

## Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. II.

### Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit

Von

Wolf Johannes Müller und Otto Löwy

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Februar 1928)

(Mit 16 Textfiguren)

In den Arbeiten der letzten Jahre des einen von uns<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß bei Verwendung geschützter Elektroden ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der zur anodischen Passivierung notwendigen Zeit und der angewendeten Stromdichte besteht. Der Zusammenhang erhellte einmal aus der guten Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte und aus der Tatsache, daß bei graphischer Auftragung eine regelmäßige Kurve erhalten wurde. Der Versuch, diese Kurven durch eine einfache Formel darzustellen, war nicht gelungen, wenn auch eine einigermaßen stimmende Interpolationsformel gefunden werden konnte.

Einen Anhalt zu einer rationellen vorläufigen Theorie der Erscheinung, gibt die Theorie der Bedeckungskurven, in der Arbeit von W. J. Müller und K. Konopický<sup>1</sup>. Nach dieser Arbeit gilt für die Bedeckungskurven die Gleichung

$$t = C + A \left[ -\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right] \text{ wo } C = \frac{S}{K(1-u)} \frac{\delta \cdot F_0}{i_0}$$

$$\text{und } A = \frac{S \delta^2 E}{\alpha K (1-u) (i_0 - i_r)} \text{ ist.}$$

(Die Zeichenbedeutung ist in der angezogenen Arbeit angegeben.)

Wie dort entwickelt, wird  $t = C$ , wenn das hyperbolische Glied gleich dem logarithmischen Glied der Funktion wird. Dieser Wert von  $t$  stellt gerade die Zeit bis zum schnellen Abfall

<sup>1</sup> Die Arbeiten werden bei Bezugnahme mit folgenden Nummern zitiert:

1. W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 1924, p. 401 ff.
2. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 61 ff.
3. Derselbe und E. Noack, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 293 ff.
4. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 559 ff.
5. Derselbe, Zeitschr. f. Elektrochem. 1927, Bd. 33, p. 401.
6. Derselbe u. Konopický, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 711 ff.

der Stromstärke, welcher für die Passivierung bezeichnend ist, dar. Es gilt also für diese Zeit die Beziehung

$$t_p = \frac{S \cdot \delta}{K(1-u)} \cdot \frac{F_0}{i_0} \quad (1)$$

wo  $t_p$  die Passivierungszeit,  $S$  das spezifische Gewicht,  $k$  das elektrochemische Äquivalentgewicht des schichtbildenden Stoffes,  $u$  die Überführungszahl der Anions,  $\delta$  die Schichtdicke und  $\frac{F_0}{i_0}$  die reziproke anfängliche Stromdichte bedeutet.

In dieser Gleichung muß nun die mittlere Dicke der Schichte  $\delta$  als Funktion der Stromdichte ausgedrückt werden, um eine Beziehung zwischen Passivierungszeit und Stromdichte zu erhalten.

Alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Schichtdicke mit der Stromdichte variiert, u. zw. ist die Schichtdicke um so kleiner, je höher die Stromdichte ist. Allgemein mathematisch ausgedrückt, können wir also

$$\delta = \alpha \left( \frac{i}{F_0} \right)^{-n} \quad (2)$$

setzen, wo  $\alpha$  eine Konstante, die der Schichtdicke bei der Stromdichte 1 entspricht und  $n$  einen Exponentialkoeffizienten bedeutet, der sich aus den experimentellen Daten ergeben muß. Setzen wir diesen Wert von  $\delta$  in die Gleichung 1 ein, so erhalten wir

$$t_p = \alpha \frac{S}{K(1-u)} \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-(n+1)} \quad (3)$$

Ersetzen wir die Konstante  $\frac{\alpha \cdot S}{K(1-u)}$  durch  $B$ , wird

$$t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-(n+1)} \quad (4)$$

oder logarithmisch

$$\log t_p = \log B - (n+1) \log \frac{i_0}{F_0} \quad (5)$$

Ist diese Beziehung richtig, so müssen die in den früheren Arbeiten gegebenen Zahlen über den Zusammenhang von  $t_p$  und  $i_m$  in einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem aufgetragen, angenähert gerade Linien ergeben. In Fig. 1 sind die in der Tabelle 4 der Arbeit 1 gegebenen Tabellenwerte als  $c$ , die in der Arbeit über Nickel, Seite 562, gegebenen Werte als  $b$ , die in der Arbeit über Chrom von W. J. Müller und N o a c k, Seite 309, angegebenen Werte als  $a$  sowie noch nicht publizierte, von W. J. Müller und N o a c k aufgenommene Werte über

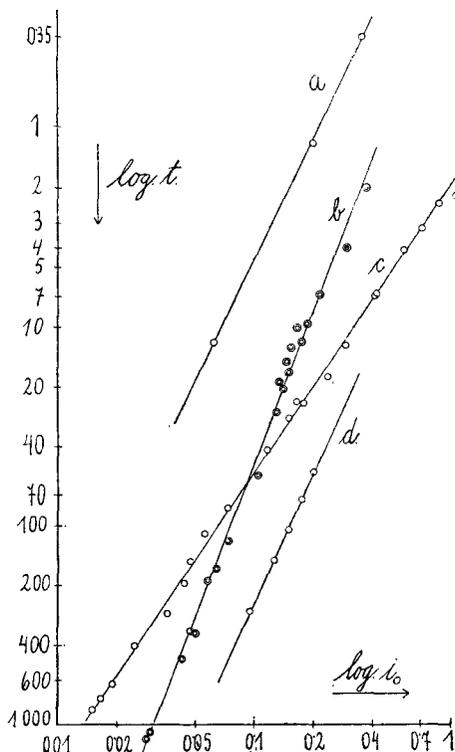


Fig. 1.

Zink als *d* in dieser Weise aufgetragen. Die aufgetragenen Werte sind alle auf Stromdichten umgerechnet. Die Kurven lassen sich durch folgende Formeln ausdrücken:

- a) für Cr in  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $\log t = -2 \log i_0 - 1.31876$   
 b) für Ni in  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ges. mit  $\text{NiSO}_4$  aq.  $\log t = -2.56 \log i_0 - 0.8877$   
 c) für Fe in  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ges. mit  $\text{FeSO}_4$  aq.  $\log t = -1.46 \log i_0 + 0.2787$   
 d) für Zn in  $\frac{1}{1}$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ges.  $\log t = -2.17 \log i_0 + 0.21484$

Die Aufzeichnung in dem logarithmischen Koordinatensystem erfolgte so, daß die Stromdichte steigend als Abszisse, die Logarithmen der Zeit fallend als Ordinate aufgezeichnet sind. Die angeführten Gleichungen ergeben sich aus den der Kurve entnommenen Gleichungen durch Multiplizieren mit  $-1$ . In der gleichen Weise sind auch die später folgenden Kurven aufzufassen.

Ein Blick auf diese Kurven und Gleichungen zeigt, daß die oben abgeleitete Gesetzmäßigkeit jedenfalls im weitesten Umfang besteht. Bei allen diesen Kurven war natürlich auf genaue

Einhaltung von Konzentration, Temperatur usw. keine Rücksicht genommen. Wir haben daher diese Versuche zunächst für Eisen mit allen Vorsichtsmaßregeln wiederholt und geben nachstehend die erhaltenen Resultate wieder.

### I. Genaue Versuche über den Zusammenhang der passivierenden Stromdichte und Zeit.

Die Versuche wurden an Elektroden aus Elektrolyteisen von **Griesheim-Elektron**, das praktisch keine Verunreinigungen enthielt, bei verschiedenen Oberflächengrößen und unter Variation der Konzentration des Elektrolyten vorgenommen, wobei nach den Resultaten der Arbeit von W. J. Müller und Konopicky zu erwarten war, daß die Konzentration des Elektrolyten an Ferrosulfat einen Einfluß haben muß.

In den früheren Arbeiten wurde wiederholt festgestellt, daß die Passivierungszeit von der Vorbehandlung der Elektrode in gewisser Beziehung abhängt. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde früher an den Elektroden nach vollendeter Passivierung eine bestimmte Zeit Sauerstoff mit höherer Stromdichte entwickelt, ein Vorgang, den wir als Spülen der Elektrode bezeichnet haben.

Die beobachteten Passivierungszeiten stiegen mit der Dauer der Benutzung einer Elektrode stark an, was zwanglos dadurch erklärt werden konnte, daß die Oberfläche der Elektrode durch den anodischen Angriff aufgeraut und dadurch vergrößert wurde. Da es bei den jetzigen Versuchen hauptsächlich darauf ankam, mit einer möglichst gut definierten Oberfläche zu arbeiten, wurden die Versuche so angestellt, daß für jeden Versuch frisch abgeschliffene Elektroden zur Verwendung gelangten. Die Elektroden waren als kreisrunde abgedrehte Blöckchen mit 1—2 *cm* Länge ausgebildet.

Da bei den früheren Methoden der Herstellung der geschützten Elektroden<sup>1</sup> — Einkitten der Elektroden in einen Schliff, auf welchen ein zweiter Schliffteil als Hütchen aufgesetzt wurde — ein derartiges häufiges Nachschleifen der Elektrode praktisch unmöglich war, wurde die Konstruktion der Hütchen-elektroden so abgeändert, daß ein bequemes Herausnehmen des Eisenblöckchens möglich war. Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden, welche in Fig. 2 dargestellt ist.

*A* ist ein umgebogenes Glasrohr, welches auf der kürzeren Seite in ein weiteres Glasrohr von der Dicke der zu benutzenden Elektrode mündet. Durch dieses Glasrohr ist ein Stahldraht *B* gezogen, der in der Erweiterung zu einer Spirale aufgewunden ist, an welcher am Ende eine Kontaktplatte aus Kupfer angelötet ist. Die Zusammensetzung der Elektrode geschieht so, daß über den Eisenzylinder *C* ein genau gleichlumiger Gummischlauch *D* gezogen wird, und mit Hilfe dieses Gummischlauches

<sup>1</sup> W. J. Müller 1.

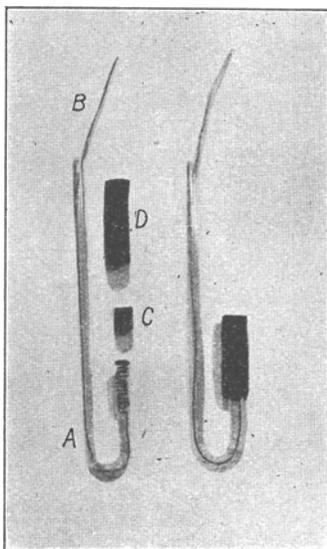


Fig. 2

wird nun die Elektrode auf das Glasrohr so aufgeschoben, daß einmal vollkommene Dichtung nach außen erreicht wird und andererseits an der Eisenelektrode durch die Federwirkung der Spirale ein guter Kontakt mit dem Eisenblöckchen hergestellt wird. Als „Hütchen“ dient dann der über die Elektrodenfläche vorstehende Teil des Gummischlauches. Die Höhe des überstehenden Teiles wurde mit einer Leere immer auf etwa 1 *cm* eingestellt. Die Figur zeigt links die einzelnen Teile der Elektrode, rechts die fertig zusammengesetzte Elektrode.

Zur Aufnahme der elektrischen Daten diente die schon mehrfach beschriebene Apparatur<sup>1</sup>, die es gestattet, mit Hilfe einer Potentiometerschaltung beliebige Spannungen an die Zelle anzulegen. In der Zelle wurde als Kathode wie bei den früheren Versuchen eine konzentrisch um die Anode liegende Winkelersche Platindrahtkathode benutzt.

Eine besondere Wichtigkeit hat die Wahl des Elektrolyten, da es bei den Versuchen wesentlich darauf ankommt, daß während des Versuches das Polarisationspotential der Kathode absolut konstant bleibt. Bei Versuchen mit Eisen läßt sich diese Konstanz, wie schon in den früheren Arbeiten gezeigt, dadurch erreichen, daß man den aus den Lösungen von Ferrosulfat bestehenden Elektrolyten mit  $H_2O_2$  teilweise oxydiert. Kleine Schwankungen, wie sie beim Einstellen und auch während des Versuches an der Platinkathode eintreten können, schaden nichts, weil man sich auf demjenigen Teil der Potentialkurve der

<sup>1</sup> W. J. Müller und Noack 3.

Ferro-Ferri-Elektrode bewegt, auf welchem das Potential von der Konzentrationsänderung nahezu unabhängig ist. Auf die geschützte Elektrode selbst, hat der Gehalt an Ferri Eisen praktisch keinen Einfluß, weil einmal das Ferrosulfat in der an der Elektrode anliegenden Schicht sofort von der Elektrode reduziert wird und beim Inlösengehen der Elektrode sich eine gesättigte, bzw. übersättigte Schicht von Ferrosalzlösung vorschiebt, welche eine Einwirkung von Ferri-Ionen auf die Elektrode während der Dauer des Versuches ausschließt. Eine wesentliche Vereinfachung der Versuchstechnik ergibt sich aus der oben angeführten Gleichung. Während bei den früheren Versuchen die Stromstärke über den ganzen Verlauf der Kurve in geeigneten Intervallen notiert wurde und aus den langsam abfallenden Werten von  $i$  ein Mittelwert  $i_m$  gebildet wurde, ergibt sich aus der Gleichung, daß in ihr nur der Anfangswert  $i_0$  eine Rolle spielt. Man braucht also für diese Versuche nur den Wert  $i_0$  zu ermitteln, usw., ist das der Wert, der sich nach Einstellung der Anfangspolarisation, also kurz nach Stromschluß, ergibt<sup>1</sup>.

Es wurde unter gleichzeitigem Abstoppen der Zeit der Anfangswert  $i_0$  notiert und dann der Zeitpunkt des schnellen Abfalls abgestoppt. Dies ließ sich mit recht großer Genauigkeit durchführen, da die zeitliche Dauer des Abfalles schon bei schwachen Stromstärken unter 1 Sekunde, bei hohen unter  $\frac{1}{10}$  Sekunde beträgt, so daß man die Sicherheit der Zeiteinstellung bei langsamen und mittleren Zeiten und einige Zehntelprozent bei ganz kurzen Zeiten natürlich nur auf einige Prozent genau schätzen kann.

Die Versuche in der Arbeit von 1924<sup>2</sup> hatten den Einfluß der Temperatur nicht übermäßig groß erscheinen lassen. Es zeigte sich aber bei den jetzigen Versuchen, daß die Temperatur für genaue Messungen nicht zu vernachlässigen ist. Die Versuche wurden deshalb im Thermostaten bei 20° durchgeführt. Der Thermostat wurde in üblicher Weise elektrisch beheizt und durch einen Heraeuschen Regulator reguliert. Sehr groß erwiesen sich bei diesen Versuchen die Einflüsse der Ferrosulfatkonzentration. Es zeigte sich z. B. daß schon die Konzentrationsänderung, welche beim langen Benutzen desselben Elektrolyten durch Reduktion des Ferroeisens an der Kathode und Inlösengehen der Anode eintritt, Einfluß auf die Passivierungszeit hat. Die definitiven Versuche wurden deshalb so vorgenommen, daß der Elektrolyt für eine bestimmte Versuchsserie in Mengen von einigen Litern angefertigt und analysiert wurde. In der Zelle kam dann der Elektrolyt nur für zwei Versuche, während welcher sich nach der durchgegangenen Strommenge die

<sup>1</sup> Dies gilt natürlich nur für den Fall, daß die Polarisation an der Kathode während des Versuches konstant bleibt. Ist dies unter Umständen nicht der Fall, muß bei derartigen Versuchen, die frühere Methode der Ermittlung des Mittelwertes aus leicht begreiflichen Gründen benutzt werden.

<sup>2</sup> W. J. Müller I.

Konzentration nur wenig ändern konnte, in Verwendung. Dann wurde der Elektrolyt durch einen neuen Elektrolyten aus der Vorratsflasche ausgewechselt. Auf diese Art konnte auch bei längeren Versuchsreihen die Konzentration des Elektrolyten konstant gehalten werden. Die Durchführung einer solchen Versuchsreihe war dann folgende:

Der Elektrolyt wurde in das Elektrolysengefäß eingefüllt und die Temperaturkonstanz abgewartet. Während dieser Zeit wurde der Eisenzylinder der Elektrode auf einer 00-Schmirgelscheibe in üblicher Weise geschliffen, zur geschützten Elektrode zusammengestellt und dann ein Abfallversuch unter genauer Notierung der angelegten Spannung, der Stromstärke und der Zeit, ausgeführt. Die so erhaltenen Werte ergaben die Schleifwerte (Schleifkurven). Die Schleifwerte sind in den folgenden Figuren folgendermaßen kenntlich gemacht:

- Die an der  $\frac{1}{2}\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\odot$
- Die an der  $1\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\circ$
- Die an der  $2\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\bigcirc$

Nach vollendeter Passivierung wurde eine Minute lang bei einer Spannung von 6 Volt mit Sauerstoff gespült, der Strom ausgeschaltet, eine Minute gerastet, das ursprüngliche Potential wieder eingestellt und der Versuch wiederholt. Die so erhaltenen Werte ergaben die Spülwerte (Spülkurven). Diese Werte sind in den Figuren folgendermaßen kenntlich gemacht:

- Die an der  $\frac{1}{2}\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\text{---}\odot\text{---}$
- Die an der  $1\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\text{---}\circ\text{---}$
- Die an der  $2\text{-cm}^2$ -Elektrode gemessenen durch  $\text{---}\bigcirc\text{---}$

Sodann wurde die Elektrode herausgenommen, abgeschliffen und ein neuer Versuch bei anderem Potential durchgeführt. Die so erhaltenen Werte zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Bei jeder Elektrolytkonzentration wurden, um eine eventuelle Abhängigkeit von der Oberfläche zu prüfen, die Versuche mit drei Elektroden von etwa  $\frac{1}{2}$ , 1 und  $2\text{ cm}^2$  Oberfläche durchgeführt. Hierbei war besonders darauf zu achten, daß die verwendeten Elektroden in ihrer Oberfläche poren- und rissefrei waren, weil derartige Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche in verschiedener Weise störend einwirken. Die erhaltenen Zahlen wurden auf  $1\text{ cm}^2$  reduziert und stellen daher die Stromdichte in Ampere dar.

Für Versuchsreihe 1 (Fig. 3) kam ein Elektrolyt in Verwendung, der folgendermaßen hergestellt wurde: 1 n. Schwefelsäure wurde mit kristallisiertem Ferrosulfat gesättigt, mit Wasserstoffsuperoxyd teilweise oxydiert und mit kristallisiertem

<sup>1</sup> Die Oberfläche der  $1\text{ cm}^2$  Elektrode war genau  $1.089\text{ cm}^2$ .  
Die Oberfläche der  $2\text{ cm}^2$  Elektrode war genau  $2.038\text{ cm}^2$ .  
Die Oberfläche der  $\frac{1}{2}\text{ cm}^2$  Elektrode war genau  $0.487\text{ cm}^2$ .

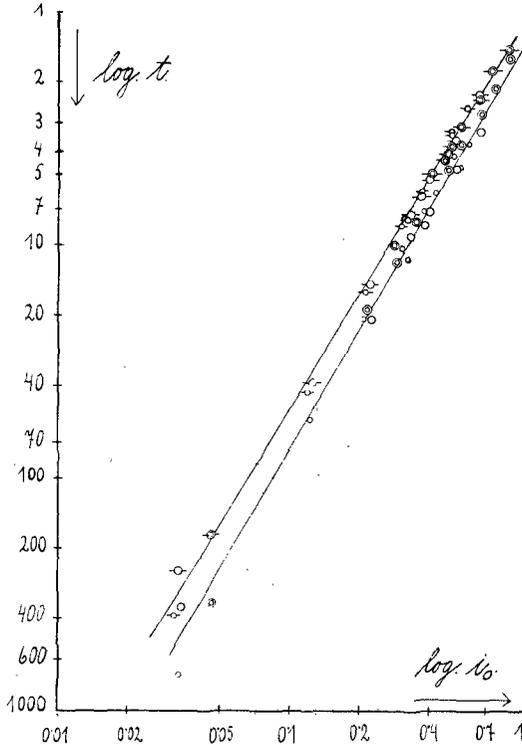


Fig. 3

$\text{FeSO}_4$  nachgesättigt. Die Analyse ergab im Liter 166.4 g Ferrosulfat und 129.6 g Ferrisulfat. Die Gleichung der in diesem Elektrolyten erhaltenen Schleifkurve war die folgende:

$$\log. t = 0.18184 - 1.7 \log. i_0$$

Die Elektrolyten für die Versuchsreihen 2, 3, 4 (Fig. 4, 5, 6) wurden analog angesetzt, nur ist nach der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd mit n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsprechend verdünnt worden. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

Elektrolyt der Versuchsreihe 2 (Fig. 4, Tab. 1, 1a): im Liter 145.4 g Ferrosulfat, 52.18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Schleifkurve:  $\log. t = 0.21748 - 1.71 \log. i_0$

Gleichung der Spülkurve:  $\log. t = 0.17026 - 1.61 \log. i_0$

Elektrolyt der Versuchsreihe 3 (Fig. 5): im Liter 112.780 g Ferrosulfat, 53.36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Schleifkurve:  $\log. t = 0.24551 - 1.79 \log. i_0$

Elektrolyt der Versuchsreihe 4 (Fig. 6, Tabelle 2): im Liter 77.36 g Ferrosulfat und 33.36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve (Spül- und Schleifkurve fallen zusammen):

$$\log. t = 0.26482 - 1.95 \log. i_0$$

Versuchsreihe 5 (Fig. 7, Tabelle 3) wurde in n. Schwefelsäure ausgeführt, deren Titer 0.9424 betrug.

Gleichung der Kurve (Spül- und Schleifkurve fallen zusammen):

$$\log. t = 0.26482 - 2.19 \log. i_0$$

Fig. 8. zeigt die sämtlichen Schleifkurven von links nach rechts in obiger Reihenfolge.

Auf die starken Schwankungen der  $Fe^{+++}$  wurde aus dem schon oben angeführten Grund kein Wert gelegt, da ja an der

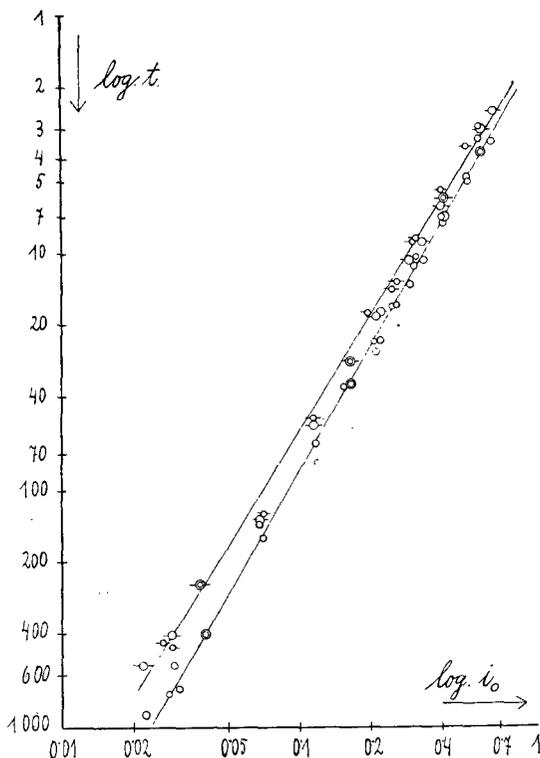


Fig. 4

Elektrode sofort nach Einsetzen Reduktion eintritt, so daß die Konzentration der Elektrodenschicht an  $Fe^{+++}$  gleich ist  $Fe^{+++} \times 3/2$  + der analytisch gefundenen Konzentration der  $Fe^{+++}$ .

Bei Versuchsreihe 1 (Fig. 3) stellte sich also die Konzentration an der Elektrode auf 314.1 g Ferrosulfat im Liter. Die Sättigungskonzentration für Ferrosulfat in reinem Wasser ist nach Landolt-Börnstein 21% bei 20.1° C, was bei einem spezifischen Gewicht von 1.191, 0.250 g pro  $cm^3$  entspricht.

Die Theorie der Bedeckungskurve in der Arbeit von W. J. Müller und Konopicky (Nr. 6) hat das über-

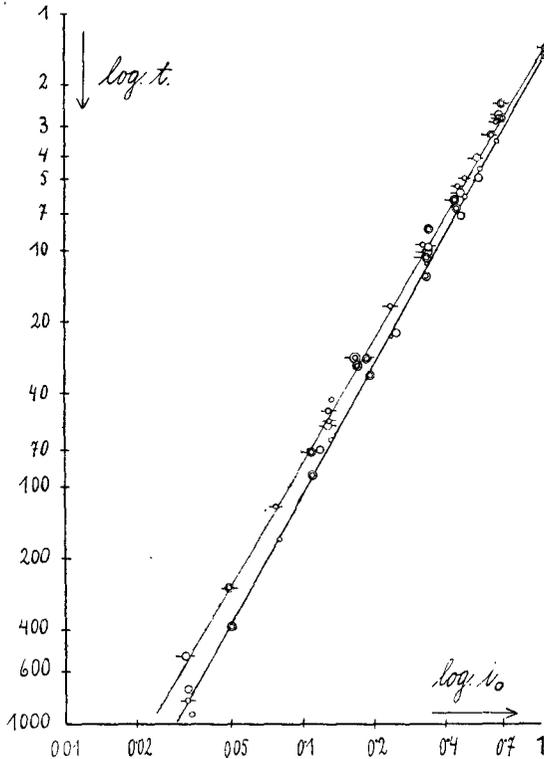


Fig 5.

raschende Resultat ergeben, daß die Schicht, welche die Bedeckung bildet, aus Eisensulfat-Heptahydrat bestehen muß. Die große Abhängigkeit der Passivierungszeit von der Ferrosulfatkonzentration, wie sie namentlich bei Betrachtung der Fig. 8 ohne weiteres zu ersehen ist, spricht sehr dafür, daß dieses Resultat richtig ist.

Für die Diskussion der Resultate ist folgendes zu bemerken: 1 Liter 1 n. Schwefelsäure mit Ferrosulfat (kristallisiert) bei 20° C gesättigt, enthält 240.4 g Ferrosulfat (wasserfrei). Hieraus geht hervor, daß im Moment des Einsetzens der Elektrode bei Versuchsreihe 1 an ihrer Oberfläche sofort eine übersättigte Lösung entsteht. Dies erklärt zweifellos die Tatsache, daß die Werte für die gespülte Elektrode kürzer sind, als für die geschliffene Elektrode. Bei der geschliffenen Elektrode sind offenbar bei Beginn des Versuches noch keine oder sehr wenig Keime vorhanden. Selbstverständlich wird sich, nachdem die Ausscheidung des Ferrosulfats eingesetzt hat, die schon vorhandene Übersättigung mitaufheben. Deshalb sind die mit der konzentriertesten Lösung erhaltenen Zeiten die kürzesten. Beim Spülen mit Sauerstoff werden offenbar nicht alle Keime entfernt, auch kann die Aufrauung der Oberfläche durch den ersten Versuch die Kristalli-

sation fördern und endlich ist es nicht ausgeschlossen, daß noch ein, wenn auch kleiner Teil der Oberfläche bedeckt zurückbleibt. Infolgedessen tritt natürlich die Ausscheidung beim neuen Versuch (Spülversuch) momentan ein und die Folgen aller drei Ursachen muß sein, daß bei gleicher Stromdichte eine kürzere Zeit erhalten wird. Wird die Lösung verdünnt, tritt diese Wirkung zurück. Man sieht, daß auf Fig. 3, 4 und 5 die „Spülkurve“ der „Schleifkurve“ sich immer mehr nähert und daß die beiden auf Fig. 6 praktisch vollkommen zusammenfallen. Die Werte für

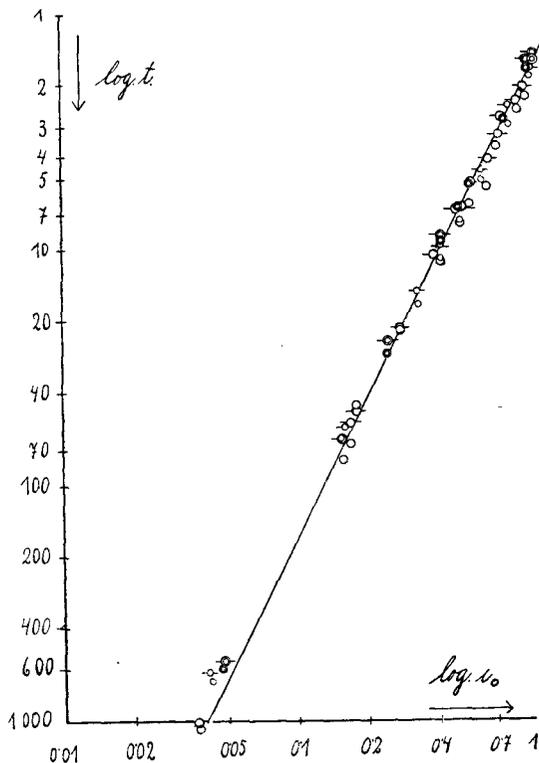


Fig. 6.

jede einheitliche Behandlungsart liegen mit geringen Schwankungen auf einer logarithmischen Geraden. Um die Fehler zu beurteilen, geben wir in einigen Tabellen den Vergleich der aus der durchgelegten logarithmischen Geraden berechneten Werte und der gefundenen Werte.

Die Berechnung wurde für vier Kurven durchgeführt, indem man neben den beobachteten Wert der Stromdichte den nach der Formel  $t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$  berechneten setzte. In Spalte 6 der Tabellen 1—4 sind die Abweichungen der gefundenen Stromdichten von den berechneten in Prozenten der letzteren dem Vorzeichen nach angegeben.

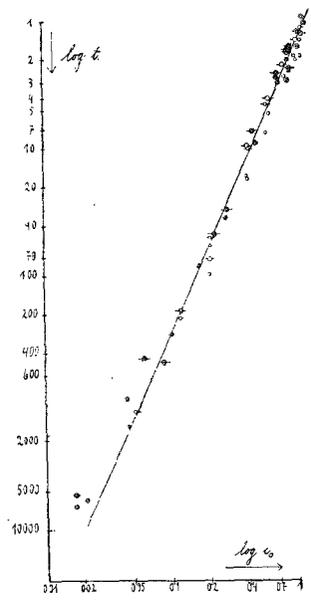


Fig. 7

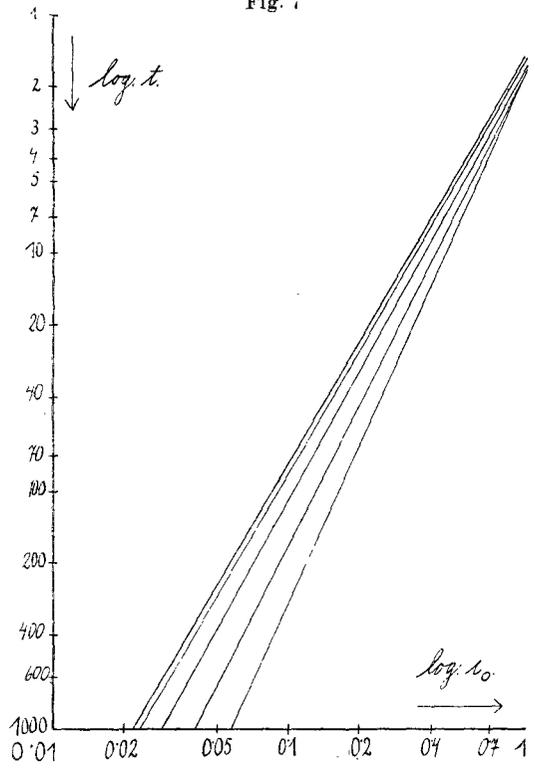


Fig. 8

Tabelle 1.  
Versuchsreihe II (Fig. 4).  
Spülkurve.

Herstellung des Elektrolyten:  $\frac{1}{4}$  n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt mit  $H_2O_2$  teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 145·4 g Ferrosulfat und 52·18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve:  $+\log. t = -1\cdot61 \log. i_0 + 0\cdot17026$ .

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	2	2·6	0·678	0·705	- 3·82
12	1	3·0	0·588	0·645	- 8·83
8	0·5	3·1	0·604	0·632	- 4·43
10	1	3·65	0·523	0·571	- 8·4
8	1	5·55	0·408	0·440	- 7·27
6	0·5	6	0·423	0·419	+ 0·95
8	2	6·5	0·410	0·398	+ 3·01
7	1	8·8	0·321	0·331	- 3·02
6	1	9·1	0·312	0·324	- 3·7
6	2	9·2	0·344	0·322	+ 6·83
6	2	11·2	0·307	0·285	+ 7·71
5	1	13·4	0·263	0·255	+ 3·13
5	1	14·4	0·251	0·243	+ 3·28
4	1	18·2	0·200	0·210	- 4·75
4	2	18·2	0·226	0·210	+ 7·61
4	2	18·6	0·216	0·208	+ 3·84
2	0·5	29	0·169	0·158	+ 6·96
2	1	50·4	0·118	0·112	+ 5·35
2	2	52·5	0·118	0·109	+ 8·25
1	1	126·3	0·072	0·063	+ 11·73
1	2	135	0·069	0·061	+ 13·11
K. g.	0·5	253	0·038	0·041	- 7·31
K. g.	2	410	0·029	0·030	- 3·33
K. g.	1	446	0·027	0·029	- 7·63
K. g.	1	458	0·029	0·028	+ 3·24
K. g.	2	550	0·022	0·025	- 12·0

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 6·98%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 1·37%.

Tabelle 1a.  
Versuchsreihe II (Fig. 4).  
Schleifkurve.

Herstellung des Elektrolyten:  $\frac{1}{4}$  n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt, mit Wasserstoffsperoxyd teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 145·4 g Ferrosulfat und 52·18 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve:  $+\log. t = -1\cdot71 \log. i_0 + 0\cdot21748$ .

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	1	3·4	0·588	0·655	- 10·33
12	2	3·5	0·668	0·644	+ 3·59
8	0·5	3·86	0·604	0·608	- 0·65
10	2	4·95	0·525	0·526	- 0·19
10	1	5·15	0·532	0·514	+ 3·5
6	0·5	7·2	0·427	0·423	+ 0·94
8	1	7·22	0·408	0·422	- 3·31

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T
8	2	7·55	0·417	0·411	+ 1·45
7	1	10·6	0·321	0·337	- 4·74
6	1	11·0	0·344	0·330	+ 4·07
6	2	11·6	0·317	0·320	- 0·93
6	2	13·9	0·304	0·288	+ 5·55
5	1	16·8	0·264	0·257	+ 2·65
5	1	17·2	0·252	0·254	- 0·78
4	2	23·6	0·226	0·211	+ 7·1
4	1	24	0·213	0·209	+ 1·91
4	2	26·8	0·216	0·196	+ 9·25
2	0·5	36	0·169	0·165	+ 2·42
3	1	37	0·158	0·162	- 2·34
2	2	64	0·119	0·118	+ 0·84
2	1	67·3	0·120	0·114	+ 5·26
1	2	141	0·070	0·074	- 6·06
1	1	160	0·071	0·069	+ 2·4
K. g.	0·5	409	0·040	0·0398	+ 1
K. g.	2	553	0·030	0·033	- 10·4
K. g.	1	688	0·031	0·029	+ 5·76
K. g.	1	728	0·028	0·0285	- 1·75
K. g.	2	891	0·023	0·026	- 11·41

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 5·13%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 0·97%.

## Tabelle 2.

### Versuchsreihe IV (Fig. 6).

Herstellung des Elektrolyten:  $\frac{1}{1}$  n. Schwefelsäure wurde mit krist. Ferrosulfat gesättigt mit  $H_2O_2$  teilweise oxydiert und entsprechend verdünnt. Zusammensetzung: 1 l enthielt 77·36 g Ferrosulfat und 33·36 g Ferrisulfat.

Gleichung der Kurve:  $\log. t = - 1·95 \log. i_0 + 0·26482$ .

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
12	0·5	1·56	1·066	1·088	- 2·02
10	0·5	1·59	1·006	1·078	- 6·6
12	0·5	1·62	1·066	1·069	+ 0·0
12	1	1·74	1·020	1·029	- 0·70
10	0·5	1·75	1·006	1·026	- 1·96
12	1	1·86	1·030	0·994	+ 3·70
12	2	2·11	0·962	0·932	+ 3·2
12	2	2·26	0·982	0·900	+ 9·1
12	2	2·4	0·894	0·873	+ 2·4
8	1	2·5	0·824	0·855	- 3·6
12	2	2·61	0·908	0·836	+ 8·61
8	0·5	2·76	0·765	0·812	- 5·7
8	0·5	2·85	0·785	0·799	- 1·7
8	1	3·0	0·824	0·778	+ 5·91
10	2	3·35	0·737	0·736	+ 0·0
10	2	3·71	0·737	0·698	+ 5·6
12	2	4·2	0·668	0·655	+ 1·9
10	1	4·7	0·628	0·618	+ 1·61
10	1	5·2	0·633	0·587	+ 7·83
6	0·5	5·3	0·567	0·581	- 2·4
6	0·5	5·4	0·563	0·576	- 2·42
12	2	5·5	0·663	0·573	+ 13·5
8	2	6·4	0·525	0·528	- 0·5
8	2	6·49	0·570	0·524	+ 8·77

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
6	1	6·57	0·510	0·521	- 2·1
6	0·5	6·7	0·497	0·515	- 3·45
6	0·5	6·8	0·493	0·512	- 3·71
6	1	7·56	0·510	0·485	+ 5·13
8	2	7·8	0·517	0·477	+ 8·43
4	0·5	8·9	0·423	0·446	- 5·15
4	0·5	9·4	0·426	0·433	- 2·3
6	1	9·8	0·417	0·424	- 1·6
6	2	10·8	0·393	0·404	- 2·7
6	1	11·2	0·422	0·396	+ 6·56
6	2	11·7	0·415	0·387	+ 7·23
4	1	15·2	0·335	0·339	- 1·1
4		17·4	0·335	0·316	+ 6·06
4	2	20·2	0·280	0·293	- 5·7
4	2	22·5	0·282	0·277	+ 1·78
2	0·5	24·7	0·247	0·264	- 6·44
2	0·5	25·6	0·247	0·259	- 4·63
2	2	46	0·182	0·192	- 5·7
2	2	49	0·182	0·186	- 2·1
2	2	55	0·167	0·175	- 4·5
2	1	57	0·159	0·172	- 12·8
2	1	63	0·154	0·163	- 5·52
2	2	64	0·157	0·162	- 3·0
2	2	67	0·172	0·158	+ 8·86
2	2	78·5	0·157	0·146	+ 7·6
K. g.	0·5	563	0·048	0·053	- 10·16
K. g.	0·5	602	0·047	0·051	- 7·79
K. g.	1	622	0·041	0·051	- 18·4
K. g.	1	666	0·042	0·049	- 14·2
K. g.	2	1037	0·036	0·039	- 6·4
K. g.	2	1093	0·037	0·038	- 1·3

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 6·36 %.

Mittlerer Fehler des Resultates: 0·86 %.

### Tabelle 3.

#### Versuchsreihe V (Fig. 7).

Elektrolyt:  $\frac{1}{4}$  n. Schwefelsäure. Titer: 0·94240.

Gleichung der Kurve:  $+\log. t = -2·19 \log. i_0 + 0·26482$ .

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
8	0·5	1·03	1·207	1·303	- 7·27
8	0·5	1·1	1·258	1·265	- 0·57
10	1	1·22	1·177	1·206	- 2·42
8	0·5	1·27	1·127	1·185	- 4·87
8	1	1·34	1·030	1·156	- 10·88
12	2	1·35	1·178	1·152	+ 2·34
10	2	1·5	1·068	1·098	- 2·72
10	1	1·57	1·158	1·075	+ 7·65
6	0·5	1·7	0·926	1·036	- 10·62
8	0·5	1·7	1·107	1·037	+ 6·77
6	0·5	1·8	0·926	1·010	- 8·37
8	0·5	1·85	0·905	0·998	- 9·23
8	0·5	1·9	0·905	0·986	- 8·11
12	2	2·0	1·154	0·963	+ 9·86
8	1	2·02	1·030	0·958	+ 7·48
8	0·5	2·15	0·905	0·931	- 2·78
10	2	2·16	1·056	0·917	+ 15·2
8	2	2·35	0·825	0·894	- 7·77

Volt	$F_0$ (cm <sup>2</sup> )	Zeit	$i_0$ gef. (Amp.)	$i_0$ ber. (Amp.)	% Fehler d. T.
8	0·5	2·5	0·946	0·869	+ 8·52
8	0·5	2·6	0·946	0·854	+10 72
6	0·5	2·7	0·744	0·839	- 11·3
6	0·5	2·83	0·724	0·820	- 11·6
6	0·5	2·9	0·734	0·812	- 9·61
8	2	2·92	0·859	0·810	+ 6·08
8	0·5	3·12	0·905	0·786	+ 15·23
6	0·5	3·2	0·765	0·777	- 1·58
6	2	4·25	0·628	0·682	- 7·88
6	1	4·7	0·598	0·652	- 8·17
6	2	5·6	0·639	0·602	+ 5 79
4	0·5	7·6	0·473	0·523	- 9·63
6	1	7·94	0·608	0·513	+ 18·57
4	0·5	9·56	0·497	0·471	+ 5·45
4	2	10·00	0·420	0·462	- 9·05
4	1	10·5	0·432	0·452	- 4·4
4	1	17·4	0·412	0·358	+ 14 95
4	2	18·2	0·417	0·351	+ 18·83
2	0·5	31·00	0·286	0·275	+ 3·74
2	0·5	35·5	0·280	0·259	+ 8·03
2	0·5	48	0·225	0·225	+ 0·00
2	1	51	0·210	0·219	- 4·28
2	1	59	0·211	0·205	+ 2·7
2	2	75	0·214	0·184	+ 16·05
2	0·5	85	0·171	0·174	- 1·53
2	2	98	0·209	0·163	+ 21·95
1	0·5	189	0·121	0·121	+ 0·00
1	1	189	0·122	0·122	+ 0·82
1	1	222	0·121	0·113	+ 6·44
1	0·5	230	0·101	0·099	+ 1·41
0·5	0·5	448	0·062	0·081	- 24·19
1	2	482	0·087	0·079	+ 10 5
1	2	492	0·088	0·079	+ 13 3
0·5	0·5	932	0·045	0·058	- 23·38
0·5	1	1192	0 051	0·052	- 1·92
0·5	1	1530	0·045	0·046	- 2·80
K. g.	0 5	5370	0·017	0·026	- 34·47
K. g.	0·5	5860	0·020	0·025	- 19·90
K. g.	0·5	6540	0·017	0·024	- 28·45

Mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung: 11·76%.

Mittlerer Fehler des Resultates: 1·55%.

Die Abweichungen verteilen sich ziemlich gleichmäßig auf + und -. Der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen ergab sich für die Schleifkurve der Versuchsreihe 2 (Tabelle 1) zu zirka 5%, bei der Spülkurve zu zirka 7%. Der mittlere Fehler der Gesamtkurven war  $\pm 1$  bzw. 1·4%. Im halbverdünnten Elektrolyten, Versuchsreihe 4 (Tabelle 2), betrug der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen zirka 6·4%, der mittlere Fehler des Resultates  $\pm 0·9\%$ . Bei der Versuchsreihe in n. Schwefelsäure (Tabelle 3) war der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtungen zirka 12%, der mittlere Fehler der Gesamtkurve  $\pm 1·6\%$ .

Wenn man die vielen Faktoren, welche bei der Bildung der Schicht mitwirken — vor allem Keimbildungsgeschwindigkeit, Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in Abhängigkeit

wechselnder Konzentration des Elektrolyten an Ferrosulfat —, betrachtet, so ist es klar, daß diese Bedeckungserscheinung als ein statistisches Phänomen zu betrachten ist, d. h. je nach schnellerem oder langsamerem Einsetzen der Keimbildung wird man Schwankungen der beobachteten Zeit bei gleicher Stromstärke zu erwarten haben, wie sie sich ja auch im Versuch zeigen. Dabei ist es interessant, daß die Schwankungen da am geringsten sind, wo die Verhältnisse das gleichmäßigste Verhalten erwarten lassen. Es ist dies bei den Schleifkurven in gesättigter oder schwach übersättigter Lösung der Fall. Die hinzugehörigen Spülkurven zeigen durchwegs etwas kürzere Zeiten aus den schon oben angeführten Gründen. 1. Werden beim Spülen mit Sauerstoff in der konzentrierten Lösung nicht alle Ferrosulfatkeime entfernt; 2. kann sogar noch ein kleiner Teil der Oberfläche bedeckt zurückbleiben. Diese beiden Tatsachen bewirken: 1. wie schon früher erwähnt, eine kürzere Zeit bei gleicher Stromdichte und 2. natürlich etwas größere Schwankungen.

In dem halbverdünnten Elektrolyten, Versuchsreihe 4 (Tabelle 2), fallen die Punkte der Spülkurve mit denen der Schleifkurve schon weitgehend zusammen. Allerdings liegen hier die Punkte an gespülter Elektrode erhalten, die durch **Unterstreichen** in der ersten Spalte der Tabellen gekennzeichnet sind, meistens auf der Minusseite, doch sind die Differenzen zu klein, um besondere Aufzeichnung einer getrennten Kurve zu rechtfertigen.

Daß die Fehler in der reinen Schwefelsäure (Tabelle 3) wesentlich größer sind, hängt natürlich damit zusammen, daß hier vom Anfang der Schichtbildung an sich zunächst die konzentrierte Ferrosulfatlösung auf der Anode bilden muß. Mit anderen Worten, zu der Zeit für die Schichtbildung kommt die Zeit für die Bildung der konzentrierten Lösungsschicht auf der Anode hinzu, infolgedessen müssen sich natürlich die Unregelmäßigkeiten in der Keimbildung doppelt bemerkbar machen. Bei Werten dieser Kurve, welche den außerordentlich langen Zeiten und geringen Stromdichten — bis zu zirka 6000 Sekunden bei einer Stromdichte von 17 Milliampere — entsprechen scheint hier der Fehler einseitig nach der Minusseite verteilt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies bei einem gewissen Abbiegen der Kurve von der Geraden entspricht. Auf alle Fälle kann man aber sagen, daß die geradlinig logarithmische Beziehung zwischen Zeiten von etwa 1500 Sekunden bis herunter zu 1 Sekunde, also einer Variation um das 1500fache und einer Variation der Stromdichte von 0.02 Amp. bis 1.3 Amp., also etwa dem 60fachen, durch die angegebene Gleichung wiedergegeben wird. Auch hier liegen die „gespült“ aufgenommenen Punkte mehr auf der Minusseite, doch gilt hier das gleiche wie bei voriger Versuchsreihe.

## II. Prüfung der Deckschicht.

Aus den theoretischen Berechnungen von W. J. Müller und K. Konopický hat sich, wie oben erwähnt ergeben, daß die sich bildende Deckschicht im Gegensatz zu allem, was man nach den bisherigen theoretischen Anschauungen erwarten sollte, aus  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , also dem bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Hydrat des Eisensulfats bestehen muß. Um dieses Resultat zu prüfen, haben wir die Schicht, welche sich bei Anwendung einer Stromdichte von 0.125 Amp. in einem an Eisensulfat gesättigten Elektrolyten bildet, in einem Reflektionspolarisations-Mikroskop der Firma Reichert geprüft. Das Resultat ist in den folgenden Figuren 9—14 dargestellt.

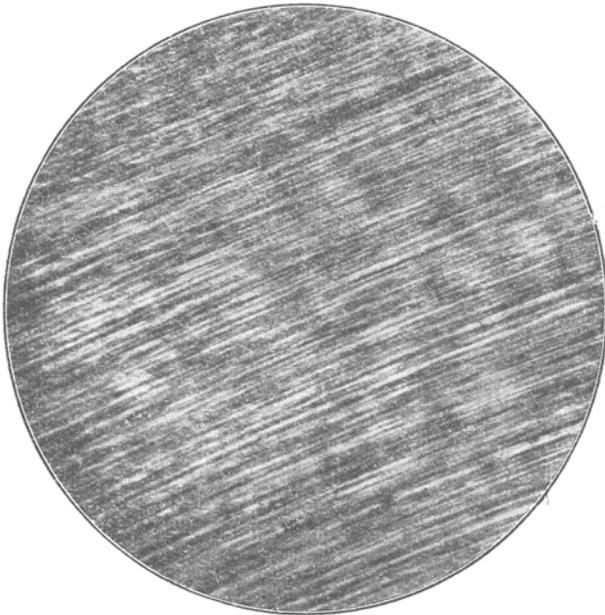


Fig. 9.

Fig. 9 zeigt die für den Versuch vorgeschliffene Elektrode in 33facher Vergrößerung. Man sieht deutlich die durch das Schmirgeln hervorgerufene Strichpolitur. Fig. 10 und 11 zeigen die Aufnahmen derselben Eisenoberfläche in zwei um  $45^\circ$  verschiedenen Stellungen bei gekreuztem Nikol nach eingetretener Bedeckung. Man sieht, daß das Metall vollständig von einer stark doppelbrechenden großkristallinisch ausgebildeten Substanz bedeckt ist (die auf der einen Aufnahme dunkel erscheinende Stelle zeigt in der anderen Stellung Aufhellung und umgekehrt). Daß es sich tatsächlich um gewöhnliches Eisenvitriol, Eisensulfatheptahydrat, handelt, beweist Fig. 12, welche erhalten wurde, nachdem das Blöckchen mit der Bedeckung fünf Minuten

in einem Trockenschrank von  $120^{\circ}$  gestellt worden war. Das Bild zeigt, daß die stark doppelbrechende Schicht sich in eine an-



Fig. 10



Fig. 11

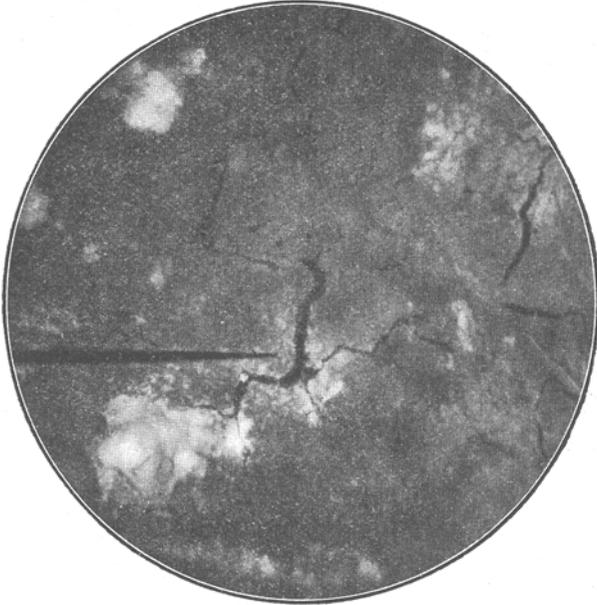


Fig. 12

nähernd diffus gleichmäßig doppelbrechende Schicht verwandelt hat, welche an einzelnen Stellen von Rissen durchzogen war. Diese Umwandlung erklärt sich durch die natürlich eintretende

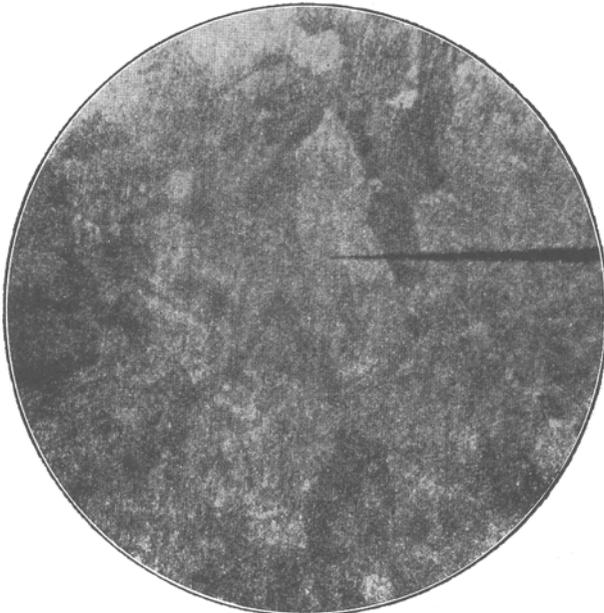


Fig. 13

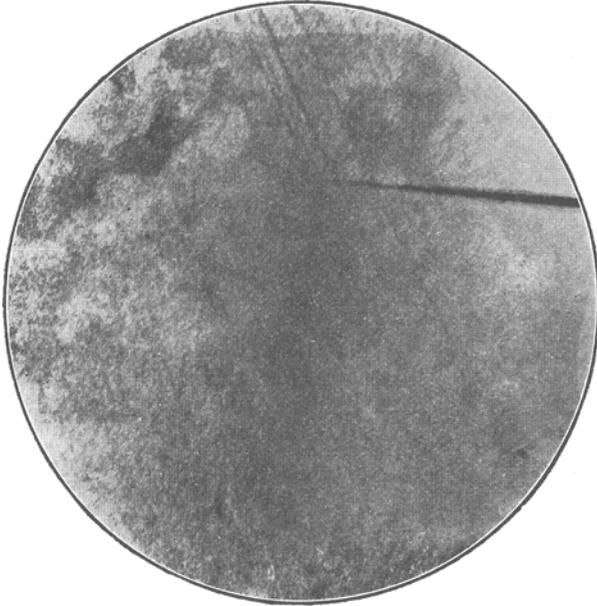


Fig. 14

Entwässerung des Eisensulfats bei der hohen Temperatur. Fig. 13 zeigt die Struktur des Eisens, nachdem die Schicht mit Wasser abgewaschen wurde. Man sieht außer der Struktur des Elektrolyteisens noch die Schleifkratzer, die vom Schleifen zurückgeblieben sind. Fig. 14 zeigt eine analoge Struktur, nur wurde hier die Ferrosulfatschicht durch anodisch entwickelten Sauerstoff (Spülen) weggespült. Die Bilder lassen keinen Zweifel daran übrig, daß die Bedeckung tatsächlich durch Eisensulfatheptahydrat erfolgt, wie das aus der Theorie der Bedeckungskurven l. c. abgeleitet wurde.

### III. Das Verhalten ungeschützter und rotierender Eisenelektroden bei der Passivierung.

Nach den vorstehenden Ausführungen läßt sich leicht voraussehen, was die Wirkung sein muß, wenn mit einer nicht geschützten Elektrode gearbeitet wird, oder wenn gar gerührt wird. Der Effekt muß in beiden Fällen derselbe, nur quantitativ verschieden sein. An der nicht geschützten Elektrode wird ein Teil des in Lösung gehenden Eisens durch Konvektion entfernt werden, weil die durch in Lösung gehen entstehende Ferrosulfatlösung ein anderes spezifisches Gewicht als die umgebende Lösung hat. Ist sie schwerer, wird sie herabsinken, ist sie leichter, wird sie aufsteigen. Rührung wird diesen Effekt nur noch vergrößern. Benutzt man eine gesättigte Ferrosulfatlösung als Elektrolyten, so muß die Wirkung eine kleinere sein, als wenn

reine n. Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet wird. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Ist die Stromdichte so groß, daß in der an der Elektrode anliegenden Schicht sofort starke Übersättigung und somit Keimbildung eintritt, werden sich die zur Passivierung notwendigen Zeiten von denen an der geschützten Elektrode beobachteten nur wenig unterscheiden. Ist die eintretende Übersättigung nur klein oder nicht vorhanden, so werden die Zeiten schon bei der frei hängenden Elektrode stark in die Höhe gehen, während im Falle der Rührung die Zeiten sehr groß werden, eventuell auch eine Passivierung überhaupt nicht mehr eintritt.

Die zu diesen Überlegungen angestellten Versuche ergaben eine vollständige Bestätigung der Erwartungen. Es wurden dieselben Elektrolyteisen-Elektroden wie bei den vorher geschilderten Versuchen benutzt, nur wurden die Elektroden mit der Stirnfläche frei nach unten in die Flüssigkeit hängend verwendet. Die Elektrode war auf der Rührvorrichtung eines der bekannten Rühr-Elektrolysenstative befestigt, die Rührung wurde durch die Rotation der Elektrode selbst bewirkt.

In den nachstehenden Tabellen 4 und 5 sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. In Spalte 1 und 2 sind Stromdichte und Passivierungszeit für die geschützte Elektrode eingetragen. Spalte 3 und 4 enthalten die entsprechenden Zahlen

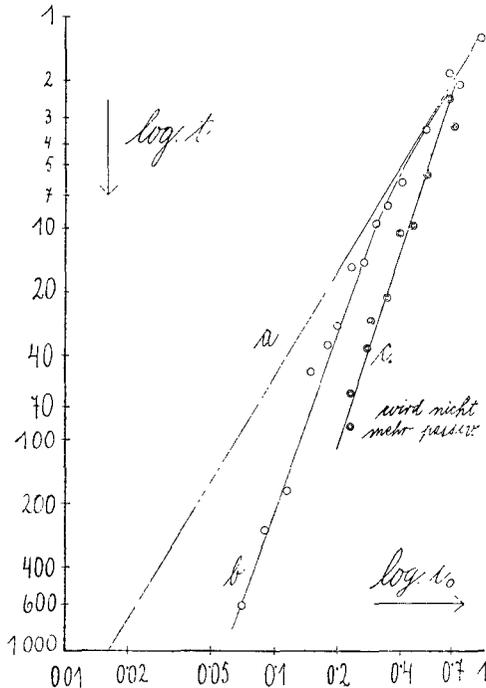


Fig. 15

für die hängende Elektrode, Spalte 5 und 6 für die rotierende Elektrode.

Tabelle 4 und Fig. 15 beziehen sich auf den gesättigten Elektrolyten, welcher zu den Versuchen der Fig. 3 verwendet wurde. Das Resultat bestätigt die Erwartungen vollständig. Im gesättigten Elektrolyten ist die Zeitdifferenz zwischen hängender und geschützter Elektrode bis zu einer Stromdichte von 0·31 Amp. ganz unwesentlich. An der rotierenden Elektrode sind die Zeiten bei hohen Stromdichten ebenfalls nur unwesentlich höher,

Tabelle 4 (Fig. 15).

Elektrolyt derselbe, der zu Versuchsreihe I (Fig. 3) verwendet wurde. Elektrodenoberfläche  $1 \text{ cm}^2$ .

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve a		Kurve b		Kurve c	
Spülwerte aus Versuchsreihe I					
$i_0$ (Amp.)	Zeit	$i_0$ (Amp.)	Zeit	$i_0$ (Amp.)	Zeit
1·000	1·22	1·000	1·3	0·740	3·4
0·790	1·78	0·790	2·18	0·700	2·55
0·700	2·15	0·700	1·93	0·540	5·7
0·540	3·3	0·540	3·5	0·460	10·0
0·410	5·2	0·410	6·2	0·400	10·8
0·350	6·6	0·350	8·02	0·350	21·7
0·310	8·2	0·310	9·9	0·290	28
0·275	10	0·275	14·8	0·280	38·1
0·240	12·4	0·240	15·85	0·230	62
0·235	12·8	0·235	15·46	0·230	87·6
0·200	16·5	0·200	29·5	0·1800	wird nicht mehr passiv
0·180	19·6	0·180	35·8		
0·150	26·5	0·150	48		
0·115	41·5	0·115	175		
0·090	62	0·090	270		
0·070	92	0·070	608		
0·042	210	0·042	wird nicht mehr passiv		
0·031	340				

bei 0·54 Amp. schon beinahe doppelt so groß, bei 0·23 Amp. schon sechsmal so groß, bei 0·18 Amp. wo an der frei hängenden Elektrode die Zeit schon ungefähr auf das Doppelte gestiegen ist, war die rotierende Elektrode nach 5 Minuten noch nicht passiv.

Noch größer sind, wie zu erwarten war, die Unterschiede in n. Schwefelsäure, siehe Tabelle 5 (Fig. 16). Hier unterscheiden sich die Zeiten an der hängenden Elektrode bis zu einer Stromdichte von ungefähr 0·61 Amp. zwar nur unwesentlich von den Zeiten an der geschützten Elektrode. Bei 0·48 Amp. tritt eine Erhöhung auf den ungefähr dreifachen Wert ein und bei einer Stromdichte von 0·36 Amp. wird die Elektrode nicht mehr passiv, wohl aber waren Pulsationen bemerkbar. An der rotierenden Elektrode war die Zeit schon bei einer Stromdichte von 0·71 auf mehr als das 25fache gestiegen und bei 0·61 Amp. trat nach

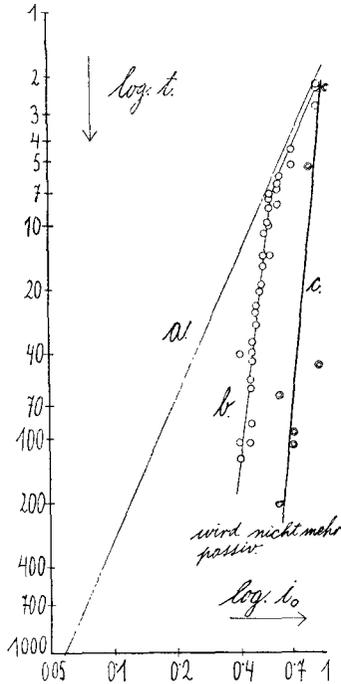


Fig. 15

fünf Minuten noch keine Passivierung ein. Wie die Tabelle 5 zeigt, hatte man hier mit besonders großen Schwankungen zu rechnen.

Die Versuche beweisen, daß zur Aufklärung der komplizierten, bei der Passivierung vorliegenden Verhältnisse die Einführung der geschützten Elektrode und der Zeitbeobachtung unumgänglich notwendig war, daß es sich hierbei also nicht, wie manchmal in der Literatur erwähnt, um eine „willkürliche Wahl“ der Versuchsbedingungen derart handelt, daß Übersättigungserscheinungen in der Elektrodenschicht eintreten, also die Diffusion erschwert wird.

Tabelle 5 (Fig. 16).

Elektrolyt 1 n. Schwefelsäure. Titer: 0.9424. Elektrodenoberfläche 1 cm<sup>2</sup>.

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve a		Kurve b		Kurve c	
Werte aus Versuchsreihe 5					
Fig. 7					
<i>i</i> <sub>0</sub> (Amp.)	Zeit	<i>i</i> <sub>0</sub> (Amp.)	Zeit	<i>i</i> <sub>0</sub> (Amp.)	Zeit
0.920	2.1	0.920	2.3	1.050	2.3
			2.2		
			2.8		

Geschützte Elektrode		Hängende Elektrode		Hängende Elektrode rotierend	
Kurve <i>a</i>		Kurve <i>b</i>		Kurve <i>c</i>	
Werte aus Versuchsreihe 5 Fig. 7					
$i_0$ (Amp.)	Zeit	$i_0$ (Amp.)	Zeit	$i_0$ (Amp.)	Zeit
0.710	3.6	0.710	5.3	0.940	45.5
			4.5		
0.630	5.0	0.630	6.0	0.850	5.4
0.610	5.3	0.610	8.1	0.710	107.0
			6.9		95
			6.9		
			6.4		
			8.3		
0.560	6.4	0.560	10.2	0.610	schnell rot. 63 langsam rot. 20
			8.4		bei geringeren Strom-
			14.0		dichten wird das Eisen
			7.2		nicht mehr passiv
			7.6		
0.550	6.7	0.550	9.9		
0.530	7.3	0.530	11.1		
0.520	7.6	0.520	15.6		
			14.0		
0.510	8.0	0.510	19.2		
0.500	8.3	0.500	20.8		
0.490	8.6	0.490	20.4		
0.480	9.0	0.480	30		
			24		
			24		
			25.8		
0.460	10.0	0.460	35.4		
			44		
			39.4		
0.450	10.4	0.450	40		
			105.2		
			54		
			59.1		
			86.4		
0.400	13.4	0.400	41		
			126		
			105.3		
0.360	16.8	0.360	Auftreten von Pulsationen		
0.350	17.6	0.350	Das Eisen wird nicht mehr passiv		
0.045	1680.0				

#### IV. Passivierungszeit und Oxydschicht.

In seinen interessanten Arbeiten<sup>1</sup> hat Herr Evans nachgewiesen, daß sich Elektrolyteisen schon an der Luft mit einer Oxydschicht bedeckt, welche imstande ist, das Eisen gegen die sofortige Umsetzung mit einer  $\frac{1}{20}$ -*m*-Kupfernitratlösung zu schützen. Noch besser schützende Schichten erhielt er durch schwaches Anlassen, wobei die Schicht in bekannter Weise durch Interferenzfarben erkennbar war, sowie durch längeres Baden in einer 1-*m*-Kaliumchromatlösung.

<sup>1</sup> Journal of the Chemical Society, Sept. 9, 1927, p. 363—367.

Um die Wirkung derartiger Oxydschichten bei Passivierung in den von uns benutzten Elektrolyten festzustellen, wurde einmal eine geschützte Elektrode aus Elektrolyteisen von  $2\text{ cm}^2$  Oberfläche 23 Stunden lang der Einwirkung einer 1-*m*-Lösung von Kaliumchromat ausgesetzt, mit destilliertem Wasser abgespült, vorsichtig getrocknet und zur Messung in einem der Versuchsreihe 1 entsprechenden Elektrolyten (an Ferrosulfat gesättigt) verwendet. Hierauf wurde die Elektrode herausgenommen, frisch geschliffen und sofort wieder eingesetzt, wobei die in Tabelle 6 gegebenen Werte erhalten wurden. Eine zweite Elektrode wurde vorsichtig auf Blau angelassen und mit der angelassenen und nachher mit der frisch aufpolierten Elektrode dieselben Versuche angestellt. (Siehe Tabelle 7.)

Tabelle 6.

Eine Elektrolyteisen­elektrode ( $2\text{ cm}^2$ ) wurde poliert, für 23 Stunden der Einwirkung einer  $\frac{1}{1}$  m.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung ausgesetzt, mit destilliertem Wasser abgespült, getrocknet (mit Filterpapier) und nun zur Messung verwendet.

	$i_0$ (MA).	Abfallzeit (Sek.)
Nach 1min. Spülen	380	14·8
und 1 „ Rasten . . . . .	370	9·4
„ . . . . .	380	9·4
„ . . . . .	380	9·6
„ . . . . .	380	9·6

Nun wurde die Elektrode poliert:

	$i_0$	Abfallzeit
Nach 1min. Spülen	390	14·0
und 1 „ Rasten . . . . .	390	9·0
„ . . . . .	390	9·0
„ . . . . .	390	9·0

Tabelle 7.

Eine zweite Elektrode wurde angelassen und dann zur Messung verwendet.

	$i_0$ (MA).	Abfallzeit (Sek.)
Nach 1 Min. spülen	400	12·5
und 1 „ rasten . . . . .	400	8·0
„ . . . . .	400	7·6

Nun wurde die Elektrode poliert.

	$i_0$	Abfallzeit
Nach 1 Min. spülen	390	11·6
und 1 „ rasten . . . . .	390	7·6
„ . . . . .	400	6·8

Aus den Tabellen sieht man ohne weiteres, daß bei ungefähr gleicher Stromdichte die Passivierungszeiten an der oxydierten und frisch polierten Elektrode in den Fehlergrenzen übereinstimmen. Auch die nach einmaligem Spülen erhaltenen

Werte zeigen in den Fehlergrenzen keine Unterschiede. Diese Resultate beweisen ganz eindeutig, daß die Oxydschichten bei anodischer Beladung in saurer Lösung sofort teilweise gelöst, teilweise abgestoßen werden und daß sie gegen anodische Beanspruchung keinerlei passivierende Wirkung besitzen. Hiermit ist einwandfrei nachgewiesen, daß bei unseren Versuchen in stark saurer Lösung die Oxydschicht auf die Erscheinung der anodischen Passivierung nicht den geringsten Einfluß hat.

Dieses Resultat deckt sich mit allen Beobachtungen von Schönbein, welcher konstatiert hat, daß eine Anlaßschicht auf die spontane Passivierung des Eisens in konzentrierter Salpetersäure keinen Einfluß hat, sondern einfach abgestoßen wird. Diese Versuche lassen sich leicht wiederholen. Taucht man eine Stricknadel in Salpetersäure von 1·18 spezifisches Gewicht ein, so geht sie nach einigen Pulsationen in Lösung. Anlassen auf die verschiedensten Interferenzfarben ändert an dem Verhalten nichts, auch die angelassene Nadel geht nach einigen Pulsationen dauernd in Lösung. Beim Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure von 1·36 spezifisches Gewicht bleibt sowohl die blanke wie auch die angelassene Nadel unangegriffen und beide behalten die so erlangte Passivität auch beim Eintauchen in die verdünnte Säure bei. Hieraus geht die Nichtwirksamkeit der Oxydschichten klar hervor. Es stimmt auch mit den Angaben von Förster<sup>1</sup> überein, daß selbst der starke Oxydüberzug des Edison'schen Eisens für den Betrag des Eisenpotentials belanglos ist.

Die außerordentliche Empfindlichkeit der aktiven Elektrode gegen Sauerstoff zeigt folgender Versuch: Man passiviert eine Elektrode und spült die Bedeckung durch starke Sauerstoffentwicklung weg. Solange die Elektrode nach Ausschalten des Stromes passiv ist, was am Potential leicht erkennbar ist, bewirkt ein mit einem Glasrohr darauf geblasener Luftstrom noch keinerlei Rosterscheinung. Im Moment, wo die Elektrode aktiv wird, sieht man sofort zunehmendes Rosten, wobei die so erzeugte Oxydschicht ebensowenig wie die oben erwähnten Oxydschichten auf die Zeiterscheinung irgendwelchen Einfluß hat. Dieser Versuch beweist, daß das Verhalten des aktiven Eisens gegen Sauerstoff ein völlig anderes ist als das des passiven Eisens. Da nach allen unseren Versuchen das gespülte passive Eisen mit keiner andersartigen Schicht bedeckt sein kann, liegt hier ein experimentum crucis für die Auffassung vor, daß aktives und passives Eisen verschiedene Zustände des Eisens selbst darstellen.

---

<sup>1</sup> Förster, Beiträge zur Kenntnis des elektrochem. Verhaltens des Eisens. Halle a. d. Saale 1909, S. 8.

## Zusammenfassung.

Aus der Theorie der Bedeckungspolarisation konnte durch Einführung der Hypothese, daß die bei der Bedeckung sich ausbildende Schicht um so dicker wird, je kleiner die angewandte Stromdichte ist, eine Formel für den Zusammenhang zwischen der zur Bedeckung notwendigen Zeit (Passivierungszeit) und der dazu verwendeten Stromdichte abgeleitet werden. Die Formel  $t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$  ergibt eine Kurve, welche als gerade Linie erscheinen muß, wenn Zeit und Stromdichte logarithmisch aufgetragen werden. Die Auftragung der in früheren Arbeiten von W. J. Müller gegebenen Werte der Passivierungszeit  $t_p$  und der mittleren Stromdichte, welche ja von der Anfangsstromdichte nur sehr wenig verschieden ist, ergab für Eisen, Nickel, Zink und Chrom, daß diese Beziehung für alle 4 Metalle jedenfalls sehr angenähert zutrifft. Genaue Versuche mit Eisen in verschiedenen Elektrolyten bei konstanter Temperatur zeigten, daß die Beziehung sowohl in ferro-ferrisulfathaltiger Schwefelsäure wie in n. Schwefelsäure gültig ist. Besondere Versuche zeigten an Hand von photographischen Aufnahmen, daß die Bedeckung in diesen Elektrolyten tatsächlich mit Ferrosulfatheptahydrat erfolgt, wie sich dies aus der Auswertung der Bedeckungskurven nach der Theorie der Bedeckungspolarisation ergeben hat.

Versuche mit frei hängenden und rotierenden Elektroden zeigten, daß hier die theoretisch zu erwartenden Effekte eintreten. Im Elektrolyten, der an Ferrosulfat gesättigt war, trat Passivierung an der frei hängenden Elektrode erst bei wesentlich höherer Stromdichte ein wie an der geschützten Elektrode und die Passivierungszeiten sind gegen die Zeiten an geschützter Elektrode verlängert. Bei sehr hohen Stromdichten waren die Zeitunterschiede geringer. Diese Effekte treten in n. Schwefelsäure noch stärker zu Tage. Die Passivierungszeiten sind an hängender Elektrode schon wesentlich länger als an geschützter Elektrode und die Grenze der passivierenden Stromstärke rückt bei rotierender Elektrode noch wesentlich höher. Der Vorgang selbst ist an geschützter, an frei hängender wie auch an rotierender Elektrode derselbe. Besonders interessant und für die Theorie wichtig war die Feststellung, daß weder eine durch Anlassen noch durch anhaltendes Baden in Kaliumchromatlösung nach Evans erzeugter Oxydüberzug auf die Passivierungsdauer von irgendwelchem Einfluß war. Hiemit ist auch experimentell eine Erklärung der Passivierung in saurer Lösung durch Oxydschichten ausgeschlossen.

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,  
Technische Hochschule, Wien.