

Über die Passivität des Chroms

Von

Wolf J. Müller und Erich Noack

(Mit 16 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1927)

Seit der Entdeckung von Hittorf, daß metallisches Chrom je nach den äußeren Umständen sich elektromotorisch verschieden — aktiv oder passiv — verhält, sind eine Reihe von Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten des Chroms erschienen, welche die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären suchten.

Die experimentellen Resultate der Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß in den meisten Elektrolyten bei niedriger Stromdichte das Chrom zweiwertig in Lösung geht. Dreiwertiges Inlösunggehen bei verhältnismäßig niedriger Stromdichte fand Hittorf zufällig einmal an einem Stückchen Goldschmidtchrom, konnte aber die Erscheinung trotz vieler darauf verwandter Mühe nicht mehr reproduzieren. In neuester Zeit fand Grube, l. c., daß in *n*-Kochsalzlösung bei 80° C. das Chrom (Elektrolytchrom) sehr angenähert dreiwertig in Lösung geht. Bei hohen Stromdichten geht das Chrom in den meisten Elektrolyten sechswertig als Chromat in Lösung. Die Gebiete des zwei- und sechswertigen Inlösunggehens — die Fälle des dreiwertigen Inlösunggehens seien hier als besondere Fälle vorderhand ausgeschaltet — sind durch einen Potentialsprung von der Größenordnung von mehr als 1 Volt getrennt. Nach Grube (a. a. O., p. 72) vollzieht sich der Übergang von der ersten zur zweiten Stufe plötzlich, wenn eine gewisse Stromdichte erreicht ist, wobei die »kritische anodische Stromdichte«, bei der der Potentialsprung erfolgt, um so höher liegt, je größer die Konzentration der angewandten Säuren und je höher die Temperatur ist.

In allen bisherigen Arbeiten ist auf die Zeiterscheinung beim Übergang vom aktiven zum passiven Chrom keine Rücksicht genommen worden. Nachdem sich bei der Untersuchung des Eisens (a. a. O.) gezeigt hat, daß gerade die Berücksichtigung der Zeiterscheinungen wichtige Aufschlüsse auf diesem Gebiete zu geben imstande ist, haben wir die Passivierung des Chroms in norm. Schwefelsäure unter diesem Gesichtspunkte untersucht und geben nachstehend den Gang der Untersuchung und ihre Resultate wieder.

1. Versuchsmaterial und Versuchsanordnung.

Als Material diente, da uns Elektrolytchrom in einer Beschaffenheit, wie es für die Versuche notwendig war, nicht zur Verfügung stand, Goldschmidtchrom. Aus diesem wurden zirka 1 *cm* lange Zylinder von bestimmter, meistens 0·5 *cm*² betragender Stirn-

fläche herausgedreht, welche an einem Ende fest mit einem Kupferdraht verbunden und dann mittels Siegelack in den Schliff der »geschützten Elektrode«¹ eingekittet wurden. Als Elektrolyt diente norm. H_2SO_4 .

2. Versuchsanordnung.

Als Elektrolisierzelle diente ein geräumiges Becherglas, in welchem, auf einem Holzdeckel montiert, die Elektroden angebracht waren. Als Kathode diente eine Winkler'sche Platindrahtnetz-Elektrode, in deren Mitte die »geschützte Elektrode« als Anode

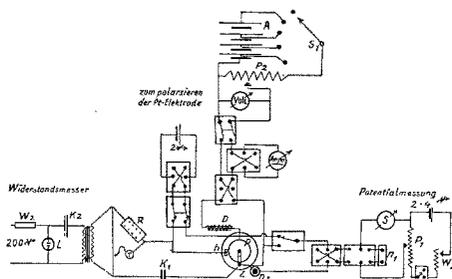


Fig. 1.

angebracht war. Außerdem tauchte in die Flüssigkeit eine Hilfselektrode aus platinierterm Platinblech von 1 cm^2 Fläche, welche bei Widerstandsmessung sowie zur Vorpolarisation der Kathode benutzt wurde. Die gesamte Anordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie gestattet das Anlegen beliebiger Potentiale an die Kombination in beliebiger Richtung unter gleichzeitiger Messung der Stromstärke mittels eines Siemens'schen 1-Ohm-Instrumentes mit Shunts oder eines Nadirmilliamperemeters mit verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen. Die Spannung wurde durch Kompensation der Spannung gegen eine norm. Schwefelsäure-Quecksilber-Sulfat-Elektrode unter Zwischenschaltung eines Hebergefäßes und einer anliegenden Kapillare mit einem Kompensationsapparat der Land- und Seekabelwerke gemessen. Als Null-Instrument diente ein Zeiger-Galvanometer der Land- und Seekabelwerke, mit zirka 5×10^{-7} Ampere Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit konnte durch Vorschaltung eines Widerstandes von 10 Stufen à 1000 Ohm weitgehend variiert werden.

Für die Widerstandsmessung war in die Hauptstromleitung eine größere Selbstinduktion von niedrigem Ohm'schen Widerstand eingebaut. Als solche dienen die hintereinandergeschalteten Wicklungen eines Transformators. Der Gleichstromwiderstand betrug zirka 1.5 Ohm , der Wechselstromwiderstand zirka 1000 Ohm . Die

¹ W. J. Müller, Z. f. Elektrochemie 30 (1924) p. 401.

Brückenordnung war an die Hilfselektrode und die zu untersuchende Anode angelegt. Als Wechselstromerzeuger diente die Kombination einer 220-Volt-Neonglimmlampe mit einem Drehkondensator und Blockkapazität. Zum Zweck der Vorpolarisation konnte mittels der Hilfselektrode an die Platinkathode eine beliebige Spannung angelegt werden. Sämtliche Einschalter und Umschalter waren ohne Quecksilber mit Hilfe der bekannten kleinen Druckschalter hergestellt.¹ Die Stromstärken sind nachstehend durchwegs in Milliampère, die Spannung nach Abzug von 0·685 von den gefundenen Werten (Förster) als ε_h angegeben.

3. Vorversuche.

Für die Versuche wurde die Elektrode durch Abschmirkeln gereinigt. Beim Einsetzen verhielt sich die Chromelektrode fast stets passiv und zeigte ein höheres, aber sehr variables Potential als $\varepsilon_h = 0$. In der zu manchen Versuchen verwendeten Chromosalzlösung tritt gewöhnlich nach kürzerer oder längerer Zeit Selbstaktivierung ein, welche dadurch kenntlich war, daß das Potential auf zirka $\varepsilon_h = -0\cdot34$ sich einstellte und die Elektrode sich unter Wasserstoffentwicklung auflöste. In saurer Chromosalzlösung sowie in Schwefelsäure konnte die Aktivierung durch einen kathodischen Stromstoß von nur 0·1 Ampere und von einigen Sekunden Dauer bewirkt werden.

Im Laufe einer Versuchsreihe bedeckte sich die Kathode mit einer grauen, immer dunkler werdenden Schicht, welche auf die Erscheinungen nur einen sehr geringen Einfluß hatte. Statt durch Abschmirkeln konnte die Elektrode auch durch anodische und darauf folgende kathodische Behandlung mit 8 Volt gereinigt werden, wodurch wieder eine vollkommen blanke Elektrode erzielt wurde.

Die ersten Versuche ergaben qualitativ, daß bis zu einer Stromstärke von zirka 5 Milliampere auf $0\cdot5\text{ cm}^2$ die aktivierte Elektrode zweiwertig unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff, der wahrscheinlich durch die Zersetzung des Chromosalzes in Chromisalz und Wasserstoff auftrat, unter verschwindend kleiner Polarisation vor sich ging. Wurde die Stromstärke über 5 Milliampere erhöht, so trat in allen Fällen ein sehr schnelles Fallen der Stromstärke, daß bei genügender Dauer mit Passivierung endete, ein. Ob die Elektrode nach Abstellung des Stromes noch aktiv oder passiv war, konnte ohne weiteres an den Potentialen ersehen werden, welche die Elektrode zeigte. War sie aktiv geblieben, so betrug das Potential zirka $\varepsilon_h = -0\cdot34$, war sie passiv geworden, zeigte es sich an den Potentialen, welche je nach der angelegten Spannung verschieden waren, mindestens aber $\varepsilon_h = \pm 0$ betrug, die passivierte Elektrode zeigte keine Wasserstoffentwicklung mehr.

¹ Die Quecksilber-Wippen und Stromwender, welche früher benutzt worden waren, wurden durch die oben angegebenen ersetzt, da eine Untersuchung der Luft über der Anordnung nach Stock einen beträchtlichen Quecksilbergehalt ergeben hat.

Für die theoretische Deutung ist diese Tatsache, nämlich, daß eine Chromanode sicher schon bei einem Potential $\varepsilon_h = \pm 0$ in den passiven Zustand übergeht, sehr bedeutungsvoll. Die Vorversuche gaben also ein Bild, welches mit den Feststellungen von Grube und anderen a. a. O. qualitativ übereinstimmt. Unterhalb einer gewissen Stromdichte bleibt das Chrom aktiv, oberhalb dieser Stromdichte wird es schnell passiv. Diese Grenzstromdichte kann man mit Grube als kritische Stromdichte bezeichnen.

Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß zur genauen Feststellung dieser kritischen Stromdichte eine genaue Einstellung der Platinkathode auf das Potential, das sie während der Elektrolyse zeigte, notwendig war. Schaltet man z. B. die Kombination ohne weiteres ein, so erhält man einen starken Stromstoß, welcher dadurch bewirkt wird, daß der an der Platinkathode vorhandene Sauerstoff depolarisierend wirkt und die Kombination aktives Chrom-Schwefelsäure-Platin, natürlich eine unkontrollierbare höhere Potentialdifferenz aufweist, die sich zunächst durch einen starken Stromstoß ausgleicht, bis nach Eintreten der Wasserstoffentwicklung am Platin die Verhältnisse konstant geworden sind. Dieser Stromstoß genügt unter Umständen schon zur Passivierung der Chromelektrode. Es wurde deshalb bei den Hauptversuchen so verfahren, daß die Platinkathode mit Hilfe der Hilfselektrode vor dem Versuch einige Zeit kathodisch mit derselben Stromstärke, die für den eigentlichen Versuch vorauszusehen war, vorpolarisiert wurde und die zeitlichen Änderungen der Polarisation am Platin dadurch möglichst ausgeschlossen wurden, daß man durch Umlegen einer Wippe die zu untersuchende Kombination mit geringstmöglichem Zeitverlust mit der vorpolarisierten Platinkathode schloß.

Hiedurch gelang es, die einzelnen aufeinanderfolgenden Versuchsreihen gut reproduzierbar zu gestalten. Jedoch waren von Tag zu Tag größere Unterschiede in der kritischen Stromstärke vorhanden, welche in der großen Temperaturempfindlichkeit der Erscheinung ihren Grund fanden. Die Elektrolysenzelle wurde deshalb in einen elektrisch regulierten Wasser-Thermostaten eingebaut, wodurch es gelang, die Erscheinung gut reproduzierbar zu gestalten.

Versuche bei der kritischen Stromstärke.

Die folgende Tabelle 1, bei 20° ausgeführt, ergibt ein Bild über die bei 20° beobachteten Rückgangskurven, welche in Fig. 2 dargestellt sind. Zu den Zahlentabellen ist folgendes zu bemerken: Da die Eigenspannung der Kette aktives Chrom—Schwefelsäure—Platin (Wasserstoff) zirka 0·34 Volt beträgt, war beim Kurzschließen dieser Kette die kritische Stromdichte schon überschritten. Das Potential wurde durch Gegenschalten der Spannung, welche jeweils in der ersten Reihe der Tabelle vermerkt ist, eingestellt. Wurde eine höhere als die in der Tabelle angegebene Gegenspannung

Elektrode	I	II	III	IV	V	V	III
Geg. Sp. Zeit	— 0·15 V. M. A.	— 0·13 V. M. A.	— 0·14 V. M. A.	— 0·15 V. M. A.	— 0·13 V. M. A.	— 0·13 V. M. A.	— 0·12 V. M. A.
0 [*]	4·7	—	—	5·3	—	—	6·0
2	4·7	5·2	5·4	5·3	5·6	5·5	6·0
4	4·7	1·5	1·7	5·3	5·6	5·2	5·0
6	4·7	0·7	0·8	5·4	5·5	2·0	5·8
8	4·7	0·5	0·5	5·4	5·0	1·0	3·0
10	4·7	0·35	0·4	5·4	1·6	0·6	1·3
12	4·6	0·28	—	5·4	0·9	0·4	0·7
14	4·6	—	—	5·4	0·5	0·3	0·5
16	4·6	—	—	5·4	0·4	—	0·38
18	4·5	—	—	5·3	0·3	—	—
20	4·1	—	—	5·2	0·27	—	—
22	0·8	—	—	5·2	—	—	—
24	0·5	—	—	2·5	—	—	—
26	0·4	—	—	1·0	—	—	—
28	0·3	—	—	0·6	—	—	—
30	0·28	—	—	0·4	—	—	—
32	0·22	—	—	0·3	—	—	—
I-Rückgang	sprungw.	—	—	gleichm.	—	gleichm.	—
Endzustand	Akt.	Pass.	Pass.	Akt.	Pass.	—	—
Elektrode	V.	VI.	VII.	Ältere Versuchsreihe ¹			
Geg. Sp. Zeit	— 0·12 V. M. A.	— 0·12 V. M. A.	— 0·13 V. M. A.	M. A.	M. A.	M. A.	M. A.
0 [*]	6·0	—	5·7	7·8	7·8	7·1	7·4
2	6·0	5·9	5·7	7·8	7·6	7·1	7·4
4	6·0	3·0	5·8	7·7	7·5	7·0	7·4
6	6·0	1·3	5·8	7·7	7·1	6·8	7·4
8	5·9	0·7	5·0	7·7	7·0	2·2	7·4
10	3·5	0·5	1·5	7·7	1·9	1·0	7·4
12	1·5	0·35	0·8	7·5	0·8	0·9	7·4
14	0·8	—	0·5	7·2	0·4	0·7	7·4
16	0·5	—	—	7·0	0·3	0·6	7·2
18	0·37	—	—	2·0	0·2	0·4	7·2
20	—	—	—	0·8	—	0·3	7·0
22	—	—	—	0·3	—	0·2	2·2
24	—	—	—	0·3	—	—	1·0
26	—	—	—	0·2	—	—	0·8
28	—	—	—	—	—	—	0·3
30	—	—	—	—	—	—	0·3
32	—	—	—	—	—	—	0·2
I-Rückgang	ruhig	ruhig	ruckw.	—	—	—	—
Endzustand	Pass.	—	Akt.	Pass.	Akt.	Akt.	Akt.

I. Frisch gespült, II. Über Nacht geruht, blank, III. Anschließend hellgrau, IV. Anschließend grau, V. Anschließend dunkelgrau, VI. Anschließend schwarzgrau, VII. Anode gereinigt.

¹ Eingetragen von der 14. Sek. Anfangswert 7·6 M. A.

angelegt, so bleibt die Elektrode auch bei längerer Dauer des Versuches aktiv. Die Versuchsreihe, welche mehrfach wiederholt wurde und einigermaßen gut reproduzierbar war, zeigte, daß die kritische Stromstärke bei einer blanken, frischen Elektrode etwas kleiner war, als bei einer schon gebrauchten. Trotz der großen Schwankungen der gefundenen Grenzstromstärke zwischen 4·5 bis 7·5 MA, war der Abfall, wie Darstellung in Fig. 2 zeigt, ziemlich gleichmäßig. Interessant ist, daß gerade bei einer blanken Elektrode der Stromstärkeabfall oft sprunghaft, manchmal ruckweise und an Pulsation erinnernd, eintrat. Bei wiederholt benutzten, dunkel gewordenen Elektroden fällt die Stromstärke ruhig und gut ablesbar ab. Der Verlauf des Abfalles ist in diesen Fällen im ganzen Verlauf ein logarithmischer, wenn man von den Stromstärkewerten die

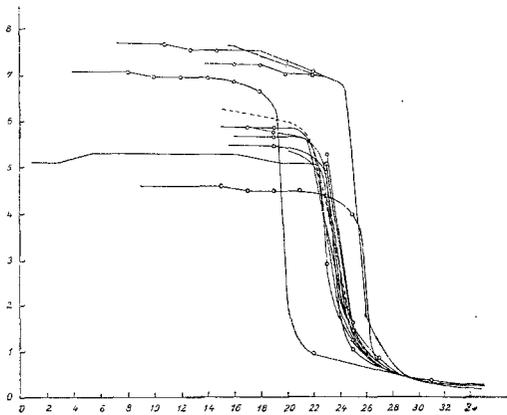


Fig. 2.

verbleibende Reststromstärke abzieht. Fig. 3 stellt die Abhängigkeit des Logarithmus der Stromstärken vermindert um die Reststromstärke mit der Zeit dar. Wie die Bemerkung über den Endzustand zeigte, führt dieser Stromabfall in der gegebenen Zeit nicht immer zur Passivierung. In einer Reihe von Fällen war die Elektrode nach dem Abstellen noch aktiv, was an dem Potential von ε_h zirka -0.34 und Wasserstoffentwicklung zu erkennen war. Bei eingetretener Passivierung der Elektrode, wies diese ein Potential von $\varepsilon_h = \pm 0$ auf, da ihr ja natürlich ein edleres Potential als das der entgegengeschalteten Platin-Wasserstoff-Elektrode nicht aufgedrückt werden konnte. Wurde der Strom während des Abfallens unterbrochen, so war die Elektrode jeweils noch aktiv. Hier ergab sich folgende, für die theoretische Betrachtung wichtige Tatsache:

1. Während des Stromabfalls ist die Elektrode im aktiven Zustand vorhanden;
2. die Passivierung tritt erst dann ein, wenn die Stromstärke schon auf sehr kleine Werte gesunken ist;

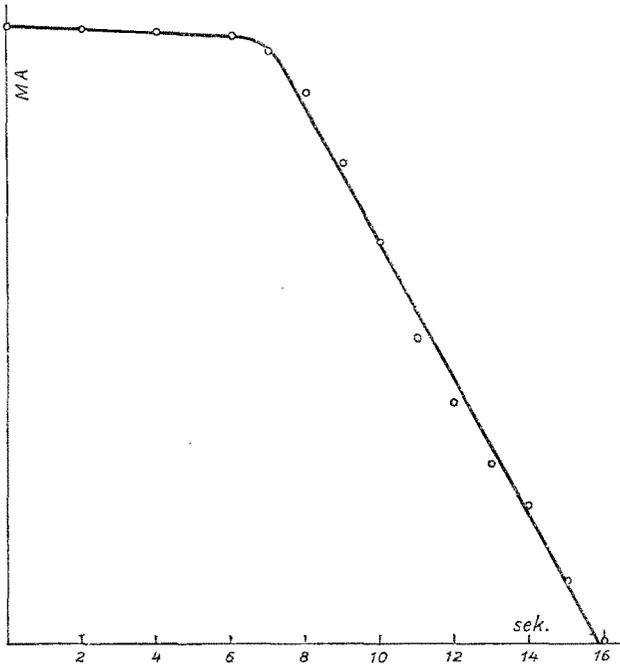


Fig. 3.

3. Das passiv gewordene Chrom zeigt als unangreifbare Elektrode das Wasserstoffpotential ϵ_h zirka ± 0 .

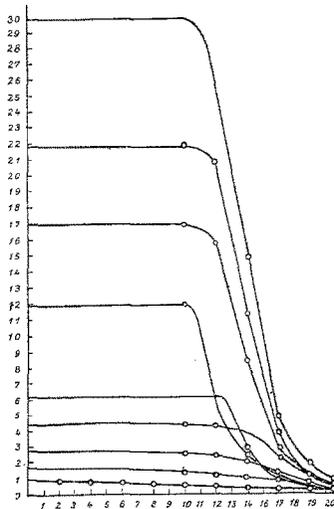


Fig. 4.

Auf diese Art wurden bei Temperaturen von 0 bis 40° Versuchsreihen angestellt und diese für jede Temperatur dadurch

gemittelt, daß bei jeder Temperatur die Kurven in ihrem abfallenden Teile aufeinander gelegt und gemittelt wurden. Das Gesamtbild des Verlaufes bei verschiedenen Temperaturen, zeigt Fig. 4. Von 0 bis

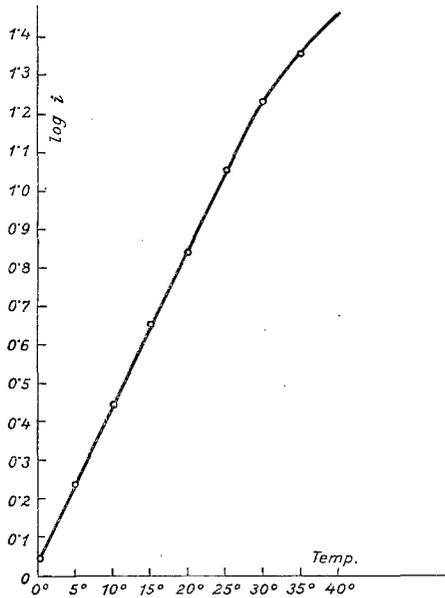


Fig. 5.

40° steigt die kritische Stromstärke von zirka 1 auf 30 Milliampere. Fig. 5 zeigt das Ansteigen der kritischen Stromstärke mit der Tem-

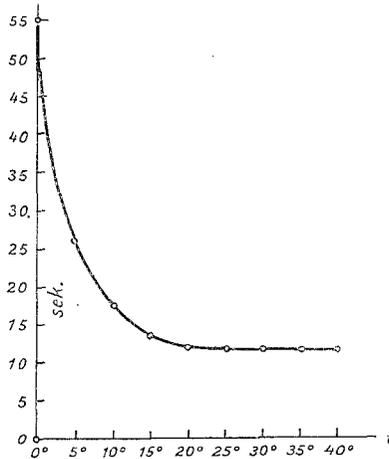


Fig. 6.

peratur in logarithmischer Auftragung. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß hier ein logarithmischer Zusammenhang vorhanden ist, d. h. der Logarithmus der kritischen Stromstärke ist der Temperatur proportional.

Erst bei 35° biegt die Kurve nach der Abszissenachse zu, so daß hier diese Proportionalität nicht mehr genau vorhanden ist.

Merkwürdig ist der zeitliche Verlauf der Erscheinung. Die Zeit des Abfalls beträgt nach der Fig. 4 bei 0° zirka 56 Sek. und fällt bis 20° auf den Wert von zirka 12 Sek. bei weiterer Steigerung der Temperatur ist die Abfalldauer von ihr unabhängig. (Fig. 6).

Drückt man die Stromstärke während des Abfalls zwischen 15 und 40° in Prozent der anfänglichen Stromstärke aus, so sieht man aus Fig. 7, daß die Werte sehr angenähert übereinstimmen.

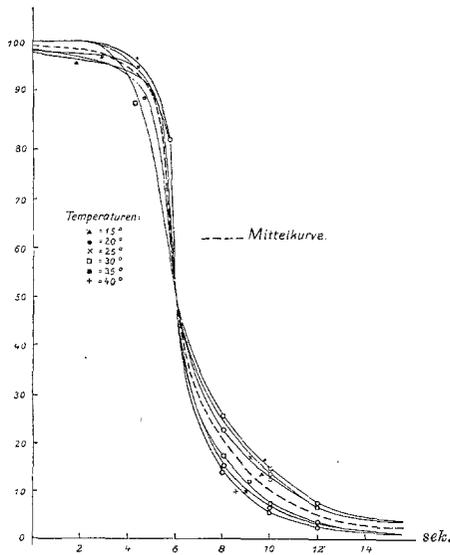


Fig. 7.

Mittelt man die Werte für die einzelnen Zeiten, so erhält man die in Fig. 7 stark gestrichelt gezeichnete Mittelkurve, welche man, da hier alle Zufälligkeiten durch die weitgehende Mittelung — jede einzelne Kurve stellt ja schon das Mittel von 5 bis 10 Beobachtungen dar — als dem idealen Verlauf des Prozesses entsprechend betrachten kann. Zieht man für diese Kurve den Wert der Reststromstärke mit zirka 2% von den einzelnen Werten ab, so zeigt sich auf Fig. 8, daß der Abfall des Logarithmus der Stromstärke mit der Zeit streng geradlinig erfolgt. Daß dies auch bei den einzelnen Temperaturen der Fall ist, zeigte schon Fig. 3, welche den Abfall der Stromstärke bei 20° logarithmisch aufgetragen zeigt.

Wie aus den obigen Auseinandersetzungen zu den einzelnen Kurven hervorgeht, treten in einzelnen Fällen, besonders bei blanken Elektroden Unregelmäßigkeiten auf, nämlich, daß der Abfall zunächst verzögert ist und dann sprunghaft eintritt. Ist die Elektrode von vorhergehenden Versuchen mit einer grauen Schicht, die aus Verunreinigungen des Goldschmidtchroms herrühren, bedeckt, so tritt der Abfall wesentlich regelmäßiger auf.

Wodurch wird in diesem Fall der Stromabfall bewirkt? Bei der Diskussion dieser Frage ist vor allem die Tatsache zu beachten, daß das Chrom während des ganzen Abfalls in aktivem Zustand vorhanden ist und erst nach vollendetem Abfall in den passiven Zustand übergeht. Dies weist zwingend darauf hin, daß der Grund des Abfalls nicht in einer irgendwie gearteten Veränderung des Metalls seinen Grund hat, sondern auf einem Vorgang beruht, der sich in der dem Metall anliegenden Lösungsschicht vollzieht und welcher nach Analogie mit den Beobachtungen, welche der eine von uns (a. a. O., p. 408) bei Versuchen mit Passivierung des Eisens machte, in der Bildung einer unlöslichen isolierenden Schicht, welche den Abfall bewirkte, besteht. Auch beim Eisen tritt vor der eigentlichen Passivierung ein Absinken der Stromstärke ein, welches einwandfrei

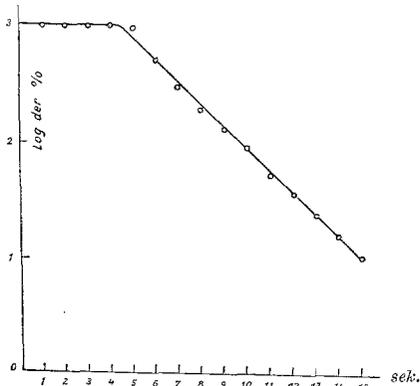


Fig. 8.

dadurch erklärt werden konnte, daß sich auf der Elektrode eine isolierende Eisensalzsäure niederschlägt, welche durch Verringerung der freien Oberfläche des Metalls den Widerstand erhöht und so scheinbar das Potential erhöht wird und zum Schluß zu höheren Stromdichten führt, welche passivierend wirken.

Beim Eisen ist die Gesamtdauer des Stromdurchganges, welcher zur Bildung der Schicht notwendig ist, der verwendeten Stromdichte antitativ, und zwar ungefähr umgekehrt proportional, während beim Chrom scheinbar eine solche Beziehung nicht vorhanden ist, das Chrom also oberhalb der kritischen Stromdichte außerordentlich schnell passiviert wird. Ferner beobachtet man beim Eisen mit Hilfe von Wechselstrom während des Stromabfalls eine Widerstandserhöhung, während dieses beim Chrom bisher nicht gefunden werden konnte.¹

¹ Die Versuche wurden allerdings in einem Gebäude, das durch nahestehende Maschinen dauernd stark erschüttert wurde, vorgenommen. Schon bei den ersten Versuchen am Eisen hatte der eine von uns beobachtet, daß Erschütterungen, z. B. das Gehen eines Aufzuges während des Versuches, den beobachteten Widerstand herabsetzt. In dem später benutzten Raum konnten auch früher gefundene sehr hohe Widerstandswerte beim Eisen (zirka 1000 bis 3000 Ohm) nicht mehr reproduziert

Es sind also Unterschiede zwischen den Erscheinungen, die wir beim Chrom beobachtet, und den beim Eisen beobachteten vorhanden, und es ist zunächst die Frage zu behandeln, worauf dieser Unterschied beruhen kann, und wie sich die Schichtbildung am Chrom erklären läßt. Der Unterschied wird sofort klar, wenn man an der Hand der chemischen Eigenschaften der in Frage kommenden Salze die Bildungsmöglichkeit einer solchen Schicht bei beiden Metallen betrachtet.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse beim Eisen. Auch bei höherer Säurekonzentration geht das Eisen anodisch ohne jede Wasserstoffentwicklung in Lösung. Gleichzeitig bildet sich eine hohe Konzentration an Ferrosulfat und entsprechend dem Wanderungsverhältnis der Ionen, eine sehr geringe Wasserstoffionen-Konzentration in der der Anode anliegenden Lösungsschicht aus. Wird nun die Grenzlöslichkeit von Ferrosulfat, oder was bei der geringen Wasserstoff-Ionen-Konzentration wahrscheinlich ist, eines basischen Ferrosulfats überschritten, so beginnt die Ausscheidung und bedeckt die Elektrode vom Rande her.¹

In ganz anderer Weise geht der Vorgang an der Chromanode vor sich. Wie schon oben erwähnt, entwickelt sich während der anodischen Beladung dauernd Wasserstoff an der Anode, so lange sie aktiv in Lösung geht. Da das elektrochemische Äquivalent nach den übereinstimmenden Angaben aller Forscher, die es bestimmt haben, sehr angenähert 2 beträgt, ist diese Wasserstoffentwicklung so zu erklären, daß das beim Inlösengehen der Elektrode in großer Konzentration entstandene Chromosalz sich teilweise in Chromisalz und Wasserstoff zersetzt, was schon nach der Lage der Potentiale erfolgen sollte.² Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Zerfall an der Oberfläche des metallischen Chroms durch katalytische Beeinflussung durch die Metalloberfläche rascher vor sich geht. Hiedurch treten zwei Wirkungen auf. Einmal wird die der Metalloberfläche zunächst liegende Schicht durch die entstehenden Wasserstoffbläschen dauernd gerührt, was natürlich einen gewissen störenden

werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß man bei absolut ruhiger Aufstellung auch beim Chrom eine Erhöhung der Widerstandswerte wird festhalten können. Es ist aber natürlich möglich, daß die Schicht sich so dünn ausbildet, daß sie einen Kondensator von großer Kapazität darstellt, welcher dann bei Messungen mit Wechselstrom überhaupt nicht als Ohm'scher Widerstand in Erscheinung tritt. Außerdem kann die Schicht ja nur während der kurzen Zeit von zirka 14 Sekunden vorhanden sein, so daß es schwierig sein wird, sie durch Widerstandsmessung festzustellen.

¹ Beim Eisen läßt sich die Bildung dieser Schicht bei schwacher Beleuchtung der Elektrode mit dem bloßen Auge oder einem schwach vergrößernden Mikroskop gut beobachten; sie setzt mit Abfallen der Stromstärke vom Rande her ein; es lauten Schlieren über die Fläche und dann kriecht, nur bei günstiger Beleuchtung und großer Aufmerksamkeit sichtbar, vom Rande her die Deckschicht vor. Sie ist weiß, manchmal erscheint sie leicht bräunlich. Am besten beobachtet man sie an Stellen, welche etwas rauh sind und infolge fast seitlicher Beobachtung dunkel erscheinen. Die Schicht verschwindet bei ungeschützter Elektrode wieder, gleichzeitig läuft eine dicke Schliere über die Elektrode, welche dann quecksilberglänzend ist.

² Vgl. Assen Asmanow, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 160 (1927) 209

Einfluß auf die Einstellung der Erscheinungen haben muß. Hierfür spricht, daß die starke Beeinflussung der Zeiterscheinungen durch Bedeckung der Elektrode mit dem Hütchen nicht oder nur in sehr geringem Maße vorhanden ist. Die zeitlichen Erscheinungen sind an der nicht bedeckten und sogar an einer hängenden Elektrode annähernd die gleichen wie an der bedeckten.

Durch die Zersetzung des Chromosalzes entsteht aber in der der Elektrode anliegenden Schicht Chromisalz, welches erheblich weniger basisch als das Chromosalz ist. Würde diese Zersetzung nicht eintreten, so wären Erscheinungen der gleichen Art, wie sie beim Eisen beobachtet wurden, zu erwarten, da sich das Chromosalz chemisch ungefähr wie Ferrosalz verhalten muß. Durch das Auftreten des viel leichter hydrolysierbaren Chromisalzes ist aber die Möglichkeit des Auftretens von einer Schicht aus basischem Chromisalz oder gar Chromihydroxyd gegeben. Zieht man die Ähnlichkeit der Chromisalze mit den Aluminiumsalzen zur Erklärung heran, so sieht man folgendes: Das anodische Verhalten des Aluminiums wird dadurch beherrscht, daß in der der Anode anliegenden Schicht auch in sauren Elektrolyten außerordentlich schnell Hydrolyse eintritt und Aluminiumhydroxyd sich abscheidet, welches als Sperrschicht wirkt. In ganz analoger Weise wird sich aus der der Anode anliegenden chromisalzhaltigen Schicht basisches Chromisalz, beziehungsweise Chromihydroxyd bilden, das sich als Deckschicht auf die Anode auflegt und dadurch den Stromrückgang bewirkt. Der Unterschied zwischen Aluminium und Chrom besteht nun darin, daß beim Aluminium die Deckschicht bis zu den höchsten Stromdichten bestehen bleibt, wodurch das Aluminium eine Sperr-elektrode bildet, während beim Chrom Passivierung des Metalls eintritt, wodurch die Nachlieferung des zur Schichtergänzung notwendigen Salzes wegfällt, die Schicht sich dann in der hinzu-diffundierenden Säure auflöst und das Metall blank zurückbleibt.

Das Aluminium stellt also den typischen Fall von Deckschicht-passivierung im Sinne Foersterns dar. Das Metall selbst wird nicht passiv. Löst sich an einer Stelle durch Diffusion die Schicht auf, so geht an dieser Stelle das Aluminium sofort wieder dreiwertig in Lösung, so daß durch Hydrolyse der neu in Lösung gegangenen Aluminiummengen die Deckschicht sich sofort wieder ergänzen kann. Die Vorstellung, die wir uns nach diesem von der Passivierung des Chroms in saurer Lösung bilden müssen, ist also folgende: Die Chromanode geht primär als Chromosalz in Lösung. Aus der der Anode anliegenden Lösungsschicht werden gleichzeitig die Wasserstoffionen durch Wanderung weitgehend entfernt, so daß in ihr nur eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration herrscht. Gleichzeitig wird diese Schicht durch den durch Zerfall des Chromosalzes sich bildenden Wasserstoff stark gerührt und die Konzentration am Chromisalz steigt. Wird eine gewisse Grenzkonzentration an Chromisalz in der anliegenden Lösungsschicht überschritten, so scheidet sich Chromihydroxyd ab und deckt die Elektrode ab.

Diese Vorstellung klärt auch die auf p. 6 geschilderten Beobachtungen über die Verschiedenheiten des Abfalls auf. Zunächst ist klar, daß individuelle Verschiedenheiten in den einzelnen Beobachtungsreihen vorhanden sein müssen. Es handelt sich ja um die Ausscheidung eines festen Stoffes aus einer Lösung, welche natürlich nicht immer in genau gleicher Weise erfolgt. Es kann z. B. die Übersättigung, bei der die Ausscheidung beginnt, sehr verschieden sein. Ist diese Übersättigung groß, so wird der Beginn der Ausscheidung zunächst verzögert sein, im Momente des Einsetzens aber wird diese mit großer Geschwindigkeit eintreten, wodurch der Abfall nur anfangs sehr schnell erfolgt. Dieses Verhalten wurde meist an gut gereinigten Elektroden beobachtet, wo keine natürlichen Keime, die den Beginn der Ausscheidung begünstigen, vorhanden waren. Der Unterschied zeigte sich in den Oszillogrammen (Fig. 11 und 12), von welchen das erste eine ein übersättigtes Abfallen, das zweite das normale logarithmische Abfallen zeigte. War die Elektrode mit einer grauen Schicht, welche aus den anodisch nicht löslichen Verunreinigungen des Goldschmidtchroms bestand, bedeckt, so ging die Ausscheidung in regelmäßigem logarithmischem Abfall vor sich. Diese Bedeckung wirkte offenbar als Keim für die regelmäßige Abscheidung des Chromhydroxydes.

II. Stromspannungskurven des Chroms.

Die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Tatsachen über die zeitlichen Erscheinungen beweisen, daß die Vorstellung, daß die anodischen Stromdichte-Potentialkurven aus zwei durch einen plötzlichen Potentialsprung von mehr als 1 Volt getrennten Ästen bestehen, nicht vollständig den Tatsachen entsprechen kann. Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich zwischen dem Vorgang des aktiven Inlösengehens des Chroms und dem Vorgang des passiven Verhaltens der Elektrode ein vermittelnder Vorgang, der sich noch am aktiven Chrom vollzieht und mit allergrößter Wahrscheinlichkeit in der Bildung einer isolierenden Schicht aus Chromhydroxyd besteht, einschleibt. Allerdings wird dieser Vorgang oberhalb der vorläufig so genannten »kritischen Stromstärke« so schnell vor sich gehen, daß er mit den üblichen Hilfsmitteln beachtet, nicht mehr in Erscheinung tritt und so der Eindruck einer plötzlichen Änderung entsteht. Um derartige Vorgänge beobachten zu können, muß man die Stromzeitkurve mit Hilfe eines momentan sich einstellenden Instrumentes aufnehmen, als welches wir einen Oszillographen benutzt haben. Da der uns zur Verfügung stehende Siemens'sche Oszillograph, zu welchem Schleifen mit einer Empfindlichkeit von 1 bis 500 Milliampere vorhanden waren, zur Aufnahme sehr schneller Vorgänge bestimmt war, mußte für unsere Zwecke nur die Umlaufgeschwindigkeit der Trommel stark herabgesetzt werden. Dies geschah durch Einbau einer Übersetzung und Herabsetzen der Motorgeschwindigkeit durch einen Widerstand.

Die eingebaute elastische Kupplung zwischen Motorwelle und Filmtrommel bewegte bei kleiner Umdrehungszahl den Filmstreifen nicht gleichmäßig genug, sie wurde deshalb durch eine feste ersetzt.

Zur Herstellung der Zeitmarken wurde ein Metronomunterbrecher benutzt, dessen Stromstöße mit einer zweiten Oszillographen-

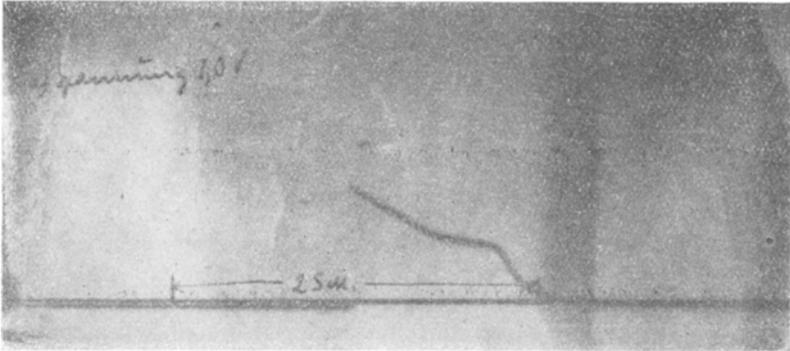


Fig. 9.

schleife aufgezeichnet wurden. Zur Auswertung der Stromstärke wurde zunächst ein Strich mittels eines Hilfsstromkreises in Höhe einer in der Nähe der benutzten Anfangsstromstärke liegenden Stromstärke erzeugt. Die Versuche wurden alle in norm. Schwefelsäure

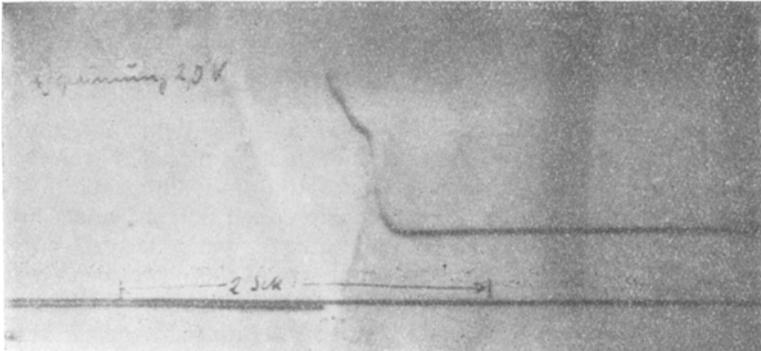


Fig. 10.

bei 40° durchgeführt. Fig. 9 und 10 zeigen den Verlauf bei höher angelegten Spannungen und Stromdichten, wobei der Endpunkt der Kurve 9 noch im Reststromgebiet, der Endpunkt der Kurve 10 schon im Gebiet des sechswertigen Inlösungsgehens des Chrms liegt. Die Originalkurve bei der kritischen Stromdichte waren zur Reproduktion zu schwach. In Fig. 11 bis 14 sind die Kurven ausgewertet wiedergegeben.

Schon ein Blick auf diesen Kurven zeigt, daß die bei hohen Stromdichten erhaltenen prinzipiell denselben Verlauf haben, wie die Kurven im Gebiet der »Grenzstromstärke.« Die Anfangsstromstärke ist sehr hoch und fällt auf einer anscheinend logarithmischen Kurve bis zu der Konzentration ab, wo die Bedeckung einsetzt. Von hier ab tritt ein schnelles, aber ebenfalls logarithmisches

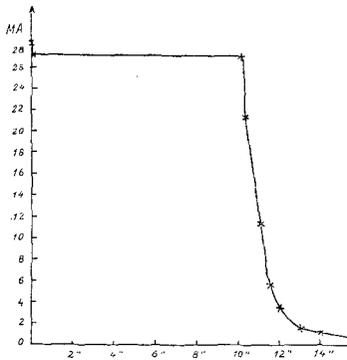


Fig. 11.

Absinken bis zur endgültigen Stromstärke am passiven Metall ein. Die außerordentlich kurze Zeitdauer der ganzen Erscheinung bei der Anfangsstromstärke von 176 Milliampere, im ganzen nur 0.3 Sek., macht es begreiflich, daß man ohne dieses Hilfsmittel die

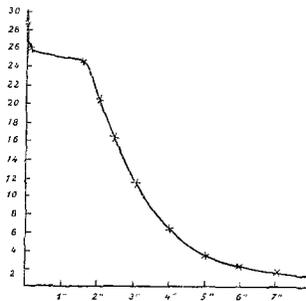


Fig. 12.

Erscheinung überhaupt nicht bemerken konnte, sondern an ein momentanes Absinken der Stromstärke glaubte. Leider war es technisch unmöglich, mit dem Oszillographen gleichzeitig eine Spannungszeitkurve aufzunehmen. Es lassen sich aber die Anfangswerte der Elektrodenspannung aus den Versuchsdaten leicht berechnen; nach dem Ohm'schen Gesetz besteht die Beziehung $e + \varepsilon = iw$, wo e die an die Zelle angelegte Spannung, ε die Eigen-

spannung der Zelle, i die Stromstärke und w den Widerstand des gesamten Stromkreises bedeutet. Da der letztere bei den beiden Versuchen nur verschwindend wenig verschieden sein kann, läßt er sich aus den beiden Versuchen berechnen und ergibt dann mit

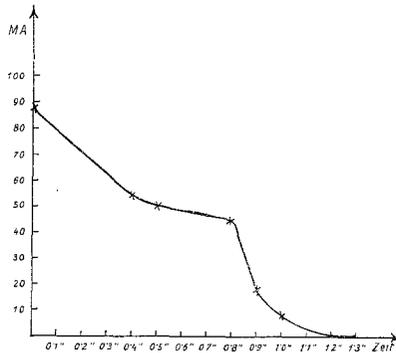


Fig. 13.

seinem Zahlenwert angesetzt, Werte für ε , welche sich zu -0.32 Volt in beiden Fällen berechnen. Diese Werte stellen direkt das ε_h der Chromelektrode dar, da sie ja gegen eine Wasserstoff entwickelnde

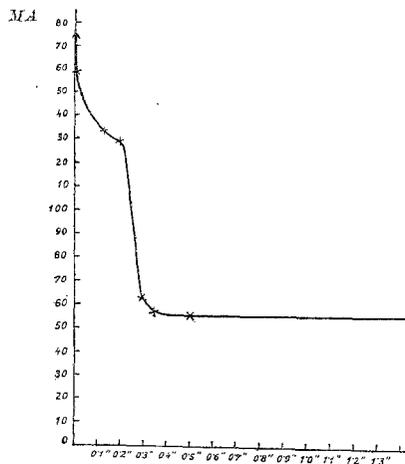


Fig. 14.

Platinelektrode in norm. Schwefelsäure gemessen sind, welche, da sie ja sehr groß ist, auch bei dieser Stromstärke sehr angenähert das Normal-Wasserstoffpotential von zirka -0.685 gegen die sonst benutzte Quecksilber-Quecksilbersulfat norm. Schwefelsäure zeigte.

Die folgende Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der ermittelten Spannungs- und Stromwerte. In der ersten Kolonne steht

die am aktiven Chrom ermittelte Stromstärke, in der zweiten das dazu ermittelte Potential ε_h , die dritte Kolonne enthält die im passivierten Zustand ermittelte Stromstärke, welche bis auf den letzten Wert praktisch gleich Null war. Die nächste Kolonne das dazu ermittelte passive Potential ε_h und die letzte Kolonne für die Fälle wo Passivierung eintrat, die Zeitdauer der Passivierung.

Tabelle 2.

Passivierung von Chrom, 0.5 cm^2 Oberfläche in norm. H_2SO_4 .

i aktiv (Milliampere)	ε_h aktiv.	i passiv	ε_h passiv	Zeit (Sekunden)
6.0	— 0.33	—	—	—
1.5	— 0.33	—	—	—
2.0	— 0.33	—	—	—
3.0	— 0.33	—	—	—
4.0	— 0.33	—	—	—
5.0	— 0.32	—	—	—
6.0	— 0.32	—	—	—
30.8	— 0.32	0	+ 0.00	12
100.00	— 0.32	0	+ 1.0	1.2
176.00	— 0.32	56	+ 1.27	0.35

Die Werte unterhalb der kritischen Stromdichte betragen, wie Tab. 2 zeigt, etwa 0.3 Volt. Da das ε_h des Chroms durch die Temperatur nur unwesentlich beeinflusst wird, können wir diese Werte mit dem Oszillographenwert zusammen zur Konstruktion der Stromspannungskurve verwenden.

Wie der eine von uns in seiner Arbeit über die Stromdichte-Potentialkurven passivierbarer Metalle¹ am Beispiel des Eisens gezeigt hat, muß man bei der Aufstellung von Stromspannungskurven die Tatsache berücksichtigen, daß ein passivierbares Metall bei einer bestimmten an die Zelle angelegte Spannung zwei Potentialwerte zeigt, von welcher der eine dem aktiven, der andere dem passiven Zustand entspricht, welche durch einen zeitlich verlaufenden Vorgang — den der Bedeckung — von einander abgetrennt sind. Fig. 15 zeigt eine solche Kurve für Eisen, welche den Zahlen der Tabelle (p. a. a. O.) entnommen ist. In Fig. 16 sind die Werte für das Chrom in analoger Weise aufgetragen. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß die Stromdichte-Spannungskurve für Chrom genau dasselbe Bild zeigt, wie die für Eisen. In beiden Fällen haben wir bis zu sehr hohen Stromdichten beim Chrom bis zu

¹ W. J. Müller, Wiener Monatshefte 48 (1927), 61.

0·35 Ampere auf den Quadratcentimeter ein ohne wesentliche Polarisationserscheinung verlaufendes Inlösengehen der aktiven Modifikation. In beiden Fällen fallen bei niedriger Stromdichte die Stromstärkewerte auf ein passives Reststrompotential. Der größte Unterschied liegt in den notwendigen Zeiten, welche an den gestrichelten Verbindungslinien angeschrieben sind. Während beim Eisen die Zeit bis zum Abfall bei der niedrigsten passivierenden

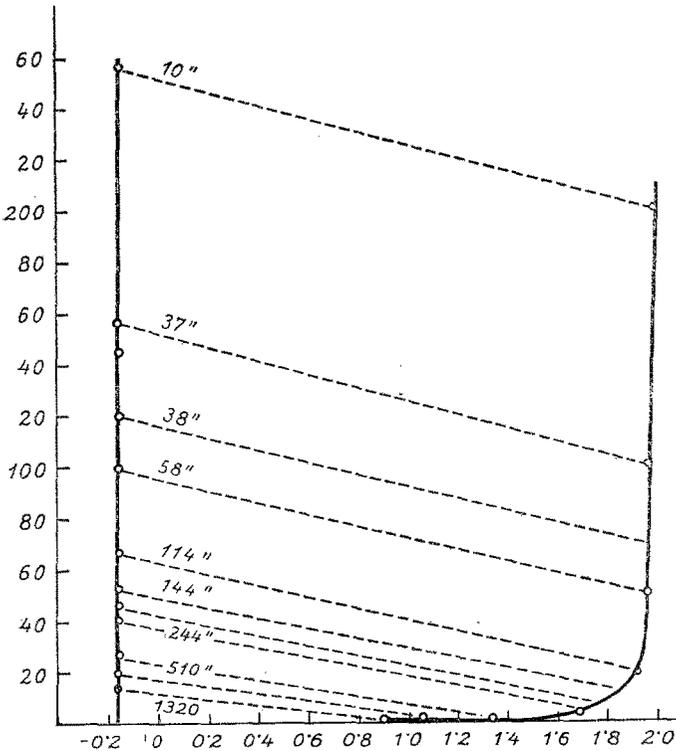


Fig. 15.

Stromdichte, welche also der bisher sogenannten »kritischen Stromstärke« beim Chrom entspricht, etwa 850 Sek. dauert, dauert sie bei dieser Stromdichte beim Chrom nur zirka 16 Sek. Bei der Stromdichte von ungefähr 350 Milliampere dauert die Passivierung beim Eisen etwa 9 Sek. beim Chrom nur 0·3 Sek. Während die niedrigste Spannung, bei welcher Eisen wirklich passiv bleibt, ungefähr $\epsilon_h + 0\cdot6$ Volt beträgt, ist das Chrom schon bei einem Potential von $\epsilon_h \pm 0$ in den passivierenden Zustand überzuführen.

Diese Tatsachen zeigen zwingend, daß zwischen dem Passivierungsverlauf des Eisens und dem des Chroms prinzipielle Unterschiede nicht existieren, so daß die Überlegungen, welche a. a. O. für Eisen angestellt wurden, für das Chrom in vollständig analoger Weise gelten müssen.

In seiner Arbeit a. a. O., p. 78 zog Herr Grube¹ aus seinen Versuchen über die Passivierung des Chroms den Schluß: Es erscheint nicht plausibel in einer solchen Lösung die Bildung einer Salzkruste auf der Anode anzunehmen, vielmehr kommt wohl hier nur eine begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit des Anodenvorganges in Betracht.«

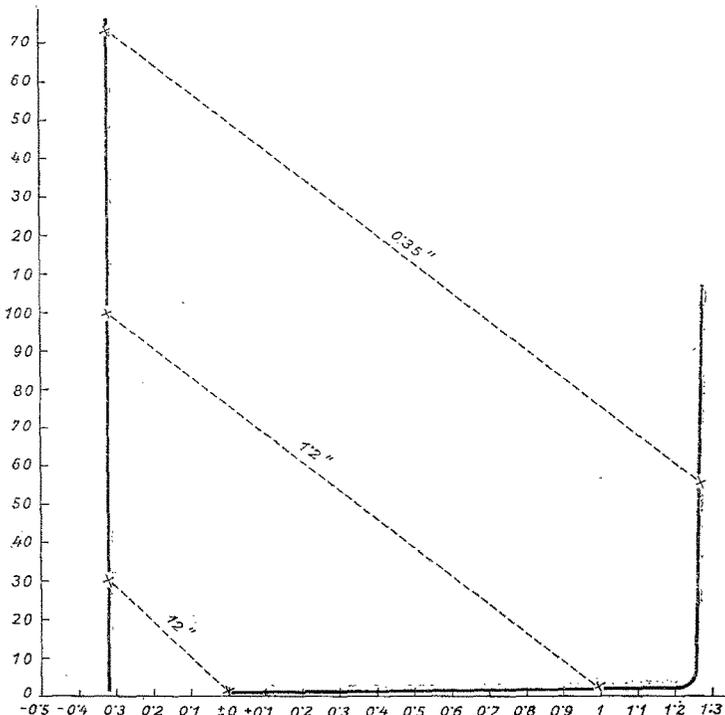


Fig. 16.

Wir glauben nicht, daß dieser Schluß sich gegenüber dem hier beigebrachten Tatsachenmaterial halten läßt. Die Tatsache, daß

¹ An derselben Stelle wendet Herr Grube gegen die Überlegungen des einen von uns a. a. O. ein, daß auch das Kupfer in Sulfatlösungen Passivität zeigen müßte. Versuche mit einer geschützten Kupferelektrode, auf welche wir in Kürze ausführlicher zurückkommen, haben gezeigt, daß bei Kupfer in norm. Schwefelsäure ein Stromstärkeabfall bei anodischer Beladung in genau derselben Weise wie beim Eisen eintritt. Es scheint aber, daß im Falle des Kupfers auch die bedeckte Elektrode bei scheinbar höherem Potential zweiwertig in Lösung geht und somit eine Analogie für eine reine Bedeckung der Passivität darstellt, wie sie Rothmund und sein Mitarbeiter beim Zinn und auch bei Nickel in chloridhaltigen Lösungen beobachtet hat. Es ist wichtig zu beachten, daß die Bedeckung nicht notwendig zur eigentlichen Passivierung (chemische Passivierung im Sinne Foerster's) führen muß. Dies hängt in erster Linie davon ab, ob die durch die Bedeckung bewirkte Erhöhung der Stromdichte bis zu der zur Passivierung am Metall notwendigen Stromdichte führt, welche bei verschiedenen Metallen sehr verschieden sein kann und muß.

das Chrom bis zur Stromdichte von 0·35 Ampère pro Quadratcentimeter aktiv ohne wesentliche Polarisierung in Lösung geht, zeigt, daß von irgend einer Verlangsamung des Anodenvorganges nicht die Rede sein kann. Die Analogie der Abfallkurven mit denen des Eisens beweist zwingend, daß der Vorgang der Passivierung einer aktiven Chromelektrode folgender ist:

Das Chrom geht aktiv zweiwertig in Lösung, in der der Anode anliegenden Schicht zerfällt das Chromosalz in Chromisalz und Wasserstoff. Das Chromisalz hydrolysiert in der durch die Überführung von Wasserstoffionen weitgehend verarmten Lösung zu Chromhydroxyd, welches auf der Elektrode sich abscheidet und eine isolierende Schicht bildet. Durch die Ausbreitung der Schicht über die Oberfläche steigt die effektive Stromdichte und bewirkt nach Erreichung eines kritischen Wertes die Umwandlung des aktiven Chroms in das passive, welches je nach der Höhe des angelegten Potentials zwischen $\epsilon_h = 0$ und ϵ_h zirka 1·25 Volt, eine unangreifbare Elektrode bildet und bei zirka $\epsilon_h = 1·25$ sechswertig in Lösung geht.

Das Verhalten des Chroms bestätigt den von dem einen von uns a. a. O., p. 401) ausgesprochenen Grundsatz »Jeder elektromotorischen Betätigung eines Metalls entspricht ein ganz bestimmter Zustand der an der Reaktion beteiligten Oberflächenschicht des Metalls.« A. a. O., p. 404, hat dieser über das Verhalten des Chroms geschrieben:

»Endlich kann der Fall eintreten, und das scheint beim Chrom der Fall zu sein, daß zwar einer der beiden Zustände der stabile ist, daß aber der andere Zustand, wenn einmal hergestellt, kürzere oder längere Zeit beständig ist. Durch die Annahme, daß anodische Beladung durch Elektronenverdünnung passivierend wirkt und daß die beiden Zustände des Metalles, einmal hergestellt, eine relative große Beständigkeit zeigen, lassen sich die am Chrom beobachteten Tatsachen restlos erklären.

Wir glauben feststellen zu können, daß das im vorstehenden geschilderte Verhalten des Chroms, durch diese Annahme seine vollständige Erklärung findet, das Verhalten ist in völliger Analogie mit dem des Eisens, wo auch durch primäre Bedeckung des aktiven Metalls mit einer Deckschicht die Vorbedingung für die bei sehr hohen Stromdichten eintretenden Passivierung beschaffen wird und die Deckschicht nach vollendeter Passivierung wieder verschwindet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine zur Untersuchung von Passivitätserscheinungen geeignete Versuchsanordnung beschrieben.

2. An Anoden von Goldschmidtchrom wurde folgendes beobachtet:

a) Die Cr-Anode wird schon bei $\epsilon_h = \pm 0$ passiv.

- b) Es gibt für jede Cr-Anode eine kritische Stromstärke i_k , oberhalb welcher Passivierung der Cr-Anode eintritt.
- c) i_k ist stark abhängig von der Temperatur, und zwar ist $\log i_k$ zwischen 0 und 35° der Temperatur proportional.
- d) Wird i_k überschritten, so findet ein Absinken von i statt.
- e) Auf die Dauer dieses i -Rückganges hat zwischen 15° und 45° die Temperatur keinen Einfluß.
- f) Während des i -Abfalles ist $\log i$ sehr angenähert umgekehrt proportional der Zeit seit Beginn des Anfalles.
- g) Der i -Rückgang erfolgt unter gewissen Umständen in mehreren Stufen.
- h) Während des i -Abfalles ist die Elektrode noch aktiv.
- i) Die bei i_k passiv gewordene Elektrode zeigt als unangreifbare Elektrode das Potential $\epsilon_n = \pm 0$.
- k) Oszillographenaufnahmen bestätigen und erweitern diese Beobachtungen und ermöglichen die Aufstellung einer Stromstärke-Spannungskurve.

3. Auf Grund dieser Beobachtungen wird eine Darstellung der zur Passivierung führenden Vorgänge gegeben. Ein Vergleich mit dem Verhalten des Eisens zeigt eine starke Analogie und bestätigt in jeder Hinsicht die W. J. Müller'sche Theorie der Passivitätserscheinungen.

Wien, Institut für Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule und

Leverkusen, anorganisches Laboratorium der J. G. Farbenindustrie A. G.

Literatur: bis 1922 bei Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, 4. Auflage, Leipzig 1923, p. 425.

C. G. Schmidt und Mitarbeiter, Z. f. physik. Ch. 106 (1923), p. 105.

E. Liebreich und W. Wiederholt, Z. f. Elektrochemie 30 (1924), p. 263.

G. Grube und R. Heidinger, Z. f. Elektrochemie 32 (1926), p. 70.