, werden durch die Steigerung des Anodenpotentials ausgelöst und sind abhängig von der bereits erreichten positiven Höhe dieses Potentials, von der Zusammensetzung und der Konzentration des Elektrolyten, insbesondere von der Konzentration aktivierend bzw. passivierend wirkender Komponenten des Elektrolyten, ferner vom chemischen und physikalischen Zustand der Elektrodenoberfläche und von der Temperatur. Fortschreitende Passivierung der Anode erzeugt auf ihr den Zustand der Passivität, gekennzeichnet durch sehr kleinen Reststrom. Oft wird man aber praktisch auch dann von Passivität sprechen können, wenn bei steigendem Anodenpotential der Strom auf einen annähernd konstanten Minimalwert absinkt, der nicht sehr klein ist, sondern einige mA/cm² betragen kann, wie dies etwa bei Chlor-Ion-Aktivierung vorkommen kann.

Versuchs- und Messmethodik

Da für die Passivierung und Aktivierung einer Anode ihrem Potential eine wichtige Rolle zukommt, wurden die vergleichenden Studien über das anodische Verhalten des Nickels, über die hier berichtet wird, nach der potentiostatischen Methode in der Weise vorgenommen, dass das Anodenpotential stufenweise erhöht wurde und gleichzeitig der sich einstellende Strom gemessen wurde. Das Resultat war die Strom-Zeit-Kurve des Versuchs, mit dem Anodenpotential als Parameter. Fig. 1 gibt ein spezielles Beispiel zu einem Passivierungsversuch. (Da die direkt erhaltene Strom-Zeit-Kurve mehr Informationen gibt als die aus ihr durch Elimination der Zeit ableitbare Strom-Potential-Kurve, wurde auf die Aufstellung der letzteren verzichtet.)

Aufbau der Messzelle:

Anode ist ein 5-mm-Rundstab aus Reinnickel (LANGBEIN-PFANNHAUSER) = «P»-Nickel. Diese Nickelqualität (Analyse in ²) zeichnet sich gegenüber höchst reinem Nickel«JM» (JOHNSON & MATTHEY, London, Analyse ebenfalls in ²) durch viel geringere Anfangsträgheit und gleichförmige Korrosion aus, wogegen die maximale Auflösegeschwindigkeit in verd. H₂SO₄ geringer ist ⁷). Als Anodenfläche wirkt die Querschnittsfläche des Rundstabes von 0,196 cm² vor jedem Versuch abgedreht und entfettet. Der Anodenstab ist seitlich vom Elektrolyten durch eine Aralditumhüllung getrennt.

Kathode ist ein Zylinder aus technischem Reinnickelblech von 500 cm² einseitiger Oberfläche.

Elektrolyte: Wässrige Schwefelsäure (*pro analysi*) verschiedener Konzentrationen, mit Gehalten an Nickelsulfat und Nickelchlorid.

Messzelle: Zylindrisches Glasgefäss, 14 cm Durchmesser, 16 cm Höhe.

Im Zellendeckel (Araldit) sind eingebaut bzw. befestigt: konzentrisch zur Zelle Anode und Kathode, je eine Potentialmeßsonde zu diesen beiden Elektroden, ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfrittenverteiler zur Einführung eines Stickstoffstromes für die Entlüftung und Rührung des Elektrolyten (der Stickstoff, 10 l/h, wird durch aktive Kupfermasse sehr weitgehend von Sauerstoff befreit). Die Zelle befindet sich in einem Thermostaten, der ihre Arbeitstemperatur auf 25° ± 0,1° hält.

Messdispositiv: Die Betriebsspannung für die Belastung der Messzelle wird einem Spannungsteiler bei hohem Querstrom entnommen. Der Zellenstrom wird mit einem Milliampereometer direkt gemessen und ausserdem von einem Schreibgerät kontinuierlich aufgezeichnet. Dieser Schreiber liefert unmittelbar die Strom-Zeit-Kurve des Versuchs.

Potentialmessungen: Anoden- und Kathoden-Potential werden mit einem Röhrenpotentiometer gegen NKE gemessen. Die Potentialsonden – die Anodensonde ist mikrometrisch einstellbar – sind mit den zugehörigen Bezugselektroden über Elektrolytbrücken (zellenseitig mit Versuchselektrolyt, NKE-seitig mit 1N KCl/Agar-Agar beschickt) verbunden.

⁷) G. TRÜMPLER & W. SAXER, *Helv.* 36, 1630 (1953).

Für die Einstellung der vorgegebenen und während bestimmten Zeiten konstant zu haltenden Stufen des Anodenpotentials erweist sich die Potentialentnahme mit der Anodensonde in einzelnen Fällen als sehr ungenau (Fehler durch Spannungsabfall an der Sondenspitze und Abschirmwirkung der letzteren). Die Potentialentnahme für die Anode wird daher zunächst mit der Kathodensonde an der Kathode, wo ein sehr kleiner Potentialgradient besteht, vorgenommen. Zu dieser Messung wird ein direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter (KNICK pH 16) verwendet. Die so erhaltenen Messwerte P_{AK} werden durch Berücksichtigung des ohmschen Spannungsabfalles IR in der Zelle nach $P_A = P_{AK}^8) - IR$ auf die Anodenpotentiale umgerechnet. Für die vorliegenden Versuche wurden zur Ausführung dieser Korrektur die Zellenwiderstände mit Wechselstrom von 40 kHz gemessen⁹⁾, bei welcher Frequenz die Elektrodenpolarisationen die Widerstandsmessung nicht mehr stören. Die Einstellung eines vorgegebenen Anodenpotentials verlangt daher mehrere Probereinstellungen und -messungen, bis P_{AK} und I die obige Bedingung erfüllen. Diese Operation kann nach einiger Übung mit befriedigender Schnelligkeit ausgeführt werden. Bei schneller Änderung des Stromes allerdings, z. B. in steilen Stromspitzen, vermag die Nachregelung zu obiger Korrektur nicht mehr ausreichend zu folgen. Man verzichtet in solchen Fällen ganz auf die Nachregelung. Eine zwar nur qualitative, aber immer noch fruchtbare Diskussion einer so erhaltenen Strom-Zeit-Kurve ist meistens möglich.

Messungen und Ergebnisse

Allgemeines. Die ausgeführten Messungen sind in direkt registrierten Strom-Zeit-Kurven festgehalten, von denen eine Auswahl in den unten folgenden Figuren wiedergegeben ist. Diese Stromkurven sind aufgebaut aus Stromstufen, die den (+)-Stufen des Anodenpotentials entsprechen, über welche dieses gesteigert wird. In den Figuren sind die Zeitpunkte der Zuschaltung von Potentialstufen durch Pfeile markiert, und die Potentialhöhe, die mit einer zugeschalteten Stufe erreicht wird, ist bei dem zugehörigen Pfeil in mV vermerkt. Messtemperatur aller Versuche: $25^\circ \pm 0,1^\circ$. *Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Normalkalomelektrode (NKE) ($P(NHE) = P(NKE) + 281$ mV).*

Die folgende Darstellung der Versuchsergebnisse zerfällt in zwei Abschnitte, denen ungefähr auch zwei Bereiche des Anodenpotentials entsprechen: der erste umfasst das Gebiet der «ersten Aktivierung» sowie das Gebiet der «Passivierung» im Bereiche der Anodenpotentiale bis etwa 300 mV, der zweite das Gebiet der «zweiten Aktivierung» im Anodenpotentialbereich von etwa 300 bis 1000 mV, ohne aber das Potential der Sauerstoffabscheidung zu erreichen. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist nicht scharf, sie hängt von den Versuchsumständen ab.

I. Der Einfluss der Halogen-Ionen auf die anodischen Vorgänge der (ersten) Aktivierung und der Passivierung

Das Verhalten der Nickel-«P»-Anode in diesen Gebieten, ohne Halogen-Ion-Wirkung (Elektrolyt: 0,2N $H_2SO_4/0,2N NiSO_4$) zeigt Fig. 1 in grundsätzlicher Weise: der stufenweise aufsteigende Ast der Strom-Zeit-Kurve, der der Aktivierung zuzuordnen ist, endet in einem Strommaximum, an das sich bei weiterer Steigerung des Anodenpotentials ein absteigender Ast der Stromkurve anschliesst, der offenbar der fortschreitenden Passivierung zuzuordnen ist und der in eine Reststromkurve mit sehr niedrigen Stromwerten ausläuft: die Elektrode ist weitgehend passiv geworden. Die Zustände am Anfang der Aktivierung sind schlecht definiert. Das Nickel nimmt in Säuren nicht das reversible Potential der Nickel-Ion-Bildung an (hier ca. – 500 mV,

⁸⁾ P_{AK} oder P_{A-KS} = Anodenpotential mit der Kathodensonde gemessen.

⁹⁾ Gemessen von L. F. TRUEB.

NKE), sondern ein Ruhepotential, das 100 bis 300 mV positiver liegt. Aber erst von etwa -100 mV an beginnt die Nickelanode merklich Strom aufzunehmen (wenige mA/cm^2), d. h. sich zu aktivieren. Bei der Aufnahme der Strom-Zeit-Kurve der Fig. 1 wurden relativ kleine Stufen des Anodenpotentials (10 mV) von gleicher Zeitdauer angewendet. Die Kurve zeigt daher eine merkliche Symmetrie, obwohl die Stromstufen des Passivierungsastes erheblich und fortschreitend verzerrt sind. Bei den weiter unten folgenden Figuren ist in der Regel nur der Aktivierungsast und das Gebiet des Strommaximums über kleinere, regelmässige Potentialstufen aufgenommen worden, während die Passivierung über wenige grosse Potentialstufen rasch und weitgehend herbeigeführt wurde.

Hinsichtlich der Ausbildung des Strommaximums lässt sich bereits an Hand von Fig. 1 auf einen bedeutungsvollen Umstand hinweisen: während die Stromstufen vor dem Maximum, wenn auch an Höhe etwas abnehmend, sich normal ausbilden, wird am Maximum innerhalb der geringen Anodenpotentialstufe von 10 bis 20 mV die nächste Stromstufe, oft unter Degeneration zu einer blossen Spitze oder schmalen Kuppe abgebaut, womit offenbar der Vorgang der Passivierung einsetzt. Die Stromstufen der Aktivierung werden nach Form und Höhe durch die wirkende Potentialstufe und die Überspannungen des anodischen Auflösungs Vorganges bestimmt. Der fast sprunghafte Übergang zur Rückbildung der Stromstufen, zu negativen Stufen, wird einem vom Anodenpotential ausgelösten, neuen und stärkeren Hemmungsmechanismus entsprechen, und die Bezeichnung des Potentialwertes, der das Strommaximum herbeiführt, als «Passivierungspotential» ist gegeben. Offenbar kann das Strommaximum selbst als Mass der in der «ersten Aktivierung» erreichten Aktivität der Anode angesehen werden. So bestimmte «Aktivitäten» wird man zweckmässig heranziehen, neben den Passivierungspotentialen, um die Wirkung von Halogen-Ionen darzustellen und zu vergleichen.

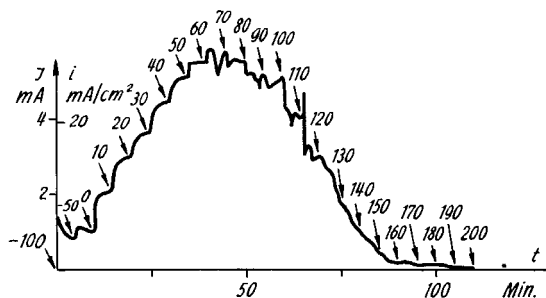


Fig. 1. Strom-Zeit-Kurve bei stufenweise steigendem Anodenpotential $P_A = P_{AK} - IR$.

Anode: Nickel-«P». Elektrolyt: $0,2N \text{H}_2\text{SO}_4/0,2N \text{NiSO}_4$

(Hier wie in den folgenden Figuren geben die Pfeile den Zeitpunkt der Potentialerhöhung und die Ziffern die Höhe der neuen Stufe des Anodenpotentials in mV an)

Strom-Zeit-Kurven mit dem Anodenpotential als Parameter, der Nickel-«P»-Anode in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Halogen-Ion (Cl^- und Br^-). Die Figuren 2–6 zeigen die Entwicklung dieser Kurven, bei stufenweiser Steigerung des Anodenpotentials, das auf den Stufen konstant gehalten wurde. Sie wurden aufgenommen mit den Normalitäten: 0,2; 1,0; 5,0; 10,0 der Schwefelsäure. Die Lösungen sind 0,2N an Nickelsulfat

und sind entweder frei von Halogenid (Kurven A) oder enthalten Nickelchlorid 0,025 N und 0,10 N oder Nickelbromid 0,025 N (Kurven B). Der Vergleich der in den Figuren dargestellten Versuche wird erleichtert durch die Tabelle, welche die Werte des aktiven Maximalstromes, des Passivierungspotentiales (Potentialintervall am Strommaximum, innerhalb welchem die Passivierung deutlich einsetzt) und des annähernd stationären Reststromes enthält. Zur Vervollständigung des Vergleiches sind noch die Zahlen für 20 N H₂SO₄¹⁰⁾ in die Tabelle aufgenommen.

Die Kennwerte: I_{max} = Aktivität = Max. des aktiven Stromes, Passivierungspotential und (pass.) Reststrom, des anodischen Verhaltens von Nickel-«P» in wässriger Schwefelsäure bei An- und Abwesenheit von Halogen-Ionen

Fig.	2		3		4 (15)			5		6		6	
H ₂ SO ₄ , Norm.	0,2		1		5			10		20		0,2	
NiSO ₄ , Norm.	0,2		0,2		0,2			0,2		0,2		0,2	
NiCl ₂ , Norm.	0	0,025	0	0,025	0	0,025	0,1	0	0,1	0	0,025		
NiBr ₂ , Norm.												0	0,025
I_{max} , mA	4	20	14	43	29	37	40	13	16	10	10	4	6
Pass.-Pot. (NKE)mV	30 bis 60	100 bis 120	80 bis 100	100 bis 150	100 bis 120	80 bis 100	80 bis 100	30 bis 60	0 bis 30	200 bis 300	50 bis 100	30 bis 60	100 bis 120
Reststrom mA	< 0,5	2,5	< 1	1–2	< 0,5	< 0,5	14	ca. 1	5–6	4	4,5	0,1	0,2

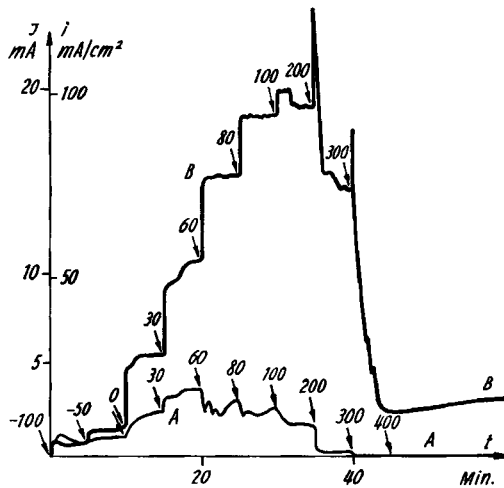


Fig. 2. Strom-Zeit-Kurven bei stufenweise steigendem Anodenpotential
 Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch Chlor-Ion: Kurve B
 Elektrolyt:

Kurve A: 0,2 N H₂SO₄/0,2 N NiSO₄ Kurve B: 0,2 N H₂SO₄/0,2 N NiSO₄/0,025 N NiCl₂

¹⁰⁾ Der Diplomarbeit von M. BÜHLMANN, ETH. Zürich, SS. 1959, entnommen.

Zu den Versuchen mit halogenfreien Lösungen kann zunächst festgestellt werden, dass die Aktivität der Nickelanode (I_{max}) mit der Säurekonzentration erheblich ansteigt, ein Befund, der sich in der Literatur wiederholt vermerkt findet. Auffallend ist jedoch der steile Rückgang nach den höheren Konzentrationen als der 5N hin. Bei der 10N-Säure ist die Passivierung noch normal, wenn auch ein leichter Anstieg des Reststromes bemerkbar ist. Bei der 20N-Säure ist dagegen trotz der verminderten Aktivität nur noch eine Teilpassivierung möglich, denn der Reststrom beträgt 40%

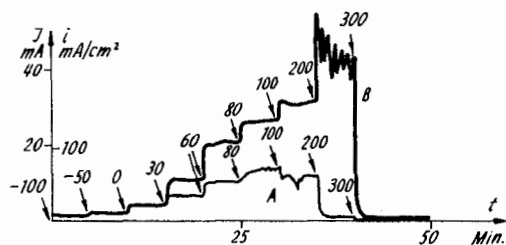


Fig. 3. Strom-Zeit-Kurven bei stufenweise steigendem Anodenpotential
Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch 0,025N Chlor-Ion: Kurve B
Elektrolyt (verdünnte H_2SO_4):
Kurve A: 1N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$
Kurve B: 1N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,025N $NiCl_2$

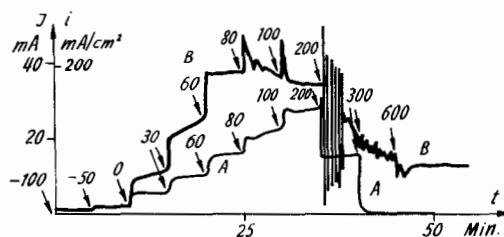


Fig. 4. Strom-Zeit-Kurven bei stufenweise steigendem Anodenpotential
Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch 0,1N Chlor-Ion: Kurve B
Elektrolyt (konzentriertere H_2SO_4):
Kurve A: 5N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$
Kurve B: 5N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,1N $NiCl_2$

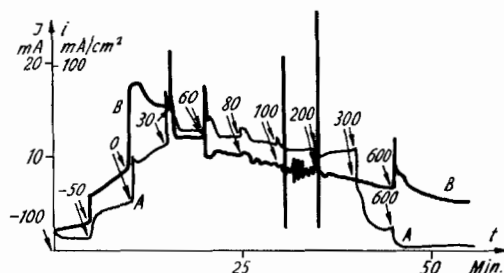


Fig. 5. Strom-Zeit-Kurven bei stufenweise steigendem Anodenpotential
Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch 0,1N Chlor-Ion: Kurve B
Elektrolyt (konzentriertere H_2SO_4):
Kurve A: 10N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$
Kurve B: 10N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,1N $NiCl_2$

des Maximalstromes. Rückgang der Aktivität der Anode bei gleichzeitigem Anstieg des Reststromes deutet auf eine gegenseitige Konkurrenzierung passivierender und aktivierender Wirkungen, die von Lösungskomponenten ausgehen. Die sich aufdrängende Vermutung, dass dem Sulfat-Ion (SO_4^{2-}) direkt oder mittelbar passivierende Wirkungen zuzuschreiben sind, wird durch folgenden Versuchsbefund gestützt: Wird der Nickelsulfat-Zusatz zur 0,2N-Säure auf 2N erhöht, so sinkt I_{\max} von 4 mA auf 1,5 mA. Das gleiche geschieht, wenn statt Nickelsulfat Natriumsulfat verwendet wird. Die starke Absenkung der Aktivität der Anode geht hier offenbar vom Sulfatrest aus. Dasselbe dürfte der Fall sein bei der Aktivitätsverminderung beim Übergang von der 5N- zur 20N-Säure. Die Hemmung, die dieser Aktivitätsabnahme zu Grunde liegt, ist noch nicht Passivierung, denn sie erstreckt sich zunächst über den aktiven Ast der Strom-Zeit-Kurve. Erst die Überschreitung des Passivierungspotentials lässt die passive Hemmung auftreten.

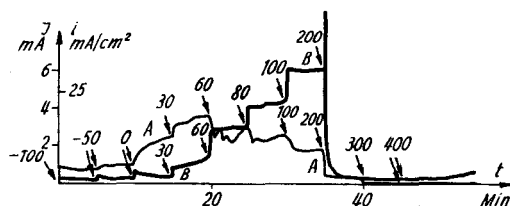


Fig. 6. Strom-Zeit-Kurven bei stufenweise steigendem Anodenpotential
Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch 0,025N Brom-Ion: Kurve B
Elektrolyt (verdünnte H_2SO_4):
Kurve A: 0,2N H_2SO_4 /0,2N NiSO_4
Kurve B: 0,2N H_2SO_4 /0,2N NiSO_4 /0,025N NiBr_2

Die aktivierende Wirkung des Chlor- bzw. Brom-Ions im Bereiche der Strom-Zeit-Kurve für die oben aufgeführten Elektrolyte kommt in den Kurven der Fig. 2–6 und in der Tabelle zur Darstellung. Die Lösungen waren 0,025N an NiCl_2 bzw. NiBr_2 . Im Falle der 5N-Säure wurde auch die Chloridkonzentration 0,1N untersucht, ebenso für die 10N-Säure. Die aktivierende Wirkung ist trotz der kleinen Konzentration des Halogen-Ion-Zusatzes für die verdünnteren Säuren bis 5N, für das Chlor-Ion im ganzen Bereiche des aktiven Astes als gross zu bezeichnen. Beim Brom-Ion (Fig. 6) ist sie wesentlich schwächer. Beim Übergang zur 5N- und noch mehr bei der 20N-Säure fällt die Aktivierung stark zurück, beurteilt nach der Zunahme des I_{\max} . Bemerkenswert ist, dass bei der 5N-Säure 0,1N Cl^- den Wert des I_{\max} gegenüber 0,025N nur wenig erhöht, dass aber der Reststrom sehr stark ansteigt. Auffallend ist das Verhalten der Nickelanode in der 20N-Schwefelsäure. Der Zusatz von 0,025N Chlorid hat keinen merklichen Einfluss, weder auf I_{\max} (10 mA) noch auf den Reststrom (4 mA). Die Cl^- -Ionen, die lösungsseitig bei gleicher Konzentration mit gleicher Häufigkeit an der Elektrodenoberfläche vorkommen wie bei den verdünnteren Säuren, sind offenbar aus dieser Oberfläche verdrängt, und die Restaktivierung, die den hohen Reststrom erlaubt, muss durch Komponenten der Säure selbst verursacht sein. Man kann von Eigenaktivierung sprechen, bei der Halogen-Ion-Wirkung von Fremdkaktivierung.

Die Wirkung der 20N-Säure lässt sich von dieser Auffassung aus folgendermassen deuten: unterhalb und bis zum Passivierungspotential Überwiegen einer starken Hemmung einer auch starken Eigenaktivierung gegenüber, daher relativ niedrige

Aktivität (I_{max}) und Verdrängung einer Fremdaktivierung durch Chlor-Ion von mässiger Konzentration; oberhalb des Passivierungspotentials starke Passivierungswirkung trotz ebenfalls starker Eigenaktivierung, daher geringe Fremdaktivierung durch Chlor-Ion, aber doch grosser Reststrom.

Das Gegenstück zu dieser Säure bildet in unserer Untersuchungsreihe die 0,2N-Säure. Da hier die Eigenaktivierung offenbar sehr schwach ist, führt schon eine mässige Hemmung auf der aktiven Seite zu niedriger Aktivität (I_{max}), jedoch starkem Ansprechen auf Chlor-Ion-Aktivierung; über dem Passivierungspotential führt diese Hemmung in Abwesenheit von Cl^- zu weitgehender Passivierung, mit Chlor-Ion (0,025N) dagegen zu merklichem Reststrom. Die drei anderen untersuchten Säurekonzentrationen ordnen sich nach ihrer Wirkung auf die Nickelanode zwischen die beiden oben besprochenen ein: die 10N nahe der 20N, die 1N näher der 0,2N, während die 5N eine Mittelstellung einnimmt.

Während bei den besprochenen Versuchen Halogen-Ion von Anfang an im Elektrolyten anwesend ist, wurde bei dem in Fig. 7 dargestellten Versuch mit 0,2N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4$ das Nickelchlorid (0,025N) erst zugesetzt, nachdem das Anodenpotential auf das Passivierungspotential dieser Lösung (60 mV) gebracht worden war. Nach anfangs sehr steilem Anstieg erreicht der Strom in kurzer, etwa dem Mischungsausgleich entsprechender Zeit den gleichen Maximalwert wie in Fig. 2. Es bestätigt dies die Annahme, dass in dem hier verwendeten Elektrolyten das Chlor-Ion mit nur geringer Hemmung in die Anodenoberfläche übertreten kann.

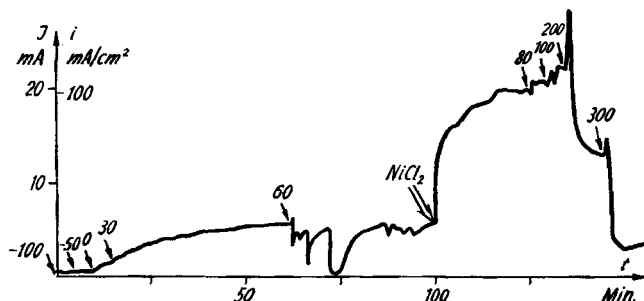


Fig. 7. Strom-Zeit-Kurve bei stufenweise steigendem Anodenpotential

Anode: Nickel-«P». Zusätzliche Aktivierung durch 0,025N Chlor-Ion. Zugabe des Nickelchlorids erfolgt erst gegen das Ende der «ersten Aktivierung».

Elektrolyt (verdünnte H_2SO_4): 0,2N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4/(0,025\text{N NiCl}_2)$

Die Verschiebung des Strommaximums bzw. des Passivierungs-Potentials durch Aktivierung mit Chlor-Ion. Es wird erwartet, dass die Aktivierung die Passivierung erschwert, dass sie demnach das Passivierungspotential nach positiveren Werten verschiebt. Dies ist nach Fig. 2 für die 0,2N-Säure und nach Fig. 3 für die 1N-Säure bei 0,025N-Chlorid auch deutlich der Fall. Bei der 5N-Säure und 0,025N- bzw. 0,1N-Chlorid nach Fig. 14 bzw. 4 und bei der 10N-Säure mit 0,1N-Chlorid nach Fig. 5 verschiebt sich das Strommaximum nach weniger hohen Potentialen. Eine hinreichend befriedigende Erklärung dieses Unterschiedes kann von der vorhandenen Versuchsbasis aus kaum gegeben werden. Die oben ausgesprochene Erwartung ist nicht unbedingt zwingend. Es sei auch auf folgenden Umstand hingewiesen: Die Aktivierung

mit Chlor-Ion ändert bei der 5N-Säure die Form der Strom-Zeit-Kurve. Diese wird der Kurve der 10N-Säure ohne Cl⁻-Aktivierung (Fig. 9, Kurve A) mit nach niedrigeren Potentialen verlagertem Strommaximum ähnlich. (Bei letzterer Kurve ergibt die Aktivierung wiederum diese Verlagerung in Kurve B.) Die wesentliche Ursache hierfür dürfte in den Abhängigkeiten von Aktivierung und Passivierung ausser vom Elektrolyten besonders vom Anodenpotential zu suchen sein.

Stromspitzen und Aktivierung. Auf dem aktiven Ast der Strom-Zeit-Kurve bilden sich die Stromstufen normal aus, ohne Stromspitzen beim Zuschalten der neuen Stufe des Anodenpotentials. Im Bereiche des Strommaximums und auf dem Passivierungsast beobachtet man oft Stromspitzen, in welche die Stromstufen infolge schneller passiver Rückbildung degenerieren, z. B. Fig. 4, B. Die A-Kurven in den Fig. 2–4 zeigen keine solche Schaltspitzen oder nur sehr kleine, wohl aber die B-Kurven mit Aktivierung durch Chlor-Ion (s. auch Fig. 15). Die Rückbildung des Zuschaltstromstosses durch den Zuwachs der Passivierung erfolgt infolge der Aktivierung weniger schnell. Es kommt auch oft zur Ausbildung von Aktiv-Passiv-Spitzen, wenn mit Passiv-Spitze eine schnell verlaufende Stromsenkung mit Rückbildung bezeichnet wird, die auf dem Passiv-Ast selbständig als Reaktion auf eine Potentialerhöhung, meistens aber im Anschluss an eine der oben besprochenen positiven Stromspitzen (= Aktivspitzen), auftritt. Solche Aktiv-Passiv-Spitzen können sich auch in rascher Folge wiederholen (s. Fig. 4). Auf die Frage der hier vorliegenden Mechanismen werden wir in einer besonderen Arbeit zurückkommen.

Die Ausbildung von beträchtlichen Schaltspitzen haben wir oben der aktivierenden Wirkung von Chlor-Ion zugeschrieben. Fig. 5A sowie die Fig. 16 und 17 zeigen aber, dass 10N-Säure auch ohne Aktivierung durch Chlor-Ion starke Schaltspitzen hervorruft. Auch bei der 20N-Säure finden wir sehr ausgeprägte Spitzenbildung ohne Aktivierung durch Chlor-Ion. Wir sehen in diesem Verhalten eine Bestätigung für unsere S. 1697 unten und S. 1698 oben entwickelte Auffassung von der aktivierenden Beeinflussung des anodischen, insbesondere des Passivierungs-Vorganges durch Komponenten der 10N- und der 20N-Schwefelsäure selbst, die wir als Eigenaktivierung bezeichnet haben. H⁺-Ion und besonders HSO₄⁻-Ion dürften hier wirksam sein.

II. Die zweite Aktivierung: *Die aktivierende Wirkung von Halogen-Ionen bei der Passivierung und auf passive Zustände der Nickel-«P»-Anode in Schwefelsäure bei Anodenpotentialen über + 200 mV.*

Steigert man das Potential einer passivierten Nickelanode, ohne aktivierende Einflüsse, über 200 bis 300 mV hinaus, so wird zunächst der passive Zustand noch vertieft; der Reststrom sinkt auf weniger als 0,1 mA/cm². Bis ca. 1100 mV (NKE) ändert sich dieser Zustand nicht merklich. Bei noch höheren Potentialen steigt der Strom rasch an, da das Gebiet der Sauerstoffabscheidung erreicht ist. Bei Zugabe von Chlor- oder Brom-Ion zur Säure ändert sich das Verhalten der passivierten Elektrode. Nach Fig. 2 lässt sich die Nickelanode in 0,2N H₂SO₄/0,2N NiSO₄/0,025N NiCl₂ beim Anodenpotential + 300 mV passivieren, allerdings mit dem erheblichen Reststrom von 2,5 mA. Der Strom bleibt aber nicht bei diesem Werte stehen, sondern steigt bei konstantem Anodenpotential langsam wieder an. Wir bezeichneten die Erscheinung als «zweite Aktivierung»²⁾ (die «erste Aktivierung» bedeutet die Ausbildung des aktiven Astes der Strom-Zeit-Kurve der anodischen Belastung). Werden, von der

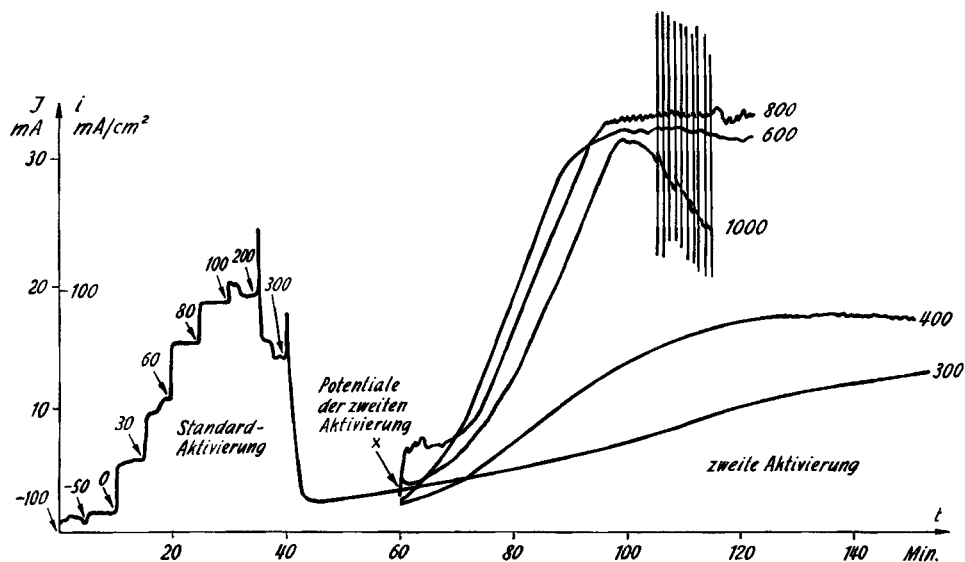


Fig. 8. Strom-Zeit-Kurven der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion bei verschiedenen Anodenpotentialen, nach erster Aktivierung und Passivierung. Chloridzugabe vor Versuchsbeginn.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2 N H₂SO₄/0,2 N NiSO₄/0,025 N NiCl₂

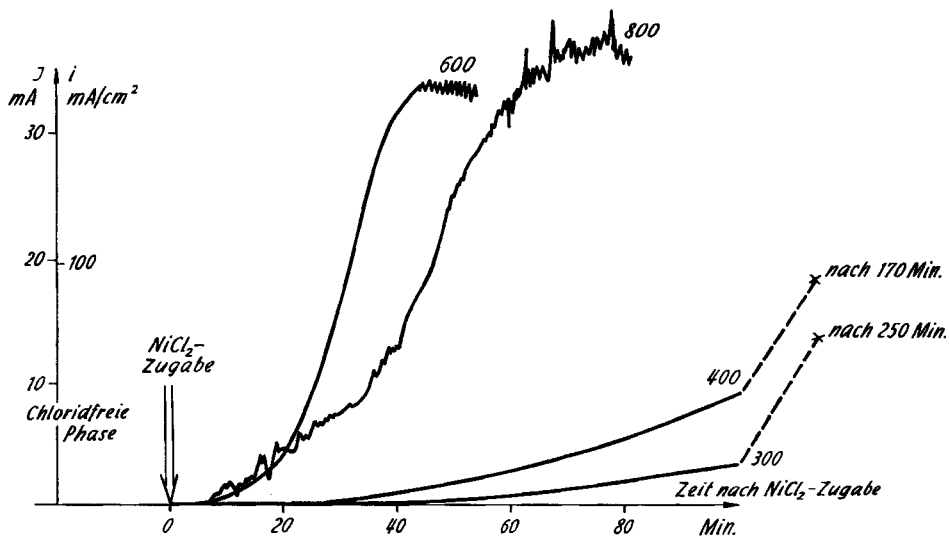


Fig. 9. Strom-Zeit-Kurven der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion bei verschiedenen Anodenpotentialen, nach Vollpassivierung ohne Chlor-Ion. Chloridzugabe nach der Passivierung (Gehaltangabe in Klammer).

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2 N H₂SO₄/0,2 N NiSO₄/(0,025 N NiCl₂)

gleichen Passivlage ausgehend, der Anode höhere Potentiale aufgedrückt, so entwickeln sich, wie Fig. 8 zeigt, beträchtliche Ströme, die für 600–1000 mV wesentlich über dem Maximum der ersten Aktivierung liegen.

In einem zweiten Versuch am gleichen, jedoch zuerst chloridfreien System wird passiviert und dann erst Chlorid in gleicher Konzentration zugesetzt. Fig. 9 zeigt für gleiche Potentiale Aktivierungen von annähernd gleicher Höhe wie in Fig. 8. Auch die zeitliche Entwicklung ist, wenigstens für die höheren Potentialwerte, für die beiden Versuchsweisen vergleichbar. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, dass die Aktivierungen Maxima passieren, die erreichten Zustände also nicht ganz stabil sind.

Auch das Brom-Ion gibt im sonst gleichen Elektrolyten für die Anodenpotentiale 400 mV, besonders aber 600 und 800 mV, hohe zweite Aktivierungen, eher noch höhere als das Chlor-Ion, wobei aber die Maxima-Bildung ausgeprägter ist als bei letzterem (Fig. 10 und 11). Auch hier gibt nachträglich zum vollpassivierten System zugefügtes Bromid starke Aktivierungen, doch unterscheiden sich diese in ihrer zeitlichen Entwicklung beträchtlich von denjenigen bei Bromidzugabe vor der Passivierung. Bei

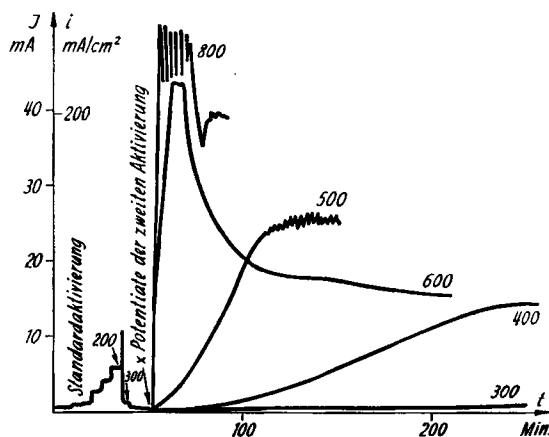


Fig. 10. Strom-Zeit-Kurven der zweiten Aktivierung durch Brom-Ion bei verschiedenen Anodenpotentialen, nach erster Aktivierung und Passivierung. Bromidzugabe vor Versuchsbeginn.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2 N H_2SO_4 /0,2 N $NiSO_4$ /0,025 N $NiBr_2$

den letzteren Versuchen steigen die Stromkurven für 600 und 800 mV im Moment des Zuschaltens vom vollpassiven Zustand aus sehr steil zum Maximum auf, während bei den Versuchen der Fig. 11 vom Moment der Bromidzugabe eine Stunde und mehr bis zum Beginn des Ansteigens verstreicht. In Fig. 6 fällt die geringe Aktivität auf, die das Brom-Ion der Nickelelektrode vermittelt, was auf eine Hemmung der Kontaktnahme dieser Ionen mit der Nickeloberfläche deutet. Dieselbe Hemmung könnte für das langsame Angehen der 2. Aktivierung im Versuch der Fig. 11 verantwortlich sein. Beim Versuch der Fig. 10 wäre dann nach eingetretener Vollpassivierung bei 300 mV jene Kontaktnahme erfolgt und die 2. Aktivierung vorbereitet. Auf einen solchen Sachverhalt deutet der Versuch in Fig. 11, in welchem die passive Anode während 200 Min. auf 300 mV verbleibt, ohne merkliche Aktivierung zu zeigen, beim Hinaufschalten auf 600 mV aber sofort mit steil aufsteigendem Strom reagiert.

Die vorstehenden Versuche lassen erkennen, dass eine in 0,2N-Schwefelsäure passivierte Nickelanode durch 0,025N-Chlor- oder Brom-Ion bei Anodenpotentialen von 400 bis 800 mV in erheblichem Ausmasse aktiviert wird, gleichgültig ob das Halogen-Ion bei der Passivierung anwesend ist oder erst nachträglich hinzukommt. Gegenüber der aktivierenden Wirkung bei der Ausbildung des Aktivastes der Strom-Zeit-Kurve (erste Aktivierung) verlangt diese 2. Aktivierung viel höhere Potentiale. Dort konnte, etwa nach dem Versuch von Fig. 7, angenommen werden, dass es genüge, die Chlor-Ionen in der Lösung an die Nickeloberfläche gelangen zu lassen (Adsorption), um die aktivierende Wirkung auszulösen. Hier, bei der 2. Aktivierung, werden die Halogen-Ionen erst unter Mitwirkung des Anodenfeldes – in der Doppelschicht – so auf die Elektrodenfläche gebracht, dass der Passivfilm für den Durchtritt der Nickel-Ionen kein oder nur noch vermindertes Hindernis darstellt.

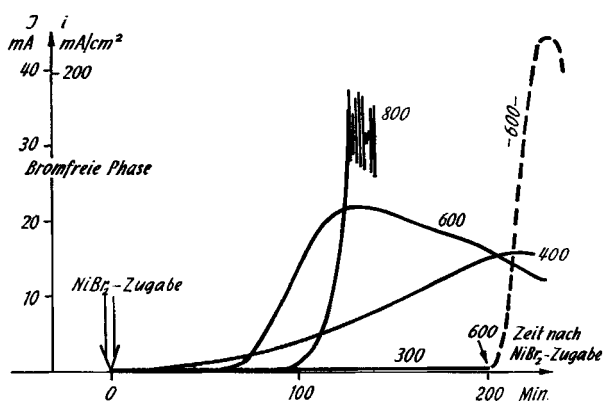


Fig. 11. Strom-Zeit-Kurven der zweiten Aktivierung durch Brom-Ion bei verschiedenen Anodenpotentialen, nach Vollpassivierung ohne Brom-Ion.

Bromidzugabe nach der Passivierung (Gehaltangabe in Klammer)

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4/(0,025\text{N NiBr}_2)$

Zu Fig. 8 stellt sich noch eine kritische Frage: Die Passivierung mit 300 mV führt in Anwesenheit von Chlor-Ion (0,025N) auf einen Reststrom von ca. 2,5 mA. Bei Aufrechterhaltung des Anodenpotentials von 300 mV entwickelt sich in zweiter Aktivierung ein Strom von etwa dem 6fachen Reststromwert. Wieso konnte dieser in der Passivierung so weit unterschritten werden? Offenbar ist die Geschwindigkeit der Passivierung mit 300 mV trotz der Chlor-Ionen bedeutend grösser als die der Wiederaktivierung, indem diese Ionen bei dem gegebenen Potential langsamer in die Phasengrenze eintreten, als die Passivstruktur aufgebaut wird.

Der Versuch von Fig. 12 stützt diese Argumentation. Für den Elektrolyten 0,2N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4/0,025\text{N NiCl}_2$ wird der aktive Ast der Strom-Zeit-Kurve bis zum Strommaximum aufgenommen, das bei 100 mV erreicht wird. Das Anodenpotential wird auf 600 mV erhöht, worauf nach einer starken Aktivspitze schnelle Passivierung einsetzt. Diese wird aber relativ bald von der bei 600 mV auch schneller sich entwickelnden 2. Aktivierung aufgefangen.

Dieser Sachverhalt dürfte bei Systemen der hier vorliegenden Art wohl ziemlich allgemein gelten: Die Ausbildung der passiven Struktur setzt nach dem Zuschalten eines passivierenden Potentials schneller ein als das Eindringen störender Halogen-Ionen, wird aber vom letzteren Vorgang nach einiger Zeit überholt.

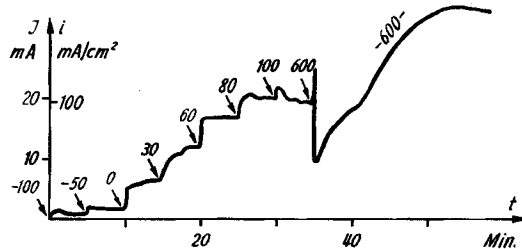


Fig. 12. Strom-Zeit-Kurve bei stufenweise steigendem Anodenpotential

Anode: Nickel-«P». Aktivierung durch 0,025N Chlor-Ion.

Elektrolyt (verdünnte H₂SO₄): 0,2N H₂SO₄/0,2N NiSO₄/0,025N NiCl₂

Übergang vom aktiven Zustand zur 2. Aktivierung mit 600 mV Anodenpotential

Die zweite Aktivierung der Nickelanode in einigen weiteren Elektrolyten, insbesondere solchen mit höheren Schwefelsäurekonzentrationen. Zuerst sei der Fall des Elektrolyten: 0,2N H₂SO₄/2,0N NiSO₄ besprochen. Auf S. 1696 oben wurde die auffallend niedrige Aktivität der Nickelanode in diesem durch den hohen Sulfatgehalt ausgezeichneten Elektrolyten hervorgehoben. Fig. 13 zeigt, dass die Aktivierung mit 0,025N Chlorid gleiche Höhe erreicht wie beim Elektrolyten mit nur 0,2N NiSO₄ (Fig. 2), d. h. die zusätzliche Hemmung der anodischen Auflösung durch den erhöhten Sulfatgehalt wird durch die Chlor-Ion-Aktivierung überdeckt, tritt aber in der Passivierung wieder hervor, die schon mit 200 mV Anodenpotential fast vollständig wird und dabei schneller verläuft als im Falle der Fig. 2. Besonders gross ist der Unterschied der Fälle von Fig. 2 und 13 im Bereiche der zweiten Aktivierung. Während im ersteren Fall Chlor-Ion unter der Potentialwirkung von 600 mV die Passivierung rasch und weitgehend zurückdrängt, erreicht die Aktivierung im 2. Falle nach 2 h noch nicht 10 mA. Die Passivierung wird somit durch den hohen Sulfatgehalt (= SO₄²⁻-Konz.) gegen Wiederaktivierung geschützt, wobei das hohe Potential an sich beide Vorgänge begünstigt.

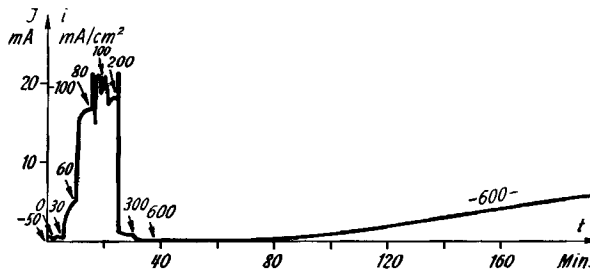


Fig. 13. Strom-Zeit-Kurve der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion und Anodenpotential 600 mV, nach erster Aktivierung und Passivierung. Chloridzugabe vor Versuchsbeginn.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (verdünnte Säure, hoher Sulfatgehalt): 0,2N H₂SO₄/2N NiSO₄/0,025N NiCl₂

Beim Elektrolyt: $1\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,2\text{ N NiSO}_4/(0,025\text{ N NiCl}_2)$ (Fig. 14) bleibt die 2. Aktivierung erheblich hinter dem Ausmass zurück, das man nach der ersten Aktivierung (Fig. 3) erwarten könnte. 3 h nach der Chloridzugabe (zur passivierten Elektrode)

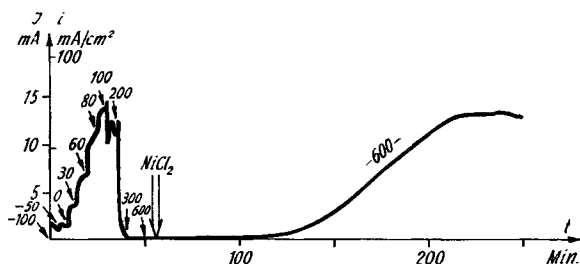


Fig. 14. Strom-Zeit-Kurve der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion und Anodenpotential 600 mV , nach Vollpassivierung ohne Chlor-Ion. Chloridzugabe nach der Passivierung.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (mässig verdünnte Säure): $1\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,2\text{ N NiSO}_4/(0,025\text{ N NiCl}_2)$

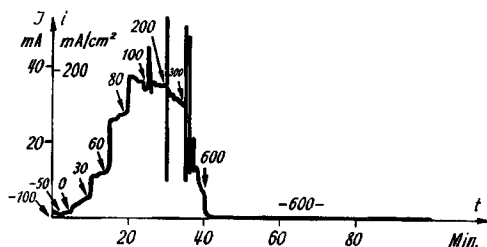


Fig. 15. Strom-Zeit-Kurve der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion und Anodenpotential 600 mV , nach erster Aktivierung und Passivierung. Chloridzugabe vor Versuchsbeginn.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (konzentriertere Säure): $5\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,2\text{ N NiSO}_4/0,025\text{ N NiCl}_2$

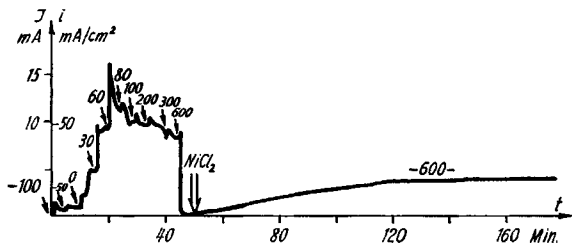


Fig. 16. Strom-Zeit-Kurve der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion und Anodenpotential 600 mV , nach Vollpassivierung ohne Chlor-Ion. Chloridzugabe nach der Passivierung.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (konzentriertere Säure): $10\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,4\text{ N NiSO}_4/(0,025\text{ N NiCl}_2)$

ist erst ein Maximum von etwa 15 mA registriert. Es kann vermutet werden, dass auch hier der gegenüber Fig. 2 erhöhte Sulfat-Ionen-Gehalt die Passivierung begünstigt.

Im Elektrolyt: $5\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,2\text{ N NiSO}_4/0,025\text{ N NiCl}_2$, passivierte Nickelanode, Potential 600 mV , zeigt sich nach 1 h noch keine 2. Aktivierung. Der Rückgang der 2.

Aktivierung bei steigender Sulfat-Ion-Konzentration ist hier besonders ausgeprägt (Fig. 15).

Elektrolyt: $10\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,4\text{ N NiSO}_4/(0,025\text{ N NiCl}_2)$ (Fig. 16). Zugabe des Chlorids nach Passivierung mit 600 mV . Es entwickelt sich eine 2. Aktivierung, die nach 1 h den stationären Wert von etwa 5 mA erreicht. Auch hier dürften es die an der Anodenfläche massierten SO_4^{2-} sein, die der Aufhebung der Passivierung durch die Chlor-Ionen entgegenwirken.

Es war noch von Interesse, eine Orientierung über die Wirkung erhöhter Chlor-Ion-Konzentration im Passivierungsbereich zu gewinnen. Bereits die Kurven B in den Fig. 4 und 5 zeigen, dass $0,1\text{ N}$ -Chlorid in der $5\text{- bzw. }10\text{ N}$ -Säure noch eine Passivierung zulässt, die aber nur noch zu Teilpassivität, mit beträchtlichem Reststrom führt. Dieser Reststrom ist aber zugleich der Strom der 2. Aktivierung, wenn das Chlorid bei der Passivierung bereits anwesend ist.

In Fig. 17 ist noch der Fall der 2. Aktivierung mit $0,1\text{ N}$ -Chlorid in 10 N -Säure dargestellt, wobei das Chlorid erst nach eingetretener Vollpassivierung (600 mV) zugesetzt wurde. Die Strom-Zeit-Kurve steigt hier rasch an und geht in Oszillationen mit grossen Ausschlägen über. In schneller Folge wechseln aktive und passive Zustände ab. Plötzlich beruhigt sich der Zustand und entsprechend der Strom. Dieser nimmt einen Verlauf, der dem stationären Ende der Kurve B in Fig. 5 entspricht. Diese Restströme beider Versuche sind praktisch gleich gross, ca. 5 mA . Dies kann nicht verwundern, denn die Elektrolyte sind am Versuchsende einander gleich. Die Restströme betragen hier etwa 30% von I_{max} bei dem gleichen Potential der Anoden von 600 mV . Man könnte sich fragen, ob hier noch von Passivierung gesprochen werden kann. Sicher liegt keine Passivität vor, dagegen wohl Passivierung, denn die Senkung des Stromes von I_{max} auf den Reststrom ist durch Steigerung des Anodenpotentials bewirkt worden.

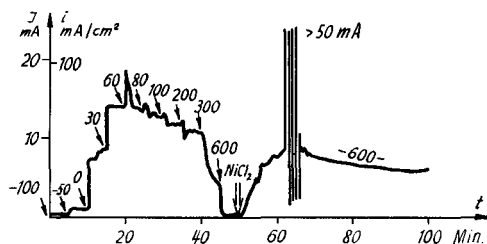
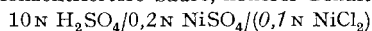


Fig. 17. Strom-Zeit-Kurve der zweiten Aktivierung durch Chlor-Ion und Anodenpotential 600 mV , nach Vollpassivierung ohne Chlor-Ion. Chloridzugabe nach der Passivierung.

Anode: Nickel-«P»

Elektrolyt (konzentriertere Säure, höherer Gehalt an Chlor-Ion):



Über die Natur der Produkte der 2. Aktivierung. In einem längeren Versuch wurde durch Wägung der Anode (Nickel-«P») festgestellt, dass die 2. Aktivierung mit 800 mV im Elektrolyt: $0,2\text{ N H}_2\text{SO}_4/0,2\text{ N NiSO}_4/0,025\text{ N NiCl}_2$ erwartungsgemäss, innerhalb der Bestimmungsfehler, 2-wertige Nickel-Ionen als Auflösungsprodukt liefert.

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand von Strom-Zeit-Kurven der anodischen Belastung einer Nickelelektrode, aufgenommen bei stufenweise steigendem Anodenpotential in den Bereichen der Aktivierung (sog. erste Aktivierung), der Passivierung und der Passivität bzw. der Wiederaktivierung (sog. zweite Aktivierung), in wässriger Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen, teilweise mit Gehalten an Halogen-Ion (Chlor- bzw. Brom-Ion), bei 25°, ergaben sich folgende Befunde und Folgerungen:

1. Die Aktivität der Nickelanode (= maximaler Strom des aktiven Bereiches) steigt bei Abwesenheit von Halogen-Ion bis etwa zur Normalität 5 der Säure an und fällt bei höheren Normalitäten stark ab. Chlor-Ion (0,025N) erzeugt in diesem Bereich eine Aktivierung und damit eine zusätzliche Aktivität, die für die verdünnten Säuren bis etwa 1N am grössten ist (200 bis 300%), für die 5N- und die 10N-Säure aber nur noch relativ klein ist (30 bzw. 20%) und bei 20N praktisch ganz verschwindet.

Die durch Brom-Ion in diesem Bereich erzeugte Aktivierung ist wesentlich geringer.

2. Die aktivierende Wirkung des Halogen-Ion-Zusatzes zeigt im aktiven Bereich keine merkliche zeitliche Verzögerung – im Gegensatz zur zweiten Aktivierung.

3. Erhöhung der Sulfat-Ion-Konzentration durch Sulfatzusatz, z. B. 2N, setzt im aktiven Bereich in verdünnter Säure die Aktivität der Nickel-Anode stark herab: Sulfat-Ion übt also unter bestimmten Bedingungen direkt oder mittelbar eine stark hemmende Wirkung auf den anodischen Prozess aus. In die gleiche Richtung weist die Aktivitätsabnahme und die Abnahme zusätzlicher Aktivierung durch Chlor-Ion bei den höheren Säurekonzentrationen.

4. Die Passivierung wird ziemlich unvermittelt sichtbar innerhalb einer relativ kleinen Erhöhung des Anodenpotentials, erkennbar an der stark veränderten Ausbildung der zum Maximum des aktiven Stromes führenden Stromstufe (Degeneration zu einer Spitze).

5. Wirkungen des Zusatzes von Nickelchlorid auf den Verlauf der Passivierung: Verschiebung des Passivierungspotentials nach positiveren Werten bei den verdünnten Säuren (0,2N und 1N), nach negativeren bei den konzentrierteren Säuren (5N und 10N). Verlangsamung der Passivierung und Ausbildung starker, scharfer Stromspitzen in aktiver und passiver Richtung im Anschluss an das Zuschalten von Potentialstufen. Erhebliche Vergrößerung der passiven Restströme, besonders bei grösseren Zusätzen von Chlorid (0,1N). Die Passivierungskurve kann dabei mit steigendem Anodenpotential als Reststromkurve in die Kurve der 2. Aktivierung übergehen.

6. Hohe passive Restströme werden auch ohne Halogen-Ion-Wirkung bei 20N-Säure beobachtet, und merkliche schon bei 10N-Säure. Offenbar liegt auch hier Aktivierungswirkung vor, aber durch systemeigene Ionen, vornehmlich H-Ionen und HSO₄-Ionen. Der Passivierungs- und der Reststrom-Kurve entsprechen Zustände der Anode, die aus der Gegenwirkung von Passivierungs- und Aktivierungs-Vorgang resultieren, wobei der letztere als Eigenaktivierung durch Komponenten der Säure oder als Fremdaktivierung durch systemfremde Zusätze, z. B. Chlor-Ion, oder durch beides zusammen hervorgebracht werden kann. («Vorgang» kann hier auch eine Summe von Teilvorgängen bedeuten.)

7. In dem Potentialgebiet oberhalb 300 mV (NKE), in welchem die Nickelanode bei Abwesenheit von Halogen-Ion weitgehend passiv wird und es bleibt, bewirken schon kleine Gehalte an Chloriden oder Bromiden, z. B. 0,025 N, eine Wiederaktivierung (2. Aktivierung), die in 1 bis 3 Stunden zu annähernd stationären Strömen – flache Strommaxima – führt, die entscheidend vom Anodenpotential, von der Säurekonzentration und von der Höhe des aktivierenden Zusatzes abhängen. Die 2. Aktivierung steigt mit dem Anodenpotential, bis dieses ein ziemlich breites Gebiet um etwa + 800 mV erreicht. Gegen 1000 mV wird ein Absinken der Aktivierung bemerkbar. Bei Potentialen unter 200 mV beginnt die Entpassivierung durch Eigenaktivierung. Die 2. Aktivierung entspricht einem eindeutigen Anodenzustand, der erreicht wird, ob man im Zuge der stufenweisen Potentialsteigerung den aktivierenden Zusatz bereits zu Beginn des Versuches oder erst nach dem Erreichen weitgehender Passivität der Anode vornimmt. Im ersten Falle wird intermediäre Passivität mit kleinem Reststrom nur bei kleinen aktivierenden Zusätzen, z. B. 0,025 N NiCl_2 , erhalten, bei grösseren Zusätzen, z. B. 0,1 N Chlorid, führt die Passivierung aus dem aktiven Zustand unter der Wirkung der auch wie diese mit dem steigenden Anodenpotential steigenden 2. Aktivierung zu grösserem Reststrom, der hier identisch ist mit dem stationären (= maximalen) Strom der 2. Aktivierung, z. B. Fig. 4, B.

8. Bei gegebenem Anodenpotential ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich der Schwefelsäure die stationäre 2. Aktivierung am grössten bei den verdünnten Säuren. Sie fällt stark mit steigender Konzentration. Durch die steigende Passivierung wird sie zurückgedrängt. Verantwortlich ist hiefür unter den gegebenen Bedingungen wahrscheinlich das Sulfat-Ion, SO_4^{2-} , da ein grösserer Sulfatzusatz (2 N) zu einer verdünnten Säure die 2. Aktivierung ebenfalls stark herabsetzt.

9. Bei der Ausbildung der anodischen Zustände der 2. Aktivierung als Resultanten von gegenläufigen, vom Anodenpotential aber im gleichen Sinne geförderten Vorgängen der Passivierung und Aktivierung kommt es in der Anfangsphase nach dem Einschalten des Potentials zu einer gewissen Trennung der Vorgänge, indem während kurzer Zeit die Passivierung voreilt.

10. Der anodische Prozess liefert auch im Bereiche der 2. Aktivierung, in den Grenzen analytischer Erfassbarkeit, 2-wertige Nickel-Ionen.

Laboratorium für physikalische Chemie
und Elektrochemie
Eidg. Technische Hochschule, Zürich
