

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XIV

Über die Passivität des Nickels

Von

WOLF JOHANNES MÜLLER, H. K. CAMERON¹ und W. MACHU

(Mit 16 Textfiguren und 3 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns² gezeigt, daß es sich bei der anodischen Passivierung von Nickel in normaler Schwefelsäure um Zeiterscheinungen handelt, welche analog den beim Eisen³ beobachteten Erscheinungen waren. Die Berechnung einer oszillographisch aufgenommenen Stromzeitkurve, welche in einer früheren Arbeit mit KONOPICKY⁴ nach dem in dieser Arbeit entwickelten Gesetz für die Bedeckung einer geschützten Anode vorgenommen wurde, ergab zwar eine gute Konstanz der Konstanten A , jedoch stimmte der darauf bestimmte Leitfähigkeitswert in der Grenzschiebt beim Einsetzen von $\frac{k}{s}(1-u)$ für Nickelsulfat $\cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nicht mit den bekannten Zahlen für die Leitfähigkeit einer an Nickelsulfatheptahydrat gesättigten Lösung überein, sondern blieb wesentlich dahinter zurück. Dagegen zeigte sich bei den Untersuchungen mit Löwy⁵, daß die in der ersten Arbeit mitgeteilten Werte von Anfangsstromstärke und Passivierungszeit der in letzterer Arbeit abgeleiteten Beziehung $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n}$ genügten. Die Versuche in der letztgenannten Abhandlung waren mit Elektroden aus Würfelnickel, welches be-

¹ Herr CAMERON spricht an dieser Stelle der Salters Institution London, seinen besten Dank für das Stipendium aus, das ihm das Arbeiten im Institut Prof. W. J. MÜLLER ermöglichte.

² W. J. MÜLLER, Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels. Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 559 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, 7. Heft.

³ W. J. MÜLLER, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens, Z. Elektrochem. 1924, S. 401.

⁴ W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Theorie der Passivitätserscheinungen I, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 711 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927.

⁵ W. J. MÜLLER und O. LÖWY, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928.

kanntermaßen etwas porös ist und wesentliche Mengen Kohlenstoff enthält, angestellt. Es war daher von Interesse, die Versuche mit möglichst reinem Nickel zu wiederholen. Zu diesem Zweck wurden uns von der Firma *Krupp*, Berndorf, Nickelproben in der für unsere Versuche notwendigen zylindrischen Form zur Verfügung gestellt, welche aus reinem Mondnickel stammten. Wir danken an dieser Stelle für die freundliche Verfügungstellung dieser Proben.

Schon bei der ersten Untersuchung war aufgefallen, daß im Gegensatz zum Eisen die Passivierungszeit sehr wesentlich von der Vorbehandlung der Elektrode (Ruhens im Elektrolyten usw.) abhing. Während bei den Nickelmustern in der ersten Arbeit in allen Fällen ein 5 Minuten langes Ruhenslassen nach erfolgter Passivierung genügte, um einigermaßen konstante Werte der Passivierungszeit zu erhalten, zeigte sich hier, daß die Passivierungszeit von der Ruhezeit im Elektrolyten weitgehend abhängig ist. In der Arbeit mit MACHU⁶ ist auf Seite 595 die nachstehende Fig. 1, welche den Zusammenhang zwischen Rastzeit in

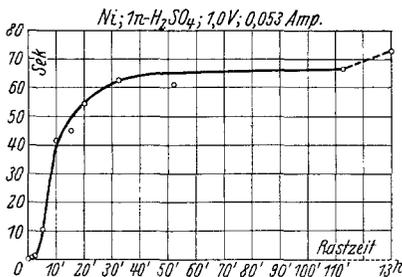


Fig. 1.

Minuten und Passivierungszeit in Sekunden für Nickel für eine bestimmte Stromdichte in 1·0 n. H₂SO₄ bei 1·0 Volt und 0·053 Amp. Stromdichte ergibt, mitgeteilt. Nach jeder Passivierung wurde an der Elektrode eine Minute lang Sauerstoff entwickelt und gepinselt, mit Zinkdraht durch Berühren aktiviert und dann der Strom unterbrochen.

Diese Erscheinung steht in Verbindung mit der Beobachtung von BYERS und THING (Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1919, S. 1902), welche Nickel in den verschiedensten Lösungen bei den verschiedensten Stromdichten passiv fanden.

In der vorliegenden Arbeit werden in erster Linie die Resultate von Versuchen mitgeteilt, welche zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Vorbehandlung und Passivierungszeit angestellt wurden und welche sich in ihrer Technik den entsprechenden Versuchen von MACHU über die Passivierungszeit von Eisen in neutraler Natriumsulfatlösung anschließen, u. zw. wur-

⁶ W. J. MÜLLER und W. MACHU, Aus den Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 474—580, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 580—598.

den diese Versuche nicht nur in 1·0 n. H_2SO_4 , sondern zur Feststellung des auch in anderen Fällen ⁷, wie Eisen, Zink und Kupfer, festgestellten Konzentrationseinflusses auch in konzentrierteren Säuren angestellt.

Nachdem durch diese Versuche das Verfahren zur Erreichung maximaler Passivierungszeiten gefunden war, wurde auch die Gültigkeit der i_0/t -Beziehung sowie der Bedeckungsgesetze geprüft. Über die Art der verschiedenartigen Bedeckungen sind dann Versuche unter Benutzung des Reflexionspolarisationsmikroskops mitgeteilt.

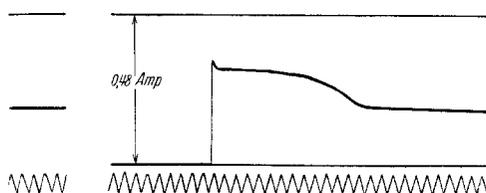


Fig. 2.

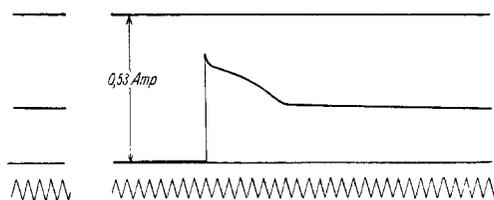


Fig. 3.

Die Passivierung frischer Nickelelektroden in n. Schwefelsäure.

Eine frisch geschliffene Nickelelektrode weist immer eine sehr kurze Passivierungszeit auf. Dies ist offenbar auf die natürliche vorhandene Oxydschicht zurückzuführen. Fig. 2 zeigt die Strom-Zeitkurve einer frisch geschliffenen Elektrode ohne Vorbereitung bei 4 Volt. Die Passivierungszeit beträgt hier $\frac{27}{100}$ Sekunden bei 0·33 Amp. Anfangsstromstärke gegenüber ungefähr 3 Sekunden für die gereinigte Elektrode und 13 Sekunden für

⁷ W. J. MÜLLER und O. LÖWY, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IV, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 73, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928; W. J. MÜLLER und L. HOLLECK, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII und VIII, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 409 u. 425, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 515 u. 531.

Eisen. Läßt man das Nickel längere Zeit bei 93° im Trockenschrank liegen, so tritt dadurch eine Verkürzung der Passivierungszeit ein. Fig. 3 zeigt die Oszillographenkurve nach einem Tag, wo die Passivierungszeit nur noch 0.13 Sekunden bei einer Anfangsstromstärke von 0.38 Amp. beträgt und Fig. 4 die Kurve unter gleichen Bedingungen nach acht Tage langem Liegen bei 95° C, wodurch die Passivierungszeit trotz der geringen Anfangsstromstärke von 0.287 Amp. noch etwas verkürzt wurde (0.12 Sekunden). Es zeigte sich also, daß durch das Lagern bei etwa 100° die auf dem Nickel befindliche Oxydschicht mit der Zeit etwas dichter wird.

Sodann wurden die in der Arbeit mit MACHU l. c. geschilderten Versuche mit Nickel wiederholt. Die verwendete geschützte Nickelelektrode hatte, wie alle in dieser Arbeit weiterhin benutzten Reinnickelelektroden, eine Oberfläche von 1.25 cm^2 . Bei 1 Volt angelegter Spannung ging durch die aktive Elektrode ein Strom

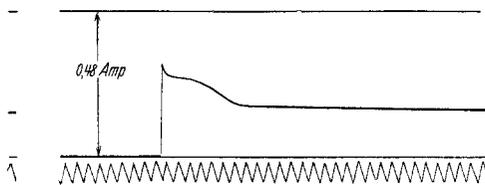


Fig. 4.

von der Stromstärke von 0.083 Amp. durch. Es wurde die Passivierungszeit notiert und durch Anlegen einer Spannung von 6 Volt mit einer Stromstärke von etwa 0.2 Amp. Sauerstoff an der Elektrode entwickelt. Nach Abstellen des Stromes wurden die Sauerstoffblasen mit dem Pinsel entfernt und durch Einschalten nach kürzerer oder längerer Rastzeit die Passivierungszeit bei 1 Volt angelegter Spannung erneut bestimmt. Hierbei zeigte sich analog den Resultaten von MÜLLER und MACHU, daß die Passivierungszeit von sehr kleinen Werten auf einen annähernd konstanten Wert anstieg, der nach etwa einer Stunde Rastzeit erreicht wurde und 75—80 Sekunden betrug.

Ein ganz anderes Verhalten zeigte die Elektrode, wenn sie nach der Passivierung bei 1 Volt angelegter Spannung, also ohne irgendeine Behandlung mit Sauerstoff, durch Bürsten gereinigt und in dem Elektrolyten rasten gelassen wurde. In diesem Falle betrug die Passivierungszeit bei 1 Volt angelegter Spannung und 0.038 Amp. Stromstärke zirka 147 Sekunden, welcher Wert re-

produzierbar war bei Rastzeiten von nicht unter 3 Minuten bis solchem von mehr als 1 Stunde.

Eine Reihe von derartigen Passivierungsversuchen, welche geeignet sind, die Verhältnisse klarzulegen, sind in Fig. 5 dargestellt. In dieser Figur stellt die Abszisse die Anzahl der gleichartigen Operationen, die Ordinate die dazugehörige Passivierungszeit dar. Die runden Punkte entsprechen einem Versuch, bei welchem die Nickelelektrode bei 1 Volt angelegter Spannung passiv geworden war, dann gebürstet und 5 Minuten im Elektrolyten ohne Strom rasten gelassen wurde. Die durch die Kreuze dargestellten Punkte wurden so erhalten, daß nach der Passivierungszeit bei 1 Volt angelegter Spannung, 20 Sekunden lang bei 6 Volt

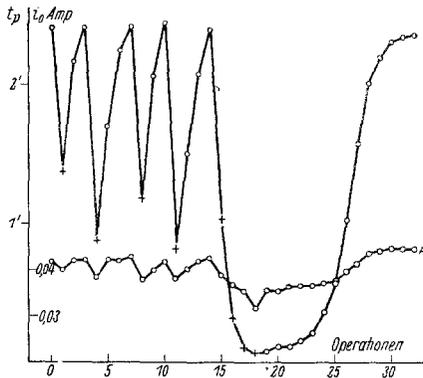


Fig. 5.

angelegter Spannung und einer Stromstärke von etwa 200 Milliampere Sauerstoff an der Elektrode entwickelt wurde. Auf der Ordinate der Fig. 5 sind gleichzeitig auch die zu jedem Versuch gehörigen Anfangsstromstärken aufgezeichnet, die entsprechenden Punkte sind in der mit *A* bezeichneten Kurve enthalten. Das Resultat dieser Versuche läßt sich folgendermaßen darstellen:

Wird eine Elektrode (Fig. 5), welche bei obiger Vorbehandlung 145 Sekunden Passivierungszeit zeigt, einmal mit Sauerstoff gespült, so sinkt die Passivierungszeit ungefähr auf die Hälfte, um nach zwei oder drei Operationen bei 1 Volt, d. h. ohne Sauerstoffentwicklung, auf den früheren Wert heraufzugehen. Wird dagegen die Sauerstoffentwicklung einigen Operationen hintereinander wiederholt, so sinkt die Passivierungszeit auf sehr kleine Werte und es bedarf etwa 15 Operationen ohne Sauerstoff

entwicklung, um die ursprüngliche Passivierungszeit von 145 Sekunden wieder zu erreichen. Die Anfangsstromstärke ist bei mit Sauerstoff behandelten Elektroden kleiner als bei nicht mit Sauerstoff behandelten und sinkt bei der vierfachen Wiederholung der Sauerstoffbehandlung von etwa 0.045 auf 0.032 Amp.

In Fig. 6 sind die Verhältnisse für verschiedene Behandlungszeiten mit Sauerstoff dargestellt. Die Rastzeiten sind hier genau die gleichen, ausgenommen die Zeit zwischen den beiden durch eine gestrichelte Linie verbundenen Punkten, wo die Rastzeit ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden betrug. Die verschiedenen Zeiten der Sauerstoffbehandlung waren folgende: Punkt *a* entspricht 20 Sekunden bei 6 Volt, *b* 40 Sekunden bei 6 Volt, *c* 10 Sekunden bei

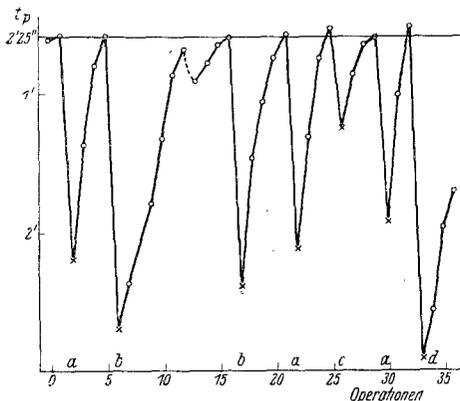


Fig. 6.

3 Volt und *d* 20 Sekunden bei 6 Volt, ohne daß die Elektrode durch Bürsten gereinigt wurde.

Aus dieser Darstellung ergibt sich folgendes: Die Entwicklung von Sauerstoff an der Elektrode (chemische Passivierung) ist verbunden mit einer Herabminderung der unmittelbar nachher bestimmten Passivierungszeit und einer Verminderung der durchgelassenen Stromstärke, u. zw. steigt der Effekt mit der Anzahl derartiger Operationen, er steigt mit der Zeitdauer der Einwirkung der Sauerstoffentwicklung und er ist wesentlich größer, wenn die Elektrode nicht gebürstet wird. Eine Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich zwanglos aus der schon bei MÜLLER und MACHU l. c. diskutierten Annahme, daß bei der chemischen Passivierung des Nickels eine Bedeckung mit einer wahrscheinlich superoxydischen Schicht eintritt, welche auf dem Nickel fest-

haftet und welche beim Ruhen im Elektrolyten zwar zerstört wird, aber doch noch in irgendeiner Form, wenn auch nur teilweise, erhalten bleibt. Das letztere folgt daraus, daß man nach einer Sauerstoffpülung auch bei Rastzeiten von über einer Stunde nur auf Passivierungszeiten von etwa 90 Sekunden kommt, während nach Entfernung der lediglich Bedeckungspassivität bedingenden Schichten, welche sich bei 1 Volt bilden, unter gleichen Verhältnissen Passivierungszeiten von 145 Sekunden erhalten werden.

Während man bei dieser Art der Behandlung zu einer relativ konstanten Passivierungszeit kommt, ist diese, wie auch schon früher bemerkt wurde, von der Rastzeit im Elektrolyten außerordentlich stark abhängig. Der Einfluß der verschiedenen

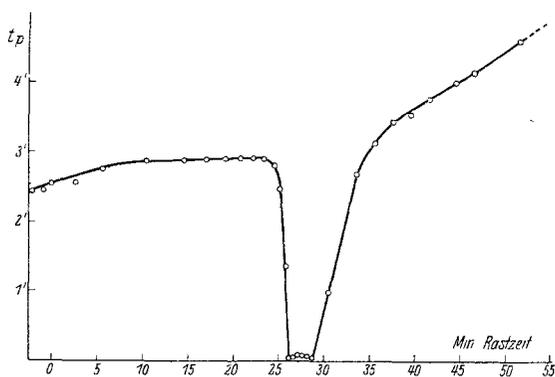


Fig. 7.

Rastzeiten ist in Fig. 7 dargestellt. In dieser Figur stellen die Intervalle auf der Abszisse die angewandten Rastzeiten dar, wobei, bis zu 25 Minuten vom Beginn der Versuchsreihe an gerechnet, die Rastzeit konstant mit 3 Minuten gewählt wurde. Die Verkürzung der Rastzeit unter $1\frac{1}{2}$ Minuten brachte ein sehr starkes Sinken der Passivierungszeit hervor, bei etwa 3 Sekunden Rastzeit sinkt diese Passivzeit bei sonst gleicher Behandlung auf einige Sekunden, während sie bei Verlängerung der Rastzeit stark, u. zw. weit über die Normalzeit von 2 Minuten 25 Sekunden ansteigt. Der höchste erhaltene Wert war beinahe dreimal so groß, nämlich 7 Minuten. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß auch bei der scheinbar konstanten und unter gleichen Versuchsbedingungen sehr gut reproduzierbaren Passivierungszeit von 2 Minuten 25 Sekunden noch eine Bedeckung vorhanden sein muß und daß

es bis heute zweifellos noch nicht gelungen ist, eine vollständig bedeckungsfreie Nickelelektrode in $n. H_2SO_4$ zu erhalten.

Eine sehr interessante Erscheinung ergab sich, wenn eine durch die vorgeschriebene Behandlung auf die normale Passivierungszeit gebrachte Nickelanode nach kathodischer Polarisation bei 6 Volt und einer Behandlungsdauer von 20 Sekunden wieder als Anode geschaltet wurde. Die Passivierungszeit sinkt hiedurch ungefähr auf die Hälfte und es bedarf einer Reihe von Aktivierungsvorgängen bei 1.5 Volt, um die Zeit auf den normalen Wert wieder heraufzubringen. Diese Verhältnisse sind in Fig. 8 dargestellt. Die Kreuze entsprechen der Passivierungszeit nach einer Wasserstoffbehandlung, die Abszisse stellt die Zahl der Opera-

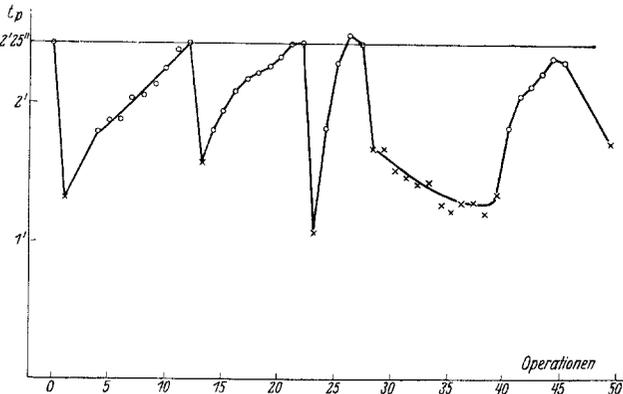


Fig. 8.

tionen, die Ordinate die Passivierungszeit unter den gewählten Normalbedingungen dar. Man sieht, daß zur Wiederherstellung der normalen Passivierungszeit eine große Reihe von Operationen notwendig ist. Der mit einem eingekreisten Kreuz bezeichnete Punkt entspricht einer Sauerstoffbehandlung. Wie zu ersehen ist, erfolgt hienach die Herstellung der normalen Passivierungszeit nach wesentlich weniger Operationen. Eine Wiederholung der Behandlung mit Wasserstoff bringt keine weitere wesentliche Änderung in der Passivierungszeit hervor, wie das die Operationen 29—40 zeigen. Auch die Wiederherstellung der ursprünglichen Passivierungszeit ist von dieser Dauer der Wasserstoffbehandlung unabhängig. Worauf die Verminderung der Passivierungszeit durch den Wasserstoff zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Jedenfalls steht das Verhalten im strikten

Gegensatz zum Verhalten des Eisens in sauren Lösungen, bei welchem eine Wasserstoffpolarisation eine Verlängerung der Passivierungszeiten ungefähr proportional der aufgenommenen Wasserstoffmenge bewirkt.

Es wurde nun eine große Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Natur der hier (in 1 norm. Schwefelsäure) auftretenden Bedeckung festzustellen. In Analogie mit den früheren Versuchen mit LÖWY, HOLLECK und MACHU (l. c.) wurde die sich bildende Deckschicht mit Hilfe des Polarisationsmikroskops im reflektierten Licht untersucht. Es gelang zwar, durch Anwendung sehr kleiner Stromstärken während längerer Zeit eine deutliche, grün gefärbte Bedeckung hervorzurufen, welche jedoch im Polarisationsmikroskop keine Aufhellung gab und infolgedessen nicht aus einem stark doppelbrechenden Salz, also einem normalen Nickelsulfatheptahydrat, bestehen konnte. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Bedeckung in diesen Fällen ein basisches Salz darstellt. Hier ist ein charakteristischer Unterschied zwischen den bisher untersuchten Metallen, Eisen, Kupfer, Zink und Nickel, vorhanden. Während beim Eisen in norm. Schwefelsäure die primär entstehende Bedeckung immer aus Ferrosulfatheptahydrat besteht, welche sich im Reststromgebiet sehr langsam in eine nicht mehr polarisierende Bedeckung aus basischem Salz umwandelt, beobachtet man bei Kupfer zwar anfänglich Ausscheidung von CuSO_4 -Pentahydrat, aber noch während des ersten Bedeckungsvorganges eine Umwandlung in basisches Salz. Beim Zink geht diese Umwandlung noch schneller vor sich und beim Nickel tritt von vornherein in norm. Schwefelsäure eine Bedeckung mit basischem Salz auf. Diese Reihenfolge stimmt mit der Reihenfolge der Neigung dieser Metalle zur Bildung von Komplexverbindungen einigermaßen überein. Mit anderen Worten, bei der gleichen in der Grenzschicht sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration wird das Eisensulfatheptahydrat nur sehr langsam zu einem basischen Salz hydrolysiert. Ein normales Sulfat entsteht zwar noch bei Zink und Kupfer, wird aber wesentlich schneller hydrolysiert wie beim Eisen, während beim Nickel das normale Sulfat bei diesen Bedingungen überhaupt keine Existenzfähigkeit mehr besitzt.

Bei Zink und Kupfer konnte die Stabilität des normalen Salzes durch Anwendung wesentlich konzentrierter Säuren erheblich verbessert werden, wie die in den Arbeiten mit HOLLECK

(l. c.) aufgezeigten mikroskopischen Abbildungen der Aufnahmen im Polarisationsreflektionsmikroskop zeigen. Es lag nahe, dies auch beim Nickel zu versuchen. Es wurden deshalb Versuche auch mit konzentrierter Schwefelsäure angestellt. In 5 n. Schwefelsäure wurde die Passivierungszeit nach Sauerstoffentwicklung an der Elektrode ebenso wie in 1 n. Schwefelsäure stark herabgesetzt. Durch längere Behandlung in gleicher Art wie in 1 n. Schwefelsäure bei 1.5 Volt Spannung wurde eine etwa vier- bis fünfmal so große Passivierungszeit von zirka 600 Sekunden erreicht. Beobachtet man hier im Polarisationsmikroskop, so war kurz vor dem Abfall des Stromes deutlich das Auftreten von doppel-

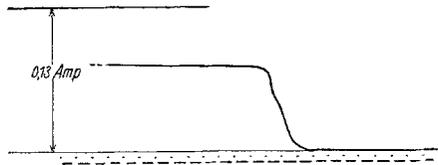


Fig. 9.

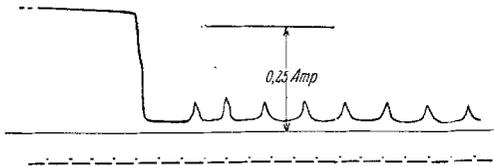


Fig. 10.

brechenden Kristallen zu beobachten, welche jedoch gleich nach dem Stromabfall wieder verschwinden, um der normalen Bedeckung aus basischem Salz Platz zu machen. Diese Änderung in der Art der Bedeckung zeigt sich deutlich in der mit Hilfe des Oszillographen aufgenommenen Stromabfallkurve bei 1 Volt Spannung (Fig. 9). Die Unregelmäßigkeit im Abfall ist offenbar durch die Änderung in der Art der Bedeckung bedingt.

Sehr interessant waren die Erscheinungen bei 2 Volt angelegter Spannung, welche durch die Oszillographenaufnahme (Fig. 10) dargestellt ist. Bei 2 Volt Spannung kann schon chemische Passivierung eintreten. Dies zeigt sich im Oszillogramm zunächst in dem etwas vergrößerten Reststrom, bei welchem jeweils Sauerstoffentwicklung eintritt. Sehr stark ausgebildet sind die von dem einen von uns schon früher (l. c.) bei Nickel be-

obachteten Oszillationen des Stromes. Bei längerer Dauer eines solchen Versuches sieht man, daß sich von der Elektrode ein ziemlich lockeres, braunviolettes Oxyd ablöst, welches die Oberfläche direkt violett färbt. Durch rasches Arbeiten konnten kleine Mengen dieses Oxydes isoliert werden, welche aus Jodkaliumlösungen Jod frei machen, was auf einen superoxydischen Charakter dieser Deckschicht hinweist. *Damit ist der Beweis geliefert, daß bei der chemischen Passivierung sich die primär gebildete Schicht, bestehend aus einem basischen Salz, in eine superoxydische Deckschicht umwandelt, wodurch der Vorgang der Passivierung des Nickels vollständig analog der genau studierten Passivierung des Bleis und auch des Eisens vor sich geht.* Durch die Überschreitung der kritischen passivierenden Stromdichte in den Poren geht das Nickel hochwertig in Lösung; das höherwertig in Lösung gegangene Nickelsalz hydrolysiert zu einem Superoxyd, welches an dieser Stelle abdeckt und den Strom auf die übrigen noch freien Poren im basischen Salz konzentriert.

Ist die Elektrode vollständig mit diesem Superoxyd bedeckt, so geht die Stromübermittlung der Hauptsache nach durch Sauerstoffentwicklung an dieser Schicht vor sich. Dadurch sinkt aber, wie der eine von uns in der XII. Mitteilung gezeigt hat⁸, die Stromdichte in den Poren so weit, daß in den Poren das Nickel wieder zweiwertig in Lösung geht. Dies erklärt die bisher so rätselhafte Tatsache, daß passive Nickelelektroden in sauren Lösungen immer noch sehr stark angegriffen werden (vgl. FÖRSTER und KRÜGER, Über das Verhalten von Nickelanoden, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 406 ff.). Bei 2 Volt ist diese Bedeckung offenbar noch stark porös. Wenn nun während der passiven Periode nur sehr wenige zweiwertige Nickelionen nachgeliefert werden und anderseits die Grenzschicht durch den entwickelten Sauerstoff stark gerührt wird, so löst sich die verhältnismäßig leicht lösliche Bedeckung aus basischem Salz auf, die Poren werden wesentlich erweitert und es tritt aktives Inlösungsgehen ein, was natürlich eine sehr rasche Wiederbedeckung durch basisches Salz zur Folge hat. Hiedurch können die Oszillationen restlos erklärt werden.

Fig. 11 stellt den Abfall in 5 n. Schwefelsäure bei 3 Volt Spannung und etwa 0.5 Amp. Anfangsstromstärke dar. Hier ist

⁸ W. J. MÜLLER, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XII, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 191 u. 461, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 461—466.

die Reststromgröße schon recht beträchtlich; die chemisch passivierende Schicht bildet sich gleich nach dem Abfall vollständig aus, so daß keine Oszillationen mehr vorhanden sind.

Steigert man die Konzentration der Schwefelsäure auf 10 n., so tritt eine merkliche Änderung im Verhalten der Nickelelektrode bei Versuchen über die Passivierungszeit ein. Beim Behandeln der Elektrode durch abwechselnde Passivierung bei 1·5 Volt werden sehr unregelmäßige Resultate erhalten. Läßt man an der Elektrode mit 200 Milliampere bei 6 Volt eine Minute lang Sauerstoff entwickeln, wodurch, wie früher gesagt, in verdünnten Säuren eine Kürzung der Passivierungszeit auf sehr kleine Werte erfolgt, so tritt hier nach dieser Behandlung eine wesentliche Verlängerung der Passivierungszeit ein, was offenbar nur so erklärt werden kann, daß in dieser konzentrierten Säure die Superoxydschicht ganz oder teilweise, u. zw. ziemlich rasch, gelöst wird. Fig. 12

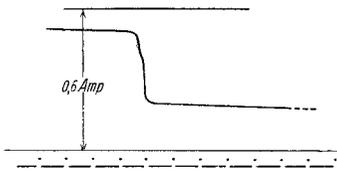


Fig. 11.

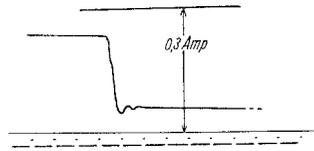


Fig. 12.

zeigt das Verhalten bei 2 Volt in 10 n. Schwefelsäure. Man sieht hier nach erfolgtem Abfall zwar noch zwei Oszillationen, aber dann vollständig gleichmäßige Passivität. Der Unterschied scheint dadurch erklärt werden zu können, daß die primäre Deckschicht in dieser Säure wesentlich schwerer löslich ist, so daß sich die Bedeckung mit Superoxyd viel gleichmäßiger vollzieht. Ganz besonders interessante Resultate wurden in 15 n. Schwefelsäure erhalten, wo die doppelbrechenden Kristalle nach ihrer Bildung relativ lange Zeit stabil blieben. Es konnte dadurch der Vorgang der Passivierung optisch in der gleichen Weise verfolgt werden, wie dies für Eisen in der Arbeit von W. J. MÜLLER und MACHU, Z. f. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 687 (1931), beschrieben ist. Durch Wahl ganz besonders geeigneter photographischer Platten (Lainer-Hrdlička, Wien, Tizian 1500), welche eine Empfindlichkeit von 27° Scheiner aufweisen, konnten bei zwei Minuten Expositionszeit deutliche Aufnahmen im Polarisationsmikroskop erzielt werden, welche nachstehend teilweise

wiedergegeben sind und welche die Bedeckungserscheinungen in sehr klarer Weise erklären lassen. Für den Versuch 1 wurde eine polierte Nickelelektrode verwendet; die angelegte Spannung betrug 0.42 Volt, die Anfangsstromstärke 0.022 Amp. Die Strom-Zeitkurve ist in Fig. 13 wiedergegeben. Sie zeigt nicht den gewöhnlichen Typus einer Strom-Zeitkurve, bei welcher der Strom zunächst längere Zeit annähernd konstant ist, sondern es tritt vielmehr von Anfang an ein kontinuierlicher Abfall der Stromstärke ein. Derartige Kurven konnten schon bei besonders präparierten Eisenelektroden in sehr verdünnten schwefelsauren Elektrolyten beobachtet werden⁹. Dort konnte für eine solche Kurve nachgewiesen werden, daß für sie das $1/i^2$ -Zeitgesetz gilt.

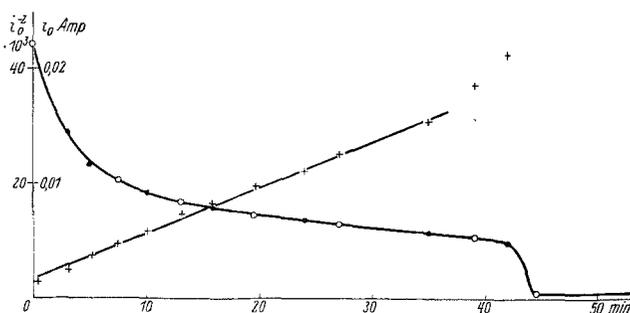


Fig. 13.

Dies ist nur so zu erklären, daß die Elektrode von Anfang an mit einer stark porösen Schicht bedeckt ist, welche durch die Wirkung des Stromes in ihrer Dicke wächst. Genau dasselbe ist, wie die graphische Darstellung von $1/i^2$ in der Fig. 13 zeigt, auch hier beim Nickel der Fall und ist offenbar bedingt durch die Oxydschicht, welche sich nach dem Schleifen an der Luft auf dem Nickel gebildet hat, die aber durch die konzentrierte Säure momentan stark aufgelockert wird.

Für die photographische Festhaltung der Bedeckungserscheinungen ist das Nickel insofern günstiger wie Eisen, als das Nickelmetall selbst eine ziemlich stark diffuse Doppelbrechung zeigt, welche im Falle der Bedeckung durch ein basisches Salz, welches nicht oder nur sehr schwach doppelbricht, beinahe vollständig verschwindet.

⁹ W. J. MÜLLER und W. MACHU, Z. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, S. 687.

Die nachfolgenden elf Bilder (Fig. 14—24) zeigen Aufnahmen, welche während des Versuches, zu der obigen Strom-Zeitkurve (Fig. 13) gehörig, gemacht wurden. Die Ringe in der Kurve zeigen jeweils den Zeitpunkt an, wo mit der Exposition angefangen wurde. Die letzten zwei Bilder fallen in die nicht mehr aufgezeichnete Reststromkurve, u. zw. nach 59 bzw. 73 Minuten. Nach 96 Minuten waren die doppelbrechenden Kristalle unter ganz schwachem Anstieg des Stromes von 0·8 Milliampere an der tiefsten Stelle bis auf 1·9 Milliampere vollständig verschwunden. Bild 1 (Fig. 14) zeigt die Nickeloberfläche bei Beginn des Versuches. Die nach Ausweis der Stromspannungskurve darauf befindliche Oxydschicht hat auf die Doppelbrechung keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß. Schon nach 7·35 Minuten ist das Bild total verändert. Man sieht auf der Elektrode noch ziemlich viel weiße Stellen, welche der noch nicht bedeckten Elektrode entsprechen, und einige besonders helle Stellen, welche der Bedeckung mit stark doppelbrechendem Nickelsulfat $\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Im weiteren Verlauf gehen die normalen doppelbrechenden Stellen immer mehr zurück und schon auf Fig. 19, welche der Aufnahme nach 19·30 Minuten entspricht, ist das unterliegende doppelbrechende Metall beinahe vollständig von der nicht doppelbrechenden Schicht des basischen Salzes bedeckt, in welcher stark doppelbrechende Kristalle aus normalem Nickelsulfat eingelagert sind. Die Zahl der stark doppelbrechenden Kristalle steigt bis 44 Minuten, wo nach einem raschen Abfall die Passivierung eintritt, immer mehr, um sich im Laufe längerer Zeit, wie die Bilder nach 59 und 73 Minuten (Fig. 23 und Fig. 24) zeigen, zu vermindern. Nach 96 Minuten waren die letzten Reste dieser Kristalle aufgezehrt. Es wurde darauf verzichtet, dieses vollständig schwarze Bild zu reproduzieren. Die zu diesen Bildern gehörige Strom-Zeitkurve (Fig. 13) zeigt sehr deutlich den geknickten Verlauf, welcher bei allen Nickelpassivierungen beobachtet wurde und welcher nach diesen Ergebnissen darauf zurückzuführen ist, daß sich über den normalen Bedeckungsvorgang mit basischem Salz ein zweiter mit kristallisiertem Salz überlagert, welcher beim raschen Absinken ein schnelleres Schließen der Poren bewirkt und dann langsam wieder in basisches Salz umgewandelt wird.

Einen ganz anderen Verlauf der Strom-Zeitkurve erhält man, wenn man das Nickel nicht, wie bei diesen Versuchen geschehen ist, im frisch geschliffenen Zustand anodisch behandelt,

sondern es zunächst längere Zeit ohne Strom in der 15 n. Schwefelsäure rasten läßt. Fig. 25 zeigt die Strom-Zeitkurve für eine Elek-

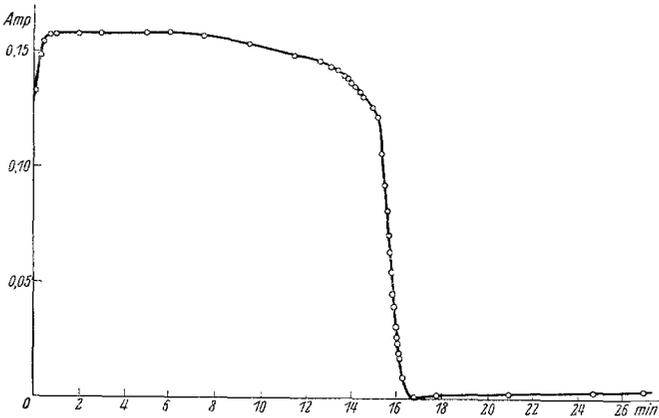


Fig. 25.

Tabelle 1.

Nickel; 15·0 n. H₂SO₄; 22 Stunden im Elektrolyten gerastet; zugehörige Strom-Zeitkurve in Fig. 25 eingezeichnet; $F_0 = 1·003 \text{ cm}^2$; $i_0 = 0·01582 \text{ Amp./cm}^2$; $C = 957$; $w_0 = 32·3 \Omega$; k/s für NiSO₄·7H₂O = 70·7; $(1-n)$ für NiSO₄·7H₂O = 0·275.

t Sek.	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$t - C$	A
360	0·01582						
450	0·01567	0·00015	— 6670	— 294	— 6964	— 507	(0·730)
590	0·01533	0·00049	— 2040	— 217	— 2257	— 367	0·163
710	0·01484	0·00098	— 1020	— 172	— 1192	— 247	0·128
755	0·01463	0·00119	— 841	— 158	— 999	— 202	0·202
805	0·01423	0·00159	— 628	— 138·4	— 826·4	— 152	0·184
840	0·01368	0·00214	— 467	— 117·3	— 584·3	— 117	0·200
862	0·01333	0·00249	— 402	— 106·0	— 408·0	— 95	0·232
896	0·01264	0·00318	— 315	— 87·1	— 402·1	— 61	0·152
920	0·01060	0·00520	— 189	— 44·9	— 233·9	— 37	0·158
937	0·00813	0·00669	— 149	+ 12·1	— 146·9	— 20	0·136
943	0·00636	0·00946	— 106	+ 25·1	— 81·9	— 14	0·171
951	0·00451	0·01131	— 88·4	+ 64·7	— 23·7	— 6	0·253
960	0·00309	0·01273	— 78·6	+ 89·3	+ 10·7	+ 3	0·281
970	0·00194	0·01388	— 72·0	+ 124·0	+ 52·0	+ 13	0·250
						Mittel:	0·193

$$\begin{aligned}
 K &= \left[\frac{C^2}{A} \cdot i_0^2 \cdot \frac{1}{w_0} \right] \cdot \frac{k}{s} (1-u) \\
 &= \frac{957^2 \cdot 0·01582^2 \cdot 70·7 \cdot 0·275}{0·193 \cdot 32·3 \cdot 96500} \\
 &= 76·7 \cdot 10^{-4}.
 \end{aligned}$$

trode, die 24 Stunden nach dem Schleifen rasten gelassen wurde, bei 0·5 Volt angelegter Spannung, welche einen normalen Verlauf der Bedeckungskurve wie bei einer freien Fläche zeigt. In Tab. 1

sind die Konstanten für diesen Abfall nach dem Flächenbedeckungsgesetz

$$t = C + \left(-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right)$$

berechnet. Jedoch ergibt sich für die Rechnung auch in diesem Falle für die Leitfähigkeit in den Poren, ähnlich wie bei den früheren Versuchen ein zu niedriger Wert von $\kappa = 76 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ gegenüber den Angaben in Landolt-Börnstein von $\kappa = 452 \cdot 10^{-4}$. Die Fig. 26—31 zeigen die Aufnahmen des Bedeckungsvorganges im Polarisationsreflexionsmikroskop nach 9' 50'', 12' 35'', 14' 56'', 29' 07'', 33' 35'' und 46' 45'', aus welchen klar hervorgeht, daß hier nebeneinander Bedeckung mit basischem (nicht doppelbrechendem Salz) und stark doppelbrechendem Nickelsulfatseptahydrat stattfindet. Interessanterweise zeigt die stark angeätzte Nickeloberfläche vor dem Versuch keine Doppelbrechung.

Nimmt man die Passivierung des Nickels mit einer höheren angelegten Spannung, z. B. 2 Volt, vor, so ist die Passivierungszeit natürlich eine wesentlich kürzere als 145 Sekunden, nämlich ungefähr 50 Sekunden. Beobachtet man während dieser Zeit den Bedeckungsvorgang im Polarisationsreflexionsmikroskop, so sieht man, daß die Bedeckung sich fast ausschließlich aus nadelförmigen, stark doppelbrechenden Kristallen bildet, welche den Kristallen der Fig. 32, welche ebenfalls aus stark schwefelsaurer Lösung am Objektträger ausgeschieden sind, ganz ähnlich sind. Leider ließ sich diese Erscheinung wegen des schnellen Verschwindens der Kristalle und des raschen Verlaufes des Vorganges nicht im Lichtbild festhalten.

Die i_0/t -Kurve.

Aus allem Vorhergehenden scheint es klar zu sein, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine vollständig unbedeckte Nickelelektrode der anodischen Passivierung zuzuführen. Da es andererseits aber gelingt, durch geeignete Behandlung in jedem Fall zu relativ gut reproduzierbaren Passivierungszeiten zu kommen, wurden für solche gleichartig behandelte Elektroden in verschiedenen Säuren Zusammengehörigkeitswerte i_0/t bestimmt. Diese sind in Fig. 33 aufgetragen. Man sieht deutlich, daß die i_0/t -Beziehung im allgemeinen auch hier erfüllt ist und daß der Gang der Erscheinung ganz analog wie beim Eisen ist. (Vgl. MÜLLER und LÖWY, l. c., Zur Theorie der Passivitätserscheinungen,

II.) In verdünntester Säure erhält man sehr kurze Zeiten, welche bis 5 n. ansteigen und bei 10 n. wiederum wesentlich kürzer werden, was offenbar auf die Löslichkeitsverhältnisse des Nickelsulfats in der Schwefelsäure zurückzuführen ist. Versuche mit verschiedenen Nickelelektroden ergeben zwar im Gesamtverlauf ähnliche, aber im einzelnen differierende Werte (Fig. 34), was dadurch seine Erklärung findet, daß man zwar durch gleiche Behandlung der Nickelelektrode eine annähernd gleichartige Bedeckung herstellen kann, daß dies aber bei verschiedenen Elektroden nicht notwendig der Fall sein muß.

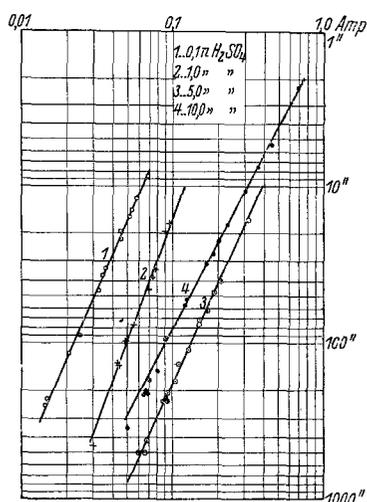


Fig. 33.

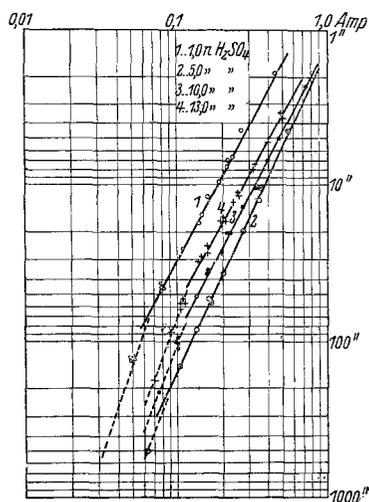


Fig. 34.

Über das Verhalten von Nickel in Natriumsulfatlösungen.

Aus dem gesamten Verhalten des Nickels in Säuren geht hervor, daß die auf dem Nickel befindlichen passivierenden Schichten, welcher Art sie auch sein mögen, wesentlich schwerer löslich sind als die entsprechenden Schichten auf dem Eisen. Es war daher für die Passivierung von Nickel in Natriumsulfatlösungen von vornherein zu erwarten, daß das Nickel sich bei anodischer Beladung in Natriumsulfatlösung immer momentan passiv zeigte. Während man beim Eisen, wie in einer besonderen Arbeit gezeigt werden wird, schon durch einfaches Rastenlassen des Eisens im Elektrolyten einen wesentlichen Anstieg der Passivierungszeit erhält und durch Passivieren und Aktivieren, wie

in der Arbeit mit MACHU (l. c.) gezeigt wurde, sehr lange Passivierungszeiten und dabei eine vollständige Entfernung erhalten werden kann, schlugen beim Nickel alle diese Versuche fehl. Weder abwechselndes Aktivieren und Passivieren noch kathodische Beladung mit Wasserstoff während einer Minute mit 0·07 Amp. und 5 Volt brachte die Passivierungszeit auf zirka 8—10 Sekunden. Die öftere Wiederholung dieser Behandlung erhöhte diese Zeit nicht. Passiviert wurde mit 1·0 Volt und 15 Milliampere, wofür bei präparierten Elektroden in n. Schwefelsäure eine Passivierungszeit von über 1000 Sekunden zu erwarten gewesen wäre. Diese außerordentliche Stabilität der natürlichen Schutzschicht auf dem Nickel scheint jener Faktor zu sein, der die guten Korrosionseigenschaften des Nickels bedingt.

Zusammenfassung.

Die Passivierung von geschützten Nickelelektroden in Schwefelsäure verschiedenster Konzentrationen und Natriumsulfat wurde an Hand der Strom-Zeitkurven und mit Hilfe des Polarisationsmikroskops untersucht, wobei sich folgendes ergab:

1. Die auf dem Nickel vorhandene natürliche Oxydschicht wird durch Schwefelsäure bis zu hohen Konzentrationen wesentlich weniger angegriffen als die auf dem Eisen befindliche. Infolgedessen sind die Passivierungszeiten, welche mit frisch geschliffenen Nickelelektroden erhalten werden, sehr kurz. Selbst in 15 n. Schwefelsäure zeigt eine frisch polierte oder geschliffene Nickelelektrode eine Strom-Zeitkurve nach dem $1/i^2$ -Charakter, was beweist, daß auch diese Elektrode noch weitgehend bedeckt ist.

2. Wird eine Nickelelektrode mit wirksamer Spannung unter 1·5 Volt passiert, tritt lediglich Bedeckungspassivität durch ein Salz des zweiwertigen Nickels ein. Durch Wiederholen derartiger Passivierungsvorgänge und Wegbürsten der Bedeckung mit einer rotierenden Bürste kann die Passivierungszeit wesentlich, u. zw. unter gleichen Bedingungen auf gut reproduzierbare Werte verlängert werden. Diese Werte sind aber immer noch sehr viel kleiner, als sie an einer entsprechenden Eisenelektrode in den entsprechenden Säuren erhalten werden. In 1 n. Säure wird die Bedeckung durch ein nicht doppelbrechendes Salz, offenbar ein basisches Salz, bewirkt. Bei Konzentrationen von über 5 n. ab sieht man bei Beobachtung im Polarisationsmikroskop neben

dieser nicht doppelbrechenden Bedeckung eine stark doppelbrechende Bedeckung auftreten, welche offenbar aus gewöhnlichem Nickelsulfatheptahydrat besteht, die aber rasch verschwindet. Diese Bedeckung ist um so stabiler, je höher die Konzentration des angewandten Elektrolyten an Schwefelsäure ist. Ihr Auftreten und Verschwinden ist in Lichtbildern festgehalten.

3. Übersteigt die wirksame Spannung den Betrag von 2 Volt, tritt chemische Passivierung ein, welche durch das Auftreten einer superoxydischen porösen Bedeckung gegeben ist. Bei 2 Volt treten in 5 n. Schwefelsäure Pulsationen auf, welche diese Schicht lockern, so daß der Superoxydcharakter dieser Substanz direkt festgestellt werden konnte.

Im Gegensatz zum Eisen, wo die oxydische Deckschicht in den allermeisten Fällen schon durch Berührung mit einem Zinkdraht leicht vollständig entfernt werden konnte, ist die superoxydische Deckschicht in den verdünnten Schwefelsäuren nur sehr schwer zu entfernen. Es versagt daher beim Nickel das Verfahren, das beim Eisen zu einwandfreien, unbedeckten Eisenoberflächen führte, nämlich Passivierung, längere Sauerstoffentwicklung und Aktivieren aus diesem passiven Zustand mit einem Zinkdraht, vollständig. Man erhält bei diesem Verfahren beim Nickel immer nur sehr kurze Passivierungszeiten. Dagegen ist die Schicht in Säuren über etwa 7 n. Schwefelsäure gegen Bürsten empfindlich; es konnten auf diese Art in diesen Säuren am Nickel längere Passivierungszeiten erreicht werden.

4. Bei gleichartig behandelten Elektroden gilt auch beim Nickel die i_0/t -Beziehung, was aber beim Nickel nur besagt, daß man durch gleichartige Behandlung auf eine relativ gleiche Porengröße der Bedeckung kommen kann.

5. Eine kathodische Beladung wirkt beim Nickel aktivierend, die Passivierungszeiten sind jedoch z. B. in n. Schwefelsäure kürzer wie die durch mehrfaches anodisches Behandeln unter 1.5 Volt und durch Bürsten und Rastenlassen erhaltenen.

6. Daß das Nickel in Natriumsulfat fast unter allen Umständen momentan passiv wird, war nach den Erfahrungen in den Säuren zu erwarten; lediglich das Aktivieren mit kathodischer Beladung bringt hier eine endliche Passivierungszeit hervor.

7. Als Deckschicht bildende Substanzen sind je nach den Umständen in dieser Arbeit festzustellen:

a) Die natürliche Oxydschicht, die sich an der Luft am Nickel bildet.

b) Basisches Nickelsulfat (nicht doppelbrechend).

c) Nickelsulfatheptahydrat (stark doppelbrechend).

d) Nickelsuperoxyd bei chemischer Passivierung über 2 Volt.

Die Verhältnisse liegen durch die Löslichkeitseigenschaften aller dieser Schichtbilder anders und wesentlich komplizierter wie bei dem früher untersuchten Eisen. Die wesentlich größere Stabilität der natürlichen Oxydschicht bedingt offenbar die gute Korrosionsfestigkeit des Nickels.
