

Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels

Von

Wolf Johannes Müller

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1927)

Trotz vielfacher Bemühungen¹ ist es bis jetzt nicht gelungen, ein eindeutiges Bild vom anodischen Verhalten und der Passivität des Nickels zu erhalten. Alle Autoren betonen die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit der Erscheinungen. Bei genauer Einhaltung gleicher Zeitintervalle fallen zwar die Stromspannungskurven gut reproduzierbar aus, jede Änderung darin ergibt jedoch ein verschiedenes Bild.

Für Eisen und Chrom ist es mir gelungen,² das Verhalten als Anode und damit die Natur der Passivierung experimentell restlos aufzuklären. Schon im Jahre 1909³ habe ich die Beobachtungen bei der Untersuchung von Thallium und Eisen als Anode so erklärt, daß beim anodischen Inlösengehen des aktiven Metalles die Elektrode sich mit einer Salzschrift überzieht und hierdurch die effektive Stromdichte bis zu einem kritischen Wert ansteigt, der die Umwandlung des aktiven Metalls in das passive bewirkt. Den schlüssigen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung konnte ich (a. a. O.) 1924 auf Grund folgender Überlegungen geben: Geht ein Metall, z. B. Eisen, mit einer Stromstärke i in Lösung, so wird in der Zeiteinheit nach dem Faraday'schen Gesetz eine i entsprechende Menge Metallionen in Lösung geschickt, welche dicht an der Elektrode eine Schicht gesättigter Lösung bilden. Arbeitet man in saurer Lösung, so ergibt sich aus der Tatsache, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffions ungefähr fünfmal so groß ist als die irgendeines Anions und infolge Komplexbildung die Überföhrungszahl des Metallions etwa ein Viertel bis ein Fünftel des vorhandenen Anions beträgt, daß das Metallion aus der an der Elektrode anliegenden Schicht nur zum verschwindenden Teil abwandern kann, d. h. in dieser Schicht wird sich nach einiger Zeit,

¹ Vgl. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. IV, 1923, p. 420 ff. (Literatur bis 1922).

² Vgl. W. J. Müller, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens Z. f. phys. Chem., Bd. 30, 1924, p. 401 ff.; W. J. Müller und E. Noack, Diese Zeitschr., 48, 1927, p. 293 ff.

³ Vgl. Müller, Z. f. Elektrochemie, 15 (1909), p. 696.

welche in erster Linie von der angewandten Stromstärke abhängt, die Sättigungskonzentration für das betreffende Metallsalz einstellen. Ob es sich um ein Oxyd, basisches Salz oder neutrales Salz, das sich abscheidet, handelt, hängt von der Wasserstoffionenkonzentration in dieser Schicht, die entsprechend dem oben geschilderten Wanderungsverhältnisse sehr klein ist, sowie von den hydrolytischen Eigenschaften des in Lösung gehenden Metallions ab und interessiert im Hinblick auf diese Betrachtungen erst in zweiter Linie. In der Zeiteinheit wird aus der Schicht durch Überführung, Diffusion und Konvektionerscheinungen eine gewisse Menge Eisenionen entfernt. Nennen wir die dieser Menge entsprechende Stromstärke i_0 , so wird pro Zeiteinheit eine der Stromstärke $i - i_0$ entsprechende Menge Metallionen sich in der anliegenden Lösung nicht anreichern, bis die Sättigungskonzentration für das schwerstlösliche Salz, das sich unter diesen Umständen bilden kann, erreicht ist. Hierbei wird sich die Polarisation entsprechend der steigenden Konzentration der Metallionen in der Lösungsschicht, wenn auch nur wenig, verschieben. Ist die Sättigungskonzentration erreicht, beginnt die Abscheidung der schwerstlöslichen Verbindung auf der Elektrode. Die Polarisation steigt und es tritt ein rapides Abfallen der Stromstärke ein. Während dieses Abfalls steigt jedoch die effektiv an der Anode vorhandene Stromdichte und kann einen Wert erreichen, welcher dann passivierend wirkt. Die einfachsten Verhältnisse sind offenbar dann zu erwarten, wenn die Diffusion und vor allem die Konvektion in der Schicht auf ein Minimum beschränkt werden. Dies konnte experimentell dadurch erreicht werden, daß eine horizontal gestellte Elektrode, die in einem Schliff eingekittet war, durch ein aufgesetztes Glasrohr (Hütchen) gegen alle Konvektionen geschützt wurde.¹ Die Resultate beim Eisen bestätigten die Erwartungen. Es konnte gezeigt werden, daß der mit der Kapillare gemessenen langsamen Spannungserhöhung kaum eine Widerstandserhöhung entsprach, daß der Widerstand im Moment der Passivierung bei beinahe völliger Bedeckung der Elektrode sehr hoch (bis zu 3000 Ohm) anstieg.²

¹ Vgl. Abbildung a. a. O., 1924, p. 406.

² In der Arbeit über das Eisen a. a. O. hatte ich angenommen, daß für die gesamte Stromarbeit schon sehr schnell nach Schließen der Zelle an, auf die Bildung der an der Salzsäure verwendet wurde. Die Beobachtungen, die ich in Gemeinschaft mit E. Noack bei der Untersuchung des Chroms (a. a. O., p. 293 ff.) machte, machen es wahrscheinlich, daß zunächst längere Zeit hindurch die in Lösung gehenden Metallionen die Konzentration der am Metall anliegenden Schicht an Metallionen vergrößert und daß die Abscheidung der festen Schicht erst mit dem schnellen Abfallen der Stromstärke beginnt. Der Beweis für diese Annahme liegt darin, daß namentlich mit hohen Stromdichten sich der Abfall auf zwei Kurven vollzieht, welche bei logarithmischer Auftragung sehr angenähert als gerade Linie erscheinen, welche sich an dem Punkte, wo die Abscheidung des festen Überzuges beginnt, schneiden. Der Abfall der ersten Kurve ist, weil er ja lediglich durch die steigende Konzentrationspolarisation bedingt ist, ein sehr langsamer. Die in der

Nach dem Gesagten war zu erwarten, daß eine Untersuchung nach diesen Prinzipien auch beim Nickel eine Klärung der Sachlage bringen würde.

Material, Methoden.

Verwendet wurden Nickelblöckchen, die aus einem aus käuflichen Nickelwürfeln zusammengesetzten Regulus herausgedreht waren und in der a. a. O. angegebenen Weise in einem Schliff mit Siegellack eingekittet wurden. Als Elektrolyt wurde Normalschwefelsäure, die zur Verminderung der Diffusion mit Nickelsulfat gesättigt war und 200 g Nickelsulfat im Liter enthielt, verwendet. Als Kathode wurde eine Winkler'sche Drahtnetzkatode, welche den Schliff konzentrisch umschloß, benützt. Die angelegte Spannung wurde von einer Akkumulatorenbatterie in Potentiometerschaltung geliefert und durch ein Siemens'sches 10-Ohm-Instrument mit Vorschaltwiderstand, die Stromstärke durch ein Siemens'sches 1-Ohm-Instrument, eventuell mit Shunt gemessen. Die Spannung der Nickelelektrode wurde mittels einer aufgesetzten Kapillare unter Anwendung von Normalschwefelsäure als Zwischenflüssigkeit gegen eine Quecksilber-Quecksilbersulfat-*n*-Schwefelsäure-Normalelektrode an einem kleinen Kompensationsapparat der Land- und Seekabelwerke durch Kompensation gemessen. Als Nullinstrument diente ein Zeigergalvanometer derselben Firma von 10^{-7} Stromempfindlichkeit. Die Empfindlichkeit und Dämpfung konnte durch einen Vorschaltwiderstand von 10.000 Ohm in Stufen von 1000 Ohm weitgehend variiert werden. Auf die Messung des Widerstands wurde verzichtet, weil es sich zeigte, daß bei der im Vergleich zum Eisen größeren Lösungsgeschwindigkeit der Schicht die Effekte nach Abstellen des Stromes sehr klein wurden und für Messungen während des Stromdurchgangs eine Selbstinduktion von genügender Größe bei verschwindend kleinem Ohm'schen Widerstand nicht zur Verfügung stand.

Resultate der Messungen.

Die Resultate einer Messungsreihe an einer Nickelelektrode von 1 cm^2 in Normalschwefelsäure, die mit Nickelsulfat gesättigt war, sind in folgender Tabelle zusammengestellt: Spalte 1 enthält die an die Zelle angelegte Spannung in Volt. Spalte 2 die gleich nach Stromschluß sich einstellende Stromstärke i_a in Milliampere. Die 3. Spalte das mit Kapillare beim Stromdurchgang gemessene gleichzeitig sich einstellende Potential gegen die Wasserstoffelektrode ε_{H_2} . Die 4. Spalte die nach erfolgtem Abfall sich einstellende Stromstärke i_p in Milliampere. Die 5. Spalte das hierbei gemessene

angezogenen Arbeit gezogenen Schlüsse werden hierdurch nur insoweit modifiziert, als für die Bildung der Schicht eine wesentlich geringere Menge der in Lösung gehenden Ionen verwendet wird und somit die Dicke der Schicht eine wesentlich kleinere ist.

Tabelle 1. 1 cm^2 Nickel in $n \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit NiSO_4 in aq ges.

Volt	i_a MA	ϵ_{Na}	i_p	ϵ_{hp}	$\epsilon_{s,t}$	i_{Na}	t	Pulsationen
0	0	- 0.065	—	—	—	—	—	—
0	0.2	+ 0.038	—	—	—	—	—	—
0.1	0.5	0.098	—	—	—	—	—	—
0.2	1.5	0.120	—	—	—	—	—	—
0.3	3.0	0.187	—	—	—	—	—	—
0.4	5.4	0.222	—	—	—	—	—	—
0.5	8.0	0.235	—	—	—	—	—	—
0.6	10.1	0.268	—	—	—	—	—	—
1.0	21.5	0.310	3.0	+ 1.155	29670	24.3	1182	—
1.5	28	0.285	3.5	—	28040	25.5	1097	—
1.5	29.2	—	6.8	+ 1.535	17965	38.1	472	—
2.0	42.5	—	8	—	14320	42.2	340	—
2.0	47	—	10.8	+ 1.555	15215	43.2	352	—
2.1	49.8	0.325	15.0	+ 1.645	10830	57.3	189	—
2.5	57.8	0.295	15.0	+ 1.715	10480	63.5	165	16 ↔ 24
2.5	64.2	0.380	22.2	+ 1.775	8540	71.1	120	12.8 ↔ 35
3.0	73.5	0.325	29.0	+ 1.765	5720	102	120	29 ↔ 43
4.0	104	0.345	58	—	—	129	56	58 ↔ 68
4.5	130	0.320	79	+ 1.785	3510	129	27.2	80 ↔ ?
4.75	135	—	83	+ 1.78	2520	132.5	19.0	83 ↔ 102
4.9	139	—	90	—	2788	136	20.5	?
4.9	143	0.385	90	+ 1.78	2413	137.5	17.5	?
4.9	152	—	100	—	2424	141	17.1	?
4.9	150	—	92	+ 1.915	2480	145	17.2	92 ↔ 110
4.9	145	—	90	+ 1.895	2262	143	15.8	90 ↔ 105
4.9	145	—	95	—	2190	145	15.1	?
5.0	155	—	97.5	+ 1.895	1085	155	12.8	97.5 ↔ 115
5.5	165	—	112	+ 1.910	1665	165	10.1	—
6.0	175	0.365	124	+ 1.790	2110	174	12.1	—
6.0	185	—	130	+ 1.985	1775	183	9.7	—
7.0	215	0.385	160	+ 1.815	1480	215	6.9	—
9.0	295	0.385	228	+ 1.850	1175	295	4.0	—
11.0	370	0.405	305	+ 1.875	740	370	2.0	—

Potential gegen die Wasserstoffelektrode ε_{H_2} . Die 6. Spalte die rechnerisch ermittelte Summe Stromstärke \times Zeit bis Stromabfall. Die 7. Spalte die hieraus durch Division durch Zeitdauer t ermittelte mittlere, während Passivierung wirksame Stromstärke i_m in Milliampere. Die 8. Spalte enthält die bis zum schnellen Stromabfall beobachtete Zeitdauer t in Sekunden. In der 9. Spalte sind eventuell nach Stromabfall auftretende Pulsationen vermerkt.

Die Reproduzierbarkeit der für ein bestimmtes Potential sich einstellenden Stromstärken und Polarisationsspannungen war recht gut.

Auf die beobachtenden Zeitphänomene wird nachher in einem besonderen Absatz eingegangen werden. Abgesehen von den Zeitphänomenen gestatten aber die Zahlen der Tabelle, die Konstruktion einer Stromspannungskurve für eine Nickelanode.¹ Zu diesem Zweck sind in Fig. 1 in üblicher Weise die ε_h als Abszissen, die Stromstärken, welche hier gleichzeitig Stromdichten entsprechen, als Ordinaten aufgetragen.

Bis zu einem angelegten Potential von 1.0 Volt, das einem ε_h von 0.310 und einer Stromstärke von 21.5 Milliampere entspricht, zeigt sich auch bei langem Betrieb der Zelle keinerlei zeitliche Änderung, so daß bis zu diesem Punkt jedem Wert des angelegten Potentials nur ein Wertepaar, ε_h und i , entspricht. Schon bei einem angelegten Potential von 1.5 sehen wir aber, daß das anfänglich sich einstellende Wertepaar $\varepsilon_h = 0.285$ und $i_a = 28$ nach 1182 Sekunden auf ein $\varepsilon_h = 1.155$ und $i = 3.0$ absinkt. Dies ist in der Figur so zum Ausdruck gebracht, daß die beiden Punkte durch eine hier als Begrenzung ausgezogene, in allen anderen Fällen durch eine gestrichelte Gerade miteinander verbunden sind. In den Bereich des angelegten Potentials von 2.5 bis 5.0 treten, wie erwähnt, Pulsationen auf. Genau ermitteln lassen sich nur die Wertepaare zu Anfang und zu Ende. Der Wert der bei den Pulsationen beobachteten höheren Stromstärken wurde auf der gestrichelten Verbindungslinie eingezeichnet. Verbindet man die Werte, die gleichen Zuständen der Elektrode entsprechen, durch Kurvenzüge, so entspricht der Kurvenzug aa der Verbindungslinie aller Punkte, welche sofort nach dem Einschalten der Zelle erhalten wurden.

Da eine Messung des ε_h bei dem niedrigsten Stromwert der Pulsation, wobei die Änderung immer sehr rasch erfolgte, nicht gut gemessen werden konnte, sind diese Stromstärken auf der der Stromstärke entsprechenden Stelle der gestrichelten Verbindungskurve eingezeichnet. Verbindet man die Punkte, welche gleichen Vorgängen entsprechen, so erhält man drei Kurven, AA' , BB' und CC' .

¹ Vgl. W. J. Müller. Über Stromdichtepotentialkurven passivierbarer Metalle usw., Wiener Monatshefte, Bd. 48, 1927, p. 61 ff.

AA' entspricht den Werten, die sofort nach dem Einschalten erhalten wurden und bildet somit die Stromspannungskurve des von keiner Schicht bedeckten aktiven Nickels, BB' entspricht dem normalen Inlösungsgehen der von einer Salzsäure bedeckten Elektrode und CC' der Sauerstoffentwicklung an der passiv gewordenen Elektrode. Wir werden diese drei Kurven einzeln besprechen.

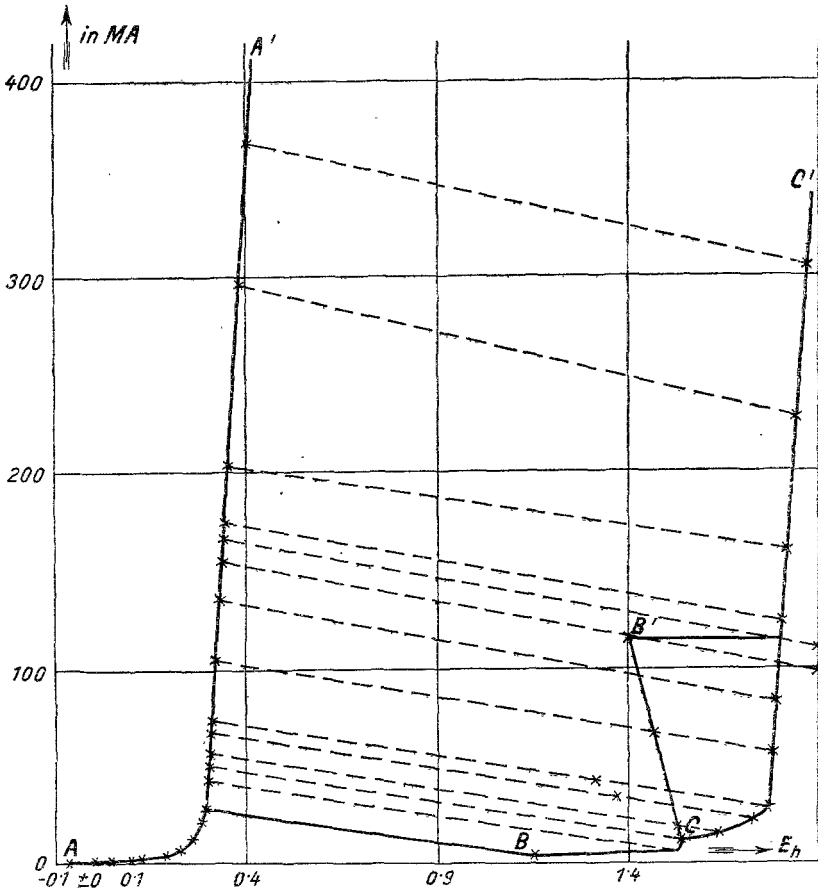


Fig. 1.

Die Schwankungen um einige hundertstel Volt sind durch ein etwas besseres oder schlechteres Anliegen der Kapillare leicht zu erklären, im allgemeinen ist die Kurve sehr gut zu reproduzieren. Bis zum Punkt $i = 29$, $\epsilon_h = +0.285$ ist die Einstellung von der Zeit unabhängig; sie ändert sich im Laufe bis zu einer halben Stunde um Beträge in der Größenordnung von ein hundertstel Volt. Der Charakter der Kurve ist der einer typischen Zersetzungskurve.

spannungskurve. Unterhalb $\varepsilon_h + 0.3$ Volt hat man den typischen Reststromanstieg; erst von hier ab bleibt bis zu hohen Stromstärken die Spannung, mit der das Nickel in Lösung geht, konstant. Dieser Anfangsanstieg der Stromspannungskurve des Nickels ist von fast allen Beobachtern¹ beobachtet worden, die richtige Deutung wurde aber deshalb nicht gefunden, weil infolge Nichtberücksichtigung der Zeit bei Aufnahme der Kurve der geradlinige Teil der Stromspannungskurve des aktiven Nickels überhaupt nicht gefunden werden konnte. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt aber, daß bis zu den hohen Stromdichten von 370 MA/cm^2 kein nachträgliches Ansteigen des zugehörigen Potentials erfolgt, solange die Elektrode sich nicht mit Salz bedeckt. Aus dieser Kurve geht also hervor, daß Nickel, das mit keiner Schicht bedeckt ist, bis zu sehr hohen Stromstärken bei ungefähr $\varepsilon_h = 0.3$ ohne irgendeinen wesentlichen Anstieg von ε_h in Lösung geht. Dies Potential ist um zirka 0.4 Volt edler als das Ruhepotential der Elektrode und sogar zirka 0.6 Volt höher als das von Förster und anderen angenommene Normalpotential des Nickels. Das unbedeckte Nickel braucht also, um in Lösung zu gehen, eine Überspannung von zirka 0.6 Volt und steht damit gegenüber Eisen, Zink und anderen Metallen als eine Besonderheit da. Es liegt nahe, die anodische Überspannung mit der zur Abscheidung von Sauerstoff, Wasserstoff und auch von Nickel und anderen Metallen notwendigen Überspannung in Verbindung zu bringen.

Der Verlauf der Kurve zeigt mit Gewißheit, daß man diese Erscheinung nicht durch langsamen Verlauf irgend welcher Zwischenreaktionen erklären kann. Vielmehr scheint es so zu sein, daß zum Inlösungschicken eines Nickelions ein erheblicher Energiebetrag über den aus der reversiblen Reaktion sich ergebenden notwendig ist. Ist dieser Grenzbetrag erreicht, so steigt bei weiterer Erhöhung der Stromstärke das Potential nicht mehr an, d. h. bei diesem Potential ist die in Lösung gehende Nickelmenge der Stromstärke proportional, genau wie dies bei der Sauerstoffentwicklung an unangreifbaren Elektroden der Fall ist. Man kann dieses Verhalten als quasireversibel bezeichnen. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil sie den schlüssigen Beweis erbringt, daß die Potentialänderungen, welche Muthmann und Fraunberger, l. c., sowie Schmidt und seine Mitarbeiter an anodisch nicht oder nur schwach beladenen Nickel bei mechanischer Bearbeitung gefunden haben, mit den Phänomenen der Passivierung gar nichts zu tun haben. Diese Erscheinungen waren für Muthmann ein wichtiger Grund für die Erklärung der Passivität durch die Sauerstoffschichttheorie, der Beweis, daß sie mit der Passivierung nichts zu tun haben, vereinfacht das Bild und läßt einen wichtigen Grund für die Sauerstofftheorie entfallen.

¹ l. c.

Wir kommen zum zweiten Teil der Kurve.

Bei einer Stromstärke von $27 \cdot 5 \text{ AA/cm}^2$ bemerkt man im zeitlichen Verlauf ein zunächst sehr langsames Absinken der Stromstärke unter ganz schwachem Anwachsen von ε_h , wie dies auch bei den Versuchen mit Eisen zu bemerken war. Zum Schluß geht das Absinken von i und das Ansteigen von ε_h schneller vorwärts; nach zirka 20 Minuten (bei dem angestellten Versuch 1182 Sekunden) tritt ein rapides Absinken auf 3 MA und Steigen von ε_h auf 1.15 Volt ein. Das Nickel geht hier ebenfalls noch in Lösung. Der Vorgang ist also analog dem beim Eisen beobachteten, so daß die Nickelelektrode sich mit einer Schicht von festem Salz umkleidet,

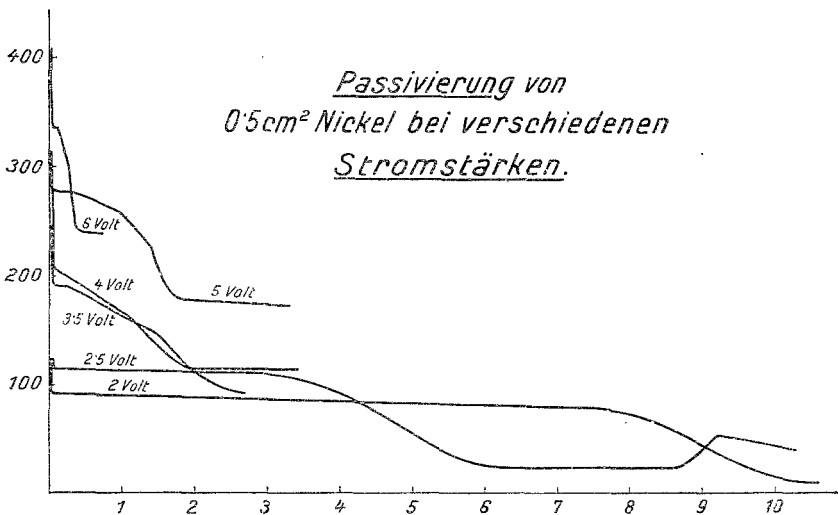


Fig. 2.

welche die freie Oberfläche immer mehr verkleinert und dadurch einen größeren Widerstand des Systems, der sich bei der Messung mit der Kapillare als Spannungserhöhung geltend macht, hervorbringt. Genau wie beim Eisen geht der Abfall erst langsam und zum Schluß sehr schnell vor sich (vgl. Fig. 2, auf der einige Kurven aufgetragen sind). Am Endpunkt $\varepsilon_h = 1.155$ $i = 3 \text{ MA}$ geht die Elektrode dann im Gegensatz zum Eisen noch in Lösung. Hier beginnt der Kurvenzweig CC' von welchem auch nur ein kurzes Stück stabil ist bis zum Punkt B 1.55 Volt. Auf diesem Teil der Kurve geht die Nickelelektrode noch zweiwertig in Lösung, das Verhalten entspricht demjenigen, das Förster als »mechanische Passivität« bezeichnet. Durch die Salzsäure ist die effektive Stromdichte stark gesteigert, aber noch nicht so weit, daß die »kritische passivierende Stromdichte«, welche die Umwandlung des aktiven Metalls in das passive bewirken kann,

erreicht wurde. Es ist dies der Zustand, den Rothmund¹ und seine Mitarbeiter sowohl beim Nickel als auch beim Zinn durch Bestimmung der in Lösung gehenden Menge festgestellt haben.

Die kürzlich publizierten Resultate von Rothmund in salzsaurer Lösung lassen sich hierdurch leicht erklären. Die Nickel-elektroden, welche hier bei scheinbar erhöhtem Potential zweiwertig in Lösung gehen, befanden sich in dem hier charakterisierten Zustand, daß die Elektrode von einer Salzsicht bedeckt war, welche durch Ohm'schen Widerstand eine Potentialerhöhung vortäuschten.

Noch anders wird das Bild, wenn man das angelegte Potential noch etwas erhöht. Bei diesem angelegten Potential von 2·5 Volt schnellst ϵ_h nach 189 Sekunden auf 1·65 hinauf, die Stromstärke geht von 57 MA auf zirka 15 zurück und gleichzeitig sieht man, daß sich Sauerstoffbläschen an der Elektrode entwickeln. Die Elektrode ist passiv geworden. Nun löst sich, da ja Ni-Ionen nicht nachgeliefert werden, die Schicht auf; es treten, wie beim Eisen, Lokalströme von den freigewordenen Stellen, die mit überkritischer Stromstärke in Lösung gehen, nach den passiv gewordenen auf; da aber die Auflösung verhältnismäßig schnell vor sich geht, bleibt die überkritische Stromstärke nicht erhalten, die Elektrode fällt, noch ziemlich stark mit Salz bedeckt, in den aktiven Zustand zurück, die Sauerstoffentwicklung hört auf und die Stromstärke steigt auf zirka 18 MA, sofort wächst die Schicht dann wieder zu und es treten ziemlich regelmäßige Pulsationen zwischen den beiden Zuständen ein. Das scheinbare Potential bei der unteren Grenze der Pulsation konnte wegen der Schnelligkeit der Änderungen nicht bestimmt werden. Die Punkte sind daher, was von der Wahrheit wohl nicht allzuweit entfernt ist, an der der beobachteten Stromstärke der gestrichelt gezeichneten Verbindungslinie entsprechender Stelle zwischen Anfang und Endzustand eingezeichnet. Die so gewonnenen Punkte liegen auf einer Kurve, welche zunächst nach unten abbiegt, aber dann annähernd parallel zu den beiden anderen Kurven verläuft und die Fortsetzung der Kurve *BC* bildet. Sie entsprechen also einem Zustand, in dem das Nickel an der größtenteils mit Salz bedeckten Elektrode zweiwertig in Lösung geht, stellen also nur ein durch die Salzbedeckung bedingtes Inlösengehen des aktiven Nickels bei sehr hohen Stromdichten dar. Dieser Zustand kann als ein besonderer passiver Zustand demnach nicht angesehen werden. Die nunmehr schnell wieder zunehmende Salzbedeckung steigert die effektive Stromstärke bis zur passivierenden Stromdichte und das Spiel der Pulsation beginnt damit von neuem.

Übersteigt die Anfangsstromstärke nunmehr 117 MA, so bemerkt man nach dem Anstieg keine Pulsationen mehr. Die durch

¹ A. a. O.

die erhöhte Spannung erreichte Stromdichte bleibt auch beim Auflösen der Salzschrift über dem kritischen Wert und es treten keine merklichen Pulsationen mehr auf. Ob hier nicht trotzdem immer noch geringe Nickelmengen dauernd in Lösung gehen, kann bei dieser Anordnung nicht nachgewiesen werden, ist aber bei der Labilität, die das passive Nickel im Gegensatz zum Eisen zeigt, sehr wahrscheinlich.

Alle diese Punkte liegen auf dem Kurvenzug CC' , welcher der Entwicklung von Sauerstoff an der passiv gewordenen Nickel-elektrode entspricht.

Diese drei Kurventeile bieten eine vollständige Klarstellung des anodischen Verhaltens des Nickels und zeigen, daß einmal die Löslichkeit oder Lösungsgeschwindigkeit der Salzschrift beim Nickel größer und der passivierte Zustand des Nickels labiler ist, als beim Eisen. Auch das verhältnismäßig edle Verhalten des Nickels gegen verdünnte Säuren findet in der ersten Kurve seine Erklärung. Sowie Nickel in merklicher Menge in Lösung geht, ist sein Potential edler als das Normalwasserstoffpotential, es wird also nicht imstande sein, Wasserstoff aus verdünnten Säuren bei Zimmertemperatur auszutreiben. Dieses verhältnismäßig edle Verhalten hat aber mit der Passivität des Nickels nichts zu tun, ist vielmehr eine Eigenschaft der aktiven Modifikation des Nickels.

Zeiterscheinung bei der Passivierung des Nickels.

Schon in meiner Arbeit über das Eisen a. a. O. ist ausgeführt, daß die Zeit, welche bei der Passivierung vom Moment des Stromschlusses bis zur vollendeten Passivierung verstreicht, weitgehend von äußeren Umständen abhängt. An einer senkrecht aufgehängten Elektrode ist unter sonst gleichen Umständen die Zeitdauer wesentlich länger, als bei der »geschützten Elektrode«, welche bei den hier beschriebenen Versuchen verwendet wurde.

Da im ersten Fall die an der Grenzfläche sich bildende konzentrierte Lösung sofort abfließt, ist natürlich ein Anwachsen der Konzentration in dieser Grenzfläche auf einen Wert, bei welchem eine Ausscheidung von Nickelsalzen eintritt, sehr verzögert und tritt unter Umständen erst bei wesentlich höheren Stromdichten ein.

Um bei der Nickelelektrode reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde analog dem Verfahren beim Eisen, das »Spülen mit anodisch daran entwickeltem Sauerstoff« angewandt. Die Elektrode wurde nach Abfallen eine Minute lang mit 200 MA beladen und so ein kräftiger Sauerstoffstrom daran entwickelt und die Elektrode nach Abstellen des Stromes eine Minute ausruhen gelassen. Auf diese Art sind die Zahlenwerte i der Tabelle 1 erhalten worden, wobei ein Zusammenhang zwischen Bedeckungs- und Passivierungszeit

besteht. Fig. 2 gibt solche Stromzeitkurven, welche mit Hilfe des Oszillographen aufgenommen wurden. Es zeigt sich hier, daß jede Kurve aus drei Stücken besteht, einen sehr raschen Anfangsabfall, welcher der Anfangspolarisation vom Ruhepotential auf der zum Inlösunggehen notwendigen Überspannungspotential entspricht, ein langsam logarithmisch abfallender Teil, welcher dem Ansteigen der Konzentration bis zur Erreichung der Sättigungskonzentration in der Lösung entspricht und endlich ein rasch logarithmisch abfallender Teil, welcher der zur Passivierung führenden Bedeckung entspricht.

Kleine Unterschiede in der Zeitdauer zeigten sich, je nachdem frisch poliertes Nickel zur Verwendung kam oder die Elektrode schon einmal benutzt war. Wichtig ist, daß diese zeitlichen Differenzen auf die Einstellung der Potentiale keinen Einfluß hatten.

Für eine genaue theoretische Diskussion der Zeiterscheinung reichen die Resultate nicht aus. Einmal, weil die Apparatur der »geschützten Elektrode« immerhin noch gewisse Fehler besaß, welche in der Zwischenzeit behoben wurden und weil das verwendete Nickel nicht chemisch rein war. Über derartige Untersuchungen, welche zur Zeit im Gang sind, wird demnächst berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Die Passivierung des Nickels in normaler Schwefelsäure ist wie die des Eisens und des Chroms ein ausgesprochenes Zeitphänomen. In geeigneter Apparatur zeigt sich ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Passivierungsdauer und Stromstärke.

2. Die schon früher beobachtete Erscheinung der Anfangspolarisation des Nickels ist eine Eigentümlichkeit des aktiven zweiwertigen in Lösung gehenden Nickels und kann als anodische Überspannung des Nickels bezeichnet werden.

3. Die an einer Nickelelektrode beobachteten zeitlich verschieden zusammengehörigen Werte ε_n und i ergeben, in einem Stromdichtespannungsdiagramm eingetragen, ein vollständiges Bild des Verhaltens einer Nickelanode.

4. In einem kleinen Gebiet zeigt das Nickel Bedeckungspassivität, d. h. es geht bei scheinbar wesentlich gesteigertem Potential immer noch zweiwertig in Lösung.

5. Bei etwas höherer Stromdichte setzt nach Abfallen wirkliche Passivierung, verbunden mit Sauerstoffentwicklung, ein. Der Passivierungszustand ist jedoch nicht stabil, sondern es setzen Pulsationen zwischen passivem und aktivem Zustand ein.

6. Erst bei wesentlich gesteigerter Stromdichte fallen die Pulsationen weg und das Nickel bleibt während des Stromschlusses passiv.

7. Die von Leblanc, Muthmann und Fraunberger, Schweizer, C. G. Schmidt¹ mit anderen beobachtete Anfangspolarisation am Nickel entspricht einer anodischen Überspannung am aktiven Nickel und hat mit den Passivitätserscheinungen als solchen nichts zu tun. Die hieraus für die Erklärung der Passivität gezogenen Schlüsse können nicht aufrechterhalten werden.

Wien, Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule.

¹ Förster, a. a. O.
