

Luft oxydiert. Die synthetischen Pterine stimmen in ihren chemischen Eigenschaften mit den entsprechenden natürlichen überein.

Eine ausführlichere Arbeit wird demnächst in dieser Zeitschrift publiziert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. KÜHN, MAX-PLANCK-Institut für Biologie, Tübingen, bestens, der uns einen Teil der Köpfe von *E. kühniella* zur Verfügung stellte und der sich stets für unsere Arbeit interessierte. Herr Doz. Dr. W. PFLIEDERER, Technische Hochschule Stuttgart, war so freundlich, uns über seine Arbeit stets auf dem laufenden zu halten und uns die Struktur des Erythropterins vor der Publikation in der Angew. Chem. mitzuteilen. Dafür schulden wir ihm besonderen Dank. Unser Dank gilt auch Frä. Dr. E. MÖHLMANN, die erste Isolierungsversuche von Pterinen aus Köpfen von *E. kühniella* durchführte. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die gewährte Hilfe.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus *Ephestia kühniella* ZELLER wurden drei weitere Pterine, Erythropterin, Lepidopterin und Ekapterin, isoliert. Die Struktur von Ekapterin konnte ermittelt werden. Eine Synthese von Erythropterin und Ekapterin wird beschrieben.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

214. Zur Kenntnis des Einflusses von Halogen-Ionen auf die Passivität des Nickels II

von G. Trümpler und R. Keller

(26. VIII. 61)

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ haben wir über die Beeinflussung des anodischen Verhaltens von Nickel in Schwefelsäure durch Chlor- und Bromionen berichtet, anhand von Strom-Zeit-Kurven, die durch stufenweise Erhöhung des Anodenpotentials gewonnen wurden (potentiostatische Methode). Die Untersuchung erstreckte sich über die Gebiete: aktive Zustände (sog. erste Aktivierung), Passivierung und besonders «zweite Aktivierung»^{1) 2)}. Die gemessenen (registrierten) Stromwerte gehörten zu wesentlich stationären Zuständen der belasteten Anode, die sich bei den auf den Stufen konstant gehaltenen Anodenpotentialen einstellten. Es wurden aber auch rasch sich ändernde Anodenzustände (Stromspitzen bei plötzlichen Potentialerhöhungen) in die Untersuchung einbezogen. In der vorliegenden Arbeit werden vorwiegend rasch veränderliche Zustände untersucht, die im Gebiet der 2. Aktivierung bei starken Potentialänderungen durch Rückschaltung, Stromunterbrechung und Umpolung (Stromwendung) auftreten. Es war zu erwarten, dass bei der Ausbildung der Zustände der 2. Aktivierung, derartige Eingriffe durch die erfassbaren Stromreaktionen Einblicke in das Wesen der Aktivierung durch Halogen – insbesondere Chlorionen – liefern würden. Die 2. Aktivierung: Wiederaansteigen des Stromes durch Potentialerhöhung nach bereits eingetretener Passivität – eine charakteristische Wirkung der Chlor- und Bromionen –, war für unsere Absichten besonders geeignet.

¹⁾ G. TRÜMPLER & R. KELLER, Helv. 44, 1691 (1961).

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

Versuchs- und Messmethodik sind in unserer vorangehenden Arbeit¹⁾ beschrieben; hier sei nur das Wichtigste wiederholt: *Elektrolysezelle* und *elektrisches Speisegerät* sind die gleichen, ebenso die *Messanordnung*, deren registrierender Strommesser (Speedomax komb. mit Präzisions-Shunt) unmittelbar die Strom-Zeit-Kurven liefert; Anode aus Nickel«P» (Reinnickel von LANGBEIN-PFANNHAUSER), 5 mm Ø, vor jedem Versuch frisch abgedreht und entfettet, Querschnittsfläche allein anodisch beansprucht (0,196 cm²).

Elektrolyte: Schwefelsäure (*pro anal.*)-Wasser verschiedener Konzentrationen, mit von O₂ befreitem Stickstoff gerührt. Temp. 25° ± 0,1°.

Gemessen werden, ausser dem Strom, laufend das Anodenpotential gegen Normalkalomel-elektrode (NKE) und die Klemmenspannung, nach Bedarf das Kathodenpotential und die Speisespannung am Spannungsteiler. *Potentialangaben sind auf die NKE bezogen.*

Auch hier ist die direkte Messung des Anodenpotentials P_A mit Hilfe der Anodenpotentialsonde P_{AA} zu unsicher wegen des *hohen Potentialgradienten* nahe der Anodenfläche und der Veränderung durch die anodische Korrosion dieser Fläche. Es wird deshalb zunächst ein Potential P_{AK} mit Hilfe der Kathodenpotentialsonde, die nahe der Kathode, wo nur ein kleiner Potentialgradient besteht, eingesetzt ist, gemessen und nach $P_A = P_{AK} - IR$ das Anodenpotential bestimmt. I ist der gemessene Strom, und R ist der Widerstand der Zelle zwischen Anode und Kathode, mit Wechselstrom von 40 kHz bestimmt für die verschiedenen Elektrolyte. Da in der Regel die Anodenpotentiale vorgegeben, d. h. eingestellt wurden, musste zunächst probeweise ein P_{AK} eingestellt und entsprechend dem Strom I solange geändert werden, bis P_{AK} und zugehöriger Strom I nach der obigen Beziehung den vorgegebenen Wert für P_A ergaben. Die Methode arbeitete für die meisten unserer Messzwecke ausreichend schnell und exakt. Bei sehr schnellen Veränderungen des anodischen Systems, z. B. bei Schaltungsoperationen, vermochte sie aber nicht zu folgen. In diesen Fällen, die gerade in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielen, wurde so vorgegangen, dass unmittelbar vor der Einleitung der schnellen Änderung das Anodenpotential auf den gewünschten Wert genau eingestellt wurde, nach der Schaltung das System sich selber überlassen wurde, wobei sich Potential und Strom änderten, z. B. in scharfen Stromspitzen, und die Nachregulierung des Potentials wieder aufgenommen wurde, sobald die verlangsamte Änderung des Systems die Messung wieder zuließ. Es war aber durchaus möglich, auch in dem Übergangsbereich unkonstanten Anodenpotentials dessen Gang anhand der Strommessung mindestens qualitativ zu überblicken und seine Rückwirkungen auf den Strom zu beurteilen. Für einzelne Stromwerte konnte das herrschende Anodenpotential auch aus der Kenntnis der Speisespannung, der Widerstände im Gesamtsystem und des Kathodenpotentials (das sich im allg. bei kurzen Veränderungen an der Anode wenig änderte) nachträglich ermittelt werden.

Messungen und Ergebnisse

Die Aufnahme von Strom-Zeit-Kurven in der Umgebung von speziellen Schaltungsoperationen zwecks Feststellung der Reaktionen der Anode im Übergangsbereich zwischen stationären Zuständen, besonders im Gebiet der 2. Aktivierung, bildete die besondere Aufgabe dieser Untersuchungen.

1. *Rückschaltung auf tieferes Anodenpotential.* Die Zuordnung der stationären Höhe der 2. Aktivierung zum Anodenpotential (¹), S. 1699) führte zur Frage, ob die gleiche Zuordnung auch für absteigendes Potential gilt und wie sich der Übergang vollzieht. Das diesbezügliche Verhalten der Ni-«P»-Anode wurde für einige Schwefelsäurekonzentrationen ermittelt.

a) Elektrolyt: 0,2N H₂SO₄/0,2N NiSO₄/0,025N NiCl₂. Ausgangszustand der Anode: stationäre 2. Aktivierung bei 400 mV, Rückschaltung auf 300 mV.

Fig. 1 zeigt diese Rückschaltung im letzten Abschnitt einer Strom-Zeit-Kurve, die auch die Gebiete der ersten Aktivierung, der Passivierung und der 2. Aktivierung zur Darstellung bringt. Unmittelbar auf die Rückschaltung des Anodenpotentials folgt der erwartete Stromrückgang, der aber nicht bis zur neuen stationären Lage der 2. Aktivierung monoton fortschreitet, sondern schon nach geringer Senkung von einem Stromanstieg über die Ausgangslage hinaus gefolgt wird. Unter Ausbildung einer stumpfen Spitze fällt der Strom wieder zurück und erreicht über einige

Schwankungen einen neuen angenähert stationären Wert, der im Bereiche der 2. Aktivierung für 300 mV liegt (s. Fig. 8 und 9 in 1)). Dass hier ein typisches Verhalten vorliegt, bestätigen die folgenden Versuche mit dem gleichen Elektrolyten:

Stationäre Ausgangslage der 2. Aktivierung mit 600 mV. Rückschaltung auf 300 mV. Die bedeutend grössere Potentialdifferenz führt hier zu einem grossen, steilen ersten Stromabfall, der aber auch von einer aufwärts gerichteten Stromkuppe aufgefangen wird, die nun aber unter

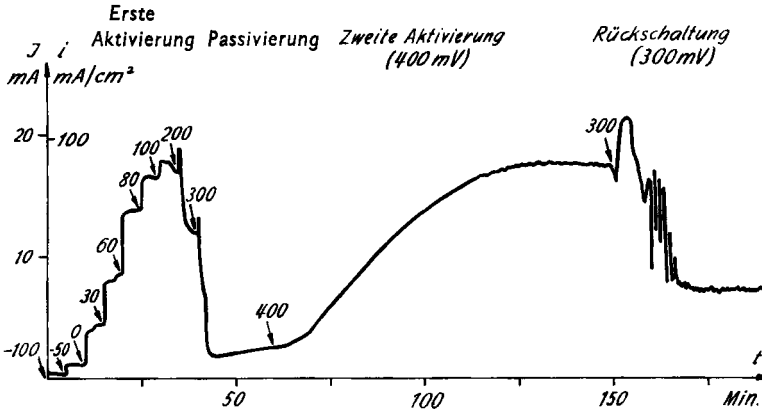


Fig. 1. Strom-Zeit-Kurve einer Rückschaltung des Anodenpotentials von 400 mV auf 300 mV im Bereiche der 2. Aktivierung

Anode: Nickel «P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,025N $NiCl_2$

dem Ausgangsstrom liegt. Von hier aus fällt der Strom erneut und erreicht einen stationären Wert, der wieder im Bereiche der 2. Aktivierung mit 300 mV liegt. Der analoge Versuch, ausgehend von einer 2. Aktivierung mit 800 mV, gibt bei der Rückschaltung auf 300 mV noch einen grösseren ersten Steilabfall des Stromes, gefolgt von einem nun auch grösseren Wiederanstieg des Stromes, der nach Ausbildung einer Kuppe abfällt und das Niveau der 2. Aktivierung für 300 mV erreicht. Schliesslich wurde von der stationären Ausgangslage bei 600 mV in 2 Etappen auf 400 und 300 mV rückgeschaltet mit dem Ergebnis, dass die ersten Steilabfälle und die Aufwärtsbewegungen des Stromes sich ungefähr in den den Potentialstufen entsprechenden Proportionen ausbildeten und die beiden stationären Endlagen für die beiden Potentialstufen wieder ungefähr den betr. 2. Aktivierungen entsprachen. Es war besonders aufklärend, dass gefunden wurde, dass u. U. auch nur ein einfacher Abfall des Stromes bei der Rückschaltung auftreten kann, ohne Wiederanstieg. Wird z. B. die Rückschaltung von 600 auf 300 mV vorgenommen, wenn die 2. Aktivierung noch nicht bis zum stationären Wert ausgebildet ist, so tritt nur der einfache Steilabfall mit Angleichung an die neue stationäre Lage in Erscheinung. Es gibt verschiedene Gründe für die Annahme, dass die Zustände der 2. Aktivierung sich aus der Konkurrenz zwischen aktivierenden Vorgängen (z. B. ausgelöst durch Chlor-Ion) und passivierenden Vorgängen (ausgelöst z. B. durch Sulfat-Ion) ergeben, die durch steigendes Anodenpotential entscheidend, aber in verschiedenem Ausmasse gefördert werden. Bei der Rückschaltung bildet sich die Passivierungskomponente schneller zurück als die Aktivierungskomponente, was zum Wiederanstiegen des Stromes führen kann, besonders dann wenn die Ausgangslage einem Maximum der 2. Aktivierung für das betreffende Potential entsprach, also einer möglichst grossen Anreicherung an Chlor-Ionen in der Grenzfläche. Liegt die Ausgangslage dagegen erheblich unter dem Maximum der 2. Aktivierung, wie in dem zuletzt erwähnten Versuch, so können sich Aktivierung und Passivierung ungefähr gleich schnell zurückbilden, wobei der Wiederanstieg des Stromes ausbleiben kann. Diese Auffassung kann jedenfalls den sonderbaren Befund aus dem ersterwähnten Versuch, wo die Potentialsenkung einen Stromanstieg sogar über die Ausgangslage hinaus verursachte, verständlich machen.

Von weiteren Versuchen dieses Abschnittes mögen noch die folgenden aufgeführt werden:

b) Elektrolyt: 5 N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4/0,1\text{N NiCl}_2$. Ausgangslage: 2. Aktivierung bei 600 mV (ca. 14 mA), Rückschaltung auf 300 mV.

Der primäre Stromabfall – einen solchen muss es grundsätzlich geben – wird durch einen sich sehr schnell entwickelnden, steil ansteigenden positiven Stromausschlag von mindestens 50 mA völlig überdeckt. Innerhalb von weniger als einer Minute bildet sich dieser Ausschlag wieder zurück und geht ohne Knick in einem zur Ausgangslage negativen Ausschlag auf ca. 5 mA zurück, um dann wieder steil aufsteigend die Ausgangslage zu erreichen. Zur Deutung dieser auffälligen Erscheinungen hat man offenbar wieder davon auszugehen, dass der Ausgangszustand der 2. Passivierung, der sich hier «von oben» als Reststrom der Passivierung einstellte, sich aus der Konkurrenz von Aktivierung und Passivierung ergab. Wieder war anzunehmen, dass bei der starken Potentialsenkung der Abbau der Passivierung zunächst schneller als der der Aktivierung erfolgen würde, woraus sich der grosse aktive Stromstoss erklären würde. Dessen Rückbildung wäre bedingt durch das Einsetzen und zunehmend Schnellerwerden des Abbaus der Aktivierung bei gleichzeitiger Verlangsamung des Abbaus der Passivierung. Ob man auf dieser Basis den ganzen Befund, insbesondere die Unterschreitung der Ausgangslage des Stromes ohne Knick und Rückkehr zu ihr, restlos und u. U. auch quantitativ deuten kann, wird noch durch weitere Studien an diesem interessanten Fall zu klären sein. Die Annahme, dass bei der Rückschaltung des Anodenpotentials der Abbau der Passivierung voraussetzt, wird nahegelegt durch Befunde, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen werden: beim Hinaufschalten des Potentials – z. B. bei der Erzeugung von Zuständen der 2. Aktivierung aus solchen der ersten – stellen wir das Vorausseilen der Passivierung vor der Ausbildung der 2. Aktivierung fest.

c) Elektrolyt: 10 N $\text{H}_2\text{SO}_4/0,2\text{N NiSO}_4/0,1\text{N NiCl}_2$. Ausgangslage: 2. Aktivierung bei 600 mV (ca. 5 mA), Rückschaltung auf 300 mV.

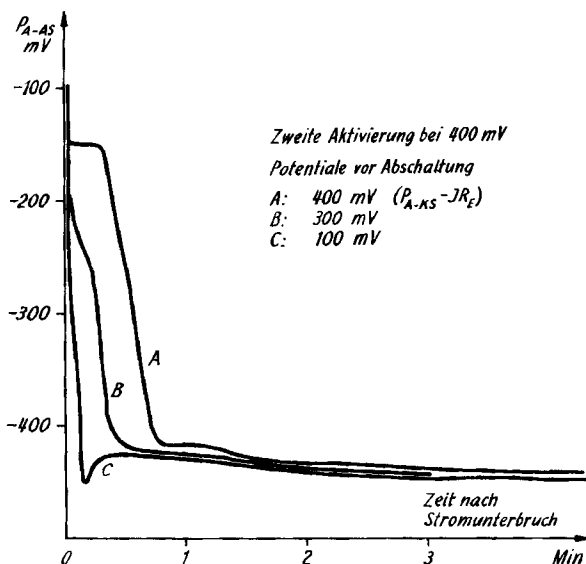


Fig. 2. Abschaltkurven: Zeitlicher Verlauf des Anodenpotentials nach Abschaltung der anodischen Belastung im Bereiche der 2. Aktivierung

Anode: Nickel «P»

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

Es wird hier ein ähnliches Verhalten der Nickelanode festgestellt wie in dem vorangehend beschriebenen Versuch mit 5 N Säure. Im Schaltmoment bildet sich ein zur Ausgangslage positiver Stromausschlag, der sofort umkehrt und unter die Ausgangslage sinkt. Darauf folgt rasche Rückkehr zu einer wenig unter der Ausgangslage liegenden neuen Endlage, der 2. Aktivierung für

300 mV. Die Stromänderungen sind aber nur der Form nach denen ähnlich, die bei der 5N Säure auftreten. Ihr Ausmass ist viel geringer in Übereinstimmung mit der nur noch geringen Aktivierung, welche die Ni-Anode in der 10N Säure durch Chlor-Ion erfährt. Auch hier wird man die Deutung auf gleicher Grundlage suchen müssen wie bei den Versuchen a) und b).

Es darf wohl gesagt werden, dass die bei den Rückschaltversuchen gemachten Beobachtungen eine starke Stütze für die Auffassung bilden, nach der wir in der 2. Aktivierung Zustände vor uns haben, die aus der Gegenwirkung aktivierender und passivierender Vorgänge in und an der Anodenfläche resultieren, die verschieden stark, aber im gleichen Sinne vom Anodenpotential abhängig sind, aber auch von der chemischen und physikalisch-chemischen Beschaffenheit der Phasengrenze mitbestimmt werden.

2. *Abschaltversuche.* In diesen Versuchen wurde der Verlauf des Anodenpotentials an Ni-«P» in chlorionenhaltiger Schwefelsäure nach dem Übergang zur Stromlosigkeit (Abschaltung) ausgehend von Zuständen der 2. Aktivierung mit einem registrierenden Kompensator verfolgt (Fig. 2).

Elektrolyt: 0,2N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,025N $NiCl_2$. Ausgangslage (Fig. 2, Kurve A): Mit 400 mV in 70 Min. erzeugte 2. Aktivierung entsprechend Fig. 8 in ¹⁾. (Das Anodenpotential wird nach dem Abschalten direkt als P_{AA} , d. h. mit der Anodensonde gemessen, da IR Null wird.)

Das Potential fällt von +400 mV fast senkrecht ab bis nahe an -150 mV, wo ein Halteintervall von ca. 1/3 Min. auftritt, nach welchem ein ziemlich gleichförmiger schneller Abfall in etwas weniger als 1/3 Min. nahe an das schliessliche Ruhepotential von -420 mV heranzführt. Die Kurve B in Fig. 2 wurde erhalten, wenn vor dem Abschalten durch Rückschaltung auf 300 mV eine tiefere Endlage der 2. Aktivierung erzeugt wurde. Das Potential weicht hier erst im Intervall -200 bis -250 mV innerhalb von ca. 1/4 Min. deutlich von dem fast senkrechten ersten Abfall ab und erreicht schneller als in Kurve A das gleiche Ruhepotential. Der Form nach ähnliche Abschaltkurven wurden an Ni in Schwefelsäure ohne Halogenionengehalt von TURNER³⁾ und in diesem Laboratorium von HERZOG⁴⁾ gefunden, mit annähernd gleich hoch liegenden Intervallen stärkerer Verlangsamung des Abfalles, bei Abschaltung aus einem vollpassiven Zustand.

Da die zeitliche Breite der Intervalle verlangsamten Potentialabfalles in den Abschaltkurven ein gewisses Mass für die Stärke einer bestehenden Passivierung vor dem Abschalten darstellt, kann aus dem Verlauf der Kurve B geschlossen werden, dass mit der Rückschaltung von 400 auf 300 mV vor der Abschaltung eine Abschwächung der Passivierungsintensität eintrat. Gleichzeitig ist aber auch die potentialbedingte Aktivierung durch Chlor-Ion zurückgegangen, was sich in einer Stromsenkung von ca. 50% zeigt. Es erscheint daher der Schluss zulässig, dass gleichzeitig mit dem Ansteigen der durch Chlor-Ion bedingten 2. Aktivierung bei der Steigerung des Anodenpotentials auch die Passivierung an der Nickelanode zunimmt, was natürlich nur möglich ist, wenn die beiden Vorgänge auf getrennten Bezirken sich abspielen. Die steigende Passivierung verursacht offenbar auch die Begrenzung der 2. Aktivierung, die z. B. in ¹⁾, Fig. 8, erkennbar ist, indem die Maxima der 2. Aktivierung bis ca. 600 mV steigen, bis 1000 mV nahe zusammenfallen, bei 1000 mV aber bereits einen Rückgang erkennen lassen.

In diesem Zusammenhange sei noch an Hand der Fig. 8 und 9 in ¹⁾ darauf hingewiesen, dass die Strom-Zeit-Kurven der 2. Aktivierung der höheren Potentiale (600 mV und höher) offenbar durch ein Maximum gehen, dass also die Aktivierung beim gleichen Potential wieder zurückgeht, was wahrscheinlich auf fortschreitender

³⁾ D. R. TURNER, J. electrochem. Soc. 98, 434 (1951).

⁴⁾ N. W. HERZOG, Diss. ETH, Zürich 1957, Prom.-Nr. 2671.

Verdichtung, Ordnung und Ausweitung der Bezirke der passiven Struktur unter langsamer Verdrängung der Chlor-Ionen, die im Zuge der 2. Aktivierung eindringen, beruht, d. h. auf den gleichen Ursachen, die auch zur Begrenzung dieser Aktivierung nach den höheren Potentialen hin führt, wie oben erwähnt wurde. Nach den Fig. 10 und 11 in ¹⁾ ist die Maximausbildung bei den durch Brom-Ion erzeugten 2. Aktivierungen viel ausgeprägter als beim Chlor-Ion. Die Kurve C in Fig. 2 entstand bei einer Abschaltung der gleichen Anode im gleichen Elektrolyten, wie die Kurven A und B, jedoch aus einer Endlage, die nach der 2. Aktivierung mit 400 mV und einer Rückschaltung auf 100 mV entstanden war. Diese Potentiallage entspricht einem Rückgang auf einen Zustand des ersten Aktivierungsgebietes (vorpässiver Zustand). Einer nur noch sehr schwachen Passivierung bzw. einem aktiven Zustand entsprechen das Fehlen eines deutlichen Halteintervalles und das Auftreten eines Minimums in der Abschaltkurve C. Es sei auf die Fig. 11, 12 und 19 in ⁴⁾ verwiesen.

3. *Unterbrechungen und Umpolungen des anodischen Stromes im Gebiet der 2. Aktivierung.* Die Aufnahme der Einschalt-Strom-Zeit-Kurve nach Unterbrechungen oder Umpolungen des Stromes lässt oft Rückschlüsse in bezug auf die Elektrodenvorgänge zu. Hier interessierte besonders das Ineinandergreifen von Aktivierung und Passivierung beim Aufbau der Zustände der 2. Aktivierung.

a) *Unterbrechungen.* Im Versuch von Fig. 3: Ni-«P»-Anode in 0,2N H₂SO₄/0,2N NiSO₄/0,025N NiCl₂ wurde mit 200 mV, dann mit 300 mV passiviert und mit 400 mV die 2. Aktivierung eingeleitet, in deren Zuge zwei Unterbrechungen von je 3 s Dauer vorgenommen wurden. Die erste Einschaltkurve zeigt durch den hohen Einschaltstromstoss die während der Unterbrechung eingetretene Aktivierung an. Die sofort einsetzende Passivierung erzeugt den sehr steilen Abfall des Stromes, der von der nun wirksam werdenden 2. Aktivierung aufgehalten wird, worauf der Wiederanstieg einsetzt. Bei Abwesenheit von Chlor-Ion würde der Steilabfall unmittelbar zur Vollpassivierung⁴⁾ führen.

Die zweite Unterbrechung wird vorgenommen, nachdem ca. 35 Min. später die 2. Aktivierung erheblich fortgeschritten ist. Ein grösserer Einschaltstromstoss als zuvor zeigt die erreichte höhere Aktivierung an, doch auch hier bewirken die 400 mV das Einsetzen sofortiger Passivierung mit entsprechendem Steilabfall des Stromes, der aber wieder, nun auf höherem Niveau von der fortschreitenden 2. Aktivierung aufgefangen wird.

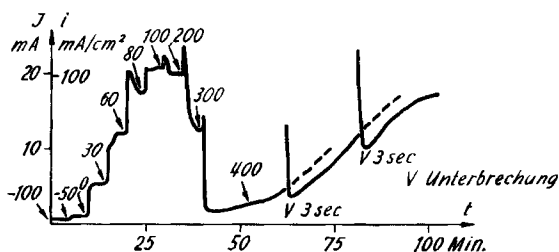


Fig. 3. Strom-Zeit-Kurve mit Unterbrechungen von 3 s der anodischen Belastung im Bereich der 2. Aktivierung (400 mV)

Anode: Nickel «P»

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

Der Versuch zeigt, dass 1. die Stromunterbrechung die erreichte 2. Aktivierung der Anode nicht aufhebt, dass diese Aktivierung aber, wie die Fig. 3 erkennen lässt, doch eine merkliche Verminderung erfährt, dass 3. die gleiche Höhe der 2. Aktivierung und in ungefähr gleicher Zeit erreicht wird wie ohne Unterbrechung und dass

4. beim Wiedereinschalten die Passivierung anfangs der Aktivierung voreilt, dass sie also bedeutend schneller abläuft als diese. Aus diesen Befunden kann man folgendes schliessen:

Die passive Struktur, die vor der Unterbrechung des Stromes vorhanden ist, wird durch diese stark gestört, daher die starke Aktivierung. Beim Wiedereinschalten wird sie aber mindestens teilweise sehr rasch wieder regeneriert. Nur unter der Wirkung des damit wieder aufgebauten Feldes vor der Nickeloberfläche vermögen die Chlor-Ionen zu dieser durch die passive Belegung durchzudringen (= 2. Aktivierung). Die Durchtrittsgeschwindigkeit steigt mit dem Anodenpotential bis zu der oben erwähnten Grenze von ca. 800 mV beim hier gegebenen Elektrolyten. Es ist hier wieder hinzuweisen auf den kaum gehemmten Zutritt der Chlor-Ionen zur Ni-Anode im Bereiche der aktiven Zustände (erste Aktivierung) (s. S. 1698 in ¹)).

Während der Unterbrechung, die im passiven Belag der Anode eine Auflockerung durch den teilweisen Zerfall der passiven Struktur hervorbringt, bleiben in unserem Versuch die Chlor-Ionen, die bereits zu der Nickeloberfläche durchgedrungen sind, auf dieser weitgehend fixiert, da die 2. Aktivierung nur wenig abgebaut wird. Die Fixierung erfolgt offenbar durch Adsorptionskräfte. Eine gewisse Verminderung der Aktivierung ist aber durch den Versuch festgestellt. Es findet also während der Stromunterbrechung eine Wegwanderung von Chlor-Ionen aus der Elektrodenoberfläche statt. Die feldbedingte Anreicherung dieser Ionen kann sich nach Abschaltung des zusätzlichen Feldes nur kurze Zeit halten. Vermutlich reicht die Adsorption zur vollen Aufrechterhaltung der Anreicherung nicht aus.

Bei der Ausbildung der stationären Endzustände der 2. Aktivierung scheint die Adsorption keine grössere Rolle zu spielen, denn diese Zustände sind weitgehend durch das Anodenpotential bestimmt.

b) *Umpolung* (auch Umschaltung oder Stromwendung). Bei diesen Versuchen wird die Zelle mittels Umpolschalter mit vertauschten Klemmen an das Speisegerät angeschlossen. Nach einer bestimmten Zeit (= Umpolzeit) wird zurückgeschaltet. Bei dieser Manipulation kommen zwei Unterbrechungen von sehr kurzer Zeit vor, die ohne jeden Einfluss auf das untersuchte System bleiben.

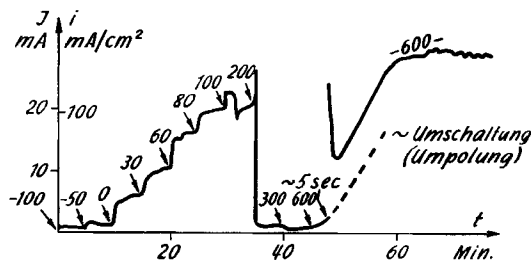


Fig. 4. Strom-Zeit-Kurve im Bereiche der 2. Aktivierung (600 mV) mit Umpolung von 5 s

Anode: Nickel «P»

Elektrolyt (verdünnte Säure): 0,2N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,025N $NiCl_2$

In Fig. 4 ist ein Umpolversuch im Gebiet der 2. Aktivierung durch die Strom-Zeit-Kurve dargestellt. Umpolzeit: 5 s. Elektrolyt: 0,2N H_2SO_4 /0,2N $NiSO_4$ /0,025N $NiCl_2$. Die Ni-«P»-Anode wurde erst mit 300, dann mit 600 mV weitgehend passiviert. Nach kurzem Anlauf der 2. Aktivierung wurde umgepolt.

Umpolungen beseitigen, wie allgemein bekannt ist, passivierte Zustände schneller und vollständiger als blosse Unterbrechungen, denn auch eine nur kurze kathodische Belastung wirkt stark aktivierend. Man hätte erwarten können, dass aus dem in der Umpolung erreichten Aktivzustand die Strom-Zeit-Kurve unmittelbar von oben in die Kurve des stationären Zustandes der 2. Aktivierung übergehen würde. Der Versuch zeigt aber, wie der Unterbrechungsversuch, den starken Einschaltstromstoss bei der Rückkehr der anodischen Belastung, auf den ein steiler Abfall des Stromes folgt, der nur von einer sofort einsetzenden Passivierung, die der Ausbildung der 2. Aktivierung voreilt, herrühren kann. Die Passivierung wird aber verhältnismässig rasch von der sich mit 600 mV entwickelnden 2. Aktivierung aufgefangen, die schliesslich den für dieses Potential und den gegebenen Elektrolyten charakteristischen stationären Wert (rd. 30 mA) erreicht. Die Umpolung hat, ausgeprägter als die Unterbrechung, eine Beschleunigung der 2. Aktivierung zur Folge. Noch stärker ist diese, wenn 2 Umpolungen aufeinander folgen. Dabei zeigt sich auch hier, dass die bis zur 2. Umpolung erreichte Aktivierung durch diese Umpolung hindurch erhalten bleibt, trotz einer nach ihr eintretenden, wenn auch kurzen Passivierung.

Es ist besonders bemerkenswert, dass trotz der stark aktivierenden Wirkung der Umpolung kein höherer End- oder Maximalwert der 2. Aktivierung erreicht wird, als wenn von einem weitgehend passiven Zustand ausgegangen wird; nur die Zeit wird verkürzt. Dieser Endzustand ist wesentlich durch das Anodenpotential bestimmt. Er ist die stationäre Resultante von Aktivierung und Passivierung, die beide weitgehend vom Anodenpotential abhängig sind, und zwar offenbar im gleichen Sinne, wenn auch in verschiedener, von den übrigen Versuchsbedingungen abhängiger Weise.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über das Verhalten einer Nickel-Anode in wässriger, Chlor-Ionen enthaltender Schwefelsäure bei speziellen Änderungen der Belastung im Gebiet der «zweiten Aktivierung» berichtet. Die folgenden Ergebnisse seien hervorgehoben:

1. *Rückschaltung des Anodenpotentials* von höheren auf tiefere Werte (im Bereiche von + 800 mV bis 200 mV) führt vom stationären Strom der 2. Aktivierung des Ausgangspotentials zu dem der neuen Potentiallage, der mit dem stationären Strom übereinstimmt, der sich einstellt, wenn man die neue Potentiallage von tieferen Werten her erreicht. Der stationäre (oder maximale) Strom der 2. Aktivierung ist demnach dem Anodenpotential unmittelbar zugeordnet. Der Rückgang des Stromes von einer höheren auf eine tiefere Stationärlage verläuft im allgemeinen nicht gleichförmig, sondern führt intermediär über eine oft sehr ausgeprägte Kuppe oder Spitze, die sogar die Ausgangslage übersteigen kann. Offenbar verläuft der mit der Potentialsenkung verbundene Abbau der Passivierung am Anfang schneller als der ebenfalls an die Potentialsenkung geknüpfte Abbau der mit den Chlor-Ionen gegebenen zusätzlichen Aktivierung, die zusammen die Ströme der 2. Aktivierung wesentlich mitbestimmen. Dass die intermediäre Stromspitze nicht zur Entwicklung kommt, wenn die Rückschaltung vorgenommen wird, bevor die 2. Aktivierung den Stationärwert erreicht hat oder ihm nahe ist, lässt sich von dieser Auffassung aus verstehen, ebenso auch der starke Einfluss der Konzentrationen von Säure und Chlor-Ion auf die Ausbildung der Stromspitze.

2. *Anodische Abschaltkurven* (Anodenpotential-Zeit-Kurven anschliessend an die Abschaltung der Messzelle) aufgenommen an einer Nickel-Anode (in $0,2N H_2SO_4/0,2N NiSO_4/0,025N NiCl_2$) ausgehend von den stationären Zuständen der 2. Aktivierung bei 400 mV und bei 300 mV (letzterer aus dem ersten durch Rückschaltung erhalten), lassen aus der zeitlichen Ausdehnung der auftretenden Halteintervalle erkennen, dass die Passivierungskomponente im stationären Zustand bei 400 mV – trotz des höheren Stromes – stärker ausgebildet ist als in dem bei 300 mV, dass also mit steigendem Anodenpotential nicht bloss die 2. Aktivierung, ausgewiesen durch den Strom, zunimmt, sondern auch die Passivierung, die mit der ebenfalls steigenden Aktivierung durch die Chlor-Ionen zusammen den Strom bestimmt.

3. *Stromunterbrechungen* von wenigen Sekunden hatten beim Aufbau der 2. Aktivierung der Nickel-«P»-Anode (in verd. Säure/ $0,025N Cl^-$) bei 400 mV weder auf die Höhe des stationären Stromes, noch auf die zu seiner Erreichung nötigen Zeit einen merklichen Einfluss, obwohl die Passivierungskomponente während der Stromunterbrechung weitgehend abgebaut wird. Sie wird aber nach dem Wiedereinschalten sehr rasch regeneriert, wie die Strom-Zeit-Kurve erkennen lässt. Im Unterschied zur Passivierung sinkt die durch die Chlor-Ionen vermittelte Aktivierung während der Unterbrechung nur wenig unter den vor dieser erreichten Stand.

4. *Umpolungen des Stromes* von einigen Sekunden hatten beim Aufbau der 2. Aktivierung der Nickel-«P»-Anode (in verd. Säure/ $0,025N Cl^-$) bei 600 mV einen beschleunigenden Einfluss, ohne die Höhe des stationären Stromes zu ändern. Auch hier wird die Passivierungskomponente des Ausgangszustandes sehr weitgehend abgebaut, aber nach Rückkehr der ursprünglichen Stromrichtung rasch wieder aufgebaut. Die Aktivierungskomponente erfährt dagegen durch die Umpolung keinen erkennbaren Abbau.

5. Nach den *Strom-Zeit-Kurven* beurteilt, sind die Rückwirkungen der oben aufgeführten elektrischen Eingriffe auf die Anodenvorgänge im Gebiet der 2. Aktivierung des Nickels sehr komplex. Sie lassen sich oft verstehen durch die Annahme, dass primär potentialbestimmte Aktivierungs- und Passivierungsvorgänge bei der Ausbildung der «aktiven» Zustände der Anode beteiligt sind. Bei raschen, durch Potentialänderungen eingeleiteten Zustandsänderungen verschieben sich oft die genannten Vorgänge zeitlich gegeneinander und werden so einigermaßen beobachtbar. So ist den beschriebenen Versuchen zu entnehmen, dass im Gebiete der 2. Aktivierung bei raschen Potentialsteigerungen die Passivierung im Aufbau der Aktivierung voraus-eilt, dass sie aber bei Potentialsenkungen auch rascher abgebaut wird.

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