

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXIII

Weitere Untersuchung über die Passivität des Bleies *

Von

W. J. MÜLLER und W. MACHU

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

In Gemeinschaft mit K. KONOPICKY hat der eine von uns im Jahre 1929 über Versuche über die Passivität des Bleies in Akkumulatorensäure berichtet¹.

In der Zwischenzeit haben wir viele Erfahrungen über das Verhalten bedeckter Elektroden und die Entfernung von Bedeckungen gesammelt², welche es uns zweifelhaft erscheinen ließen, ob es bei den damaligen Versuchen gelungen war, eine vollständig von der PbSO_4 -Bedeckung befreite Elektrode zu erhalten. In der Tat haben wir, wie nachher auseinandergesetzt wird, durch genaue Versuche gefunden, daß die Vorbehandlung bei der damaligen Arbeit keine von der PbSO_4 -Bedeckung vollständig befreite Bleioberfläche ergab, was natürlich dem orientierenden Wert der damaligen Arbeit, deren Resultate durch unsere neueren Arbeiten im großen und ganzen bestätigt wurden, nicht vermindert.

I.

Versuche über die Befreiung einer Bleielektrode von ihrer Deckschicht.

In der zitierten Arbeit war die Befreiung der Bleielektrode von der Deckschicht dadurch bewirkt worden, daß dieselbe vor dem eigentlichen Versuch 2 Minuten lang kathodisch bei einem

* Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XIX., siehe Z. physikal. Chem., Abt. A, 166, 1933, S. 357; dasselbe XX., Z. Elektrochem. 39, 1933, S. 872; dasselbe XXI., Z. Elektrochem. 39, 1933, S. 881; dasselbe XXII., Z. Elektrochem., im Druck.

¹ W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 442, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 425.

² Vgl. W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Verlag Chemie, 1933.

Potential, welches 0·1 Volt unedler war als das reversible Bleipotential, polarisiert wurde. Da bei dieser Behandlung im allgemeinen reproduzierbare Werte erhalten wurden, wurde angenommen, daß tatsächlich eine vollkommene Befreiung der Bleioberfläche von der Deckschicht erreicht worden sei. Wir haben daher zunächst einmal Versuche gemacht, die Bleielektrode mit verschiedenen kathodischen Potentialen zu verschiedenen Zeiten zu behan-

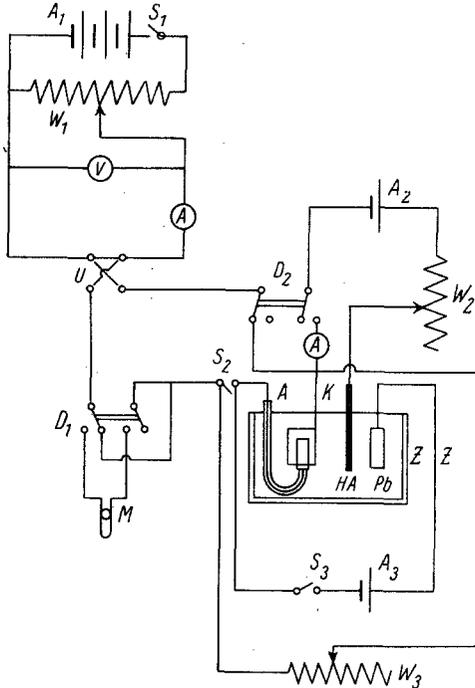


Fig. 1.

deln. Das Kriterium für den Grad der Befreiung von der Deckschicht war gegeben in der Passivierungszeit, welche für diese Versuche durch anodische Passivierung der vorpräparierten Bleielektrode in Akkumulatorensäure als Elektrolyten bei konstant angelegter Spannung von 1 Volt gemessen wurde. Als Apparatur verwendeten wir die schon vielfach beschriebene Apparatur mit einigen anderen Hilfsschaltungen und Verbesserungen, deren Funktion aus der in Fig. 1 wiedergegebenen Schaltskizze hervorgeht.

Die Akkumulatorenbatterie A_1 von 24 Volt Gesamtspannung ist über den variablen Widerstand W_1 (zirka 40—50 Ohm) kurzgeschlossen. Vom Widerstand W_1 wird der Strom in Potentiometer-schaltung über den Umpoler U , den zweipoligen Umschalter D_1

dem geschlossenen Schalter S_2 der Bleianode A zugeführt und über die Platindrahtnetzelektrode K sowie über den zweipoligen Umschalter D_2 zu dem Potentiometer A_1 wieder zurückgeführt.

Diese Potentiometerschaltung weist den Vorteil auf, daß man an die Anode Spannungen zwischen 0 und 24 Volt anlegen kann. Gegenüber der meist angewendeten Meßmethode, die gesamte verfügbare Spannung des Akkumulators an die Zelle zu legen und nur mittels eines zwischengeschalteten veränderlichen Widerstandes die Stromstärke zu regulieren, kann man bei der Verwendung der Potentiometerschaltung sowohl die angelegte Spannung als auch die Stromstärke willkürlich verändern.

Die Instrumente zur Messung der Spannung und des Stromes (V bzw. A) sind mit mehreren Empfindlichkeitsbereichen ausgestattet. Bei Messungen mit Hilfe des Oszillographen wird der Strom mittels des Umschalters D_1 über die Meßschleife M geführt. Bei diesen Versuchen wird die Stromstärke, die für die Eichung auf das Oszillogramm angeschrieben werden muß, bei geöffnetem Schalter S_2 durch den veränderlichen Widerstand W_3 eingestellt. Die Vorpolarisierung der Platindrahtnetzkathode K , die zwecks Depolarisation des am Platin befindlichen Sauerstoffes vor jedem Versuch mit der ungefähr zu erwartenden Stromstärke des Experiments vorgenommen werden muß, erfolgt über den Umschalter D_2 , den 4-Volt-Akkumulator A_2 , den veränderlichen Widerstand W_2 und einer Hilfsanode HA , die aus einem Platindraht besteht. Durch Betätigung des Umschalters D_2 kann innerhalb sehr kurzer Zeit und in einfachster Weise von der kathodischen Vorbehandlung der Platinnetzelektrode auf die anodische Polarisation der Bleielektrode bei der jeweils gewünschten Spannung oder Stromstärke umgeschaltet werden. Zur kathodischen Vorbehandlung der Bleianode A dient ein gesonderter 4-Volt-Akkumulator A_3 und eine Bleiblechanode Pb , da die Vorbehandlung der Platinkathode und der Bleielektrode vor jedem Versuch gleichzeitig vorgenommen werden müssen, daher zwei getrennte Stromkreise erforderlich sind. Die Zelle Z befindet sich in einem heizbaren Thermostaten. Die vorliegenden Versuche wurden bei einer Temperatur von $20^\circ \text{C} \pm 0.2^\circ \text{C}$ ausgeführt.

Das Resultat der Versuche über den Einfluß der kathodischen Vorbehandlung der Bleielektrode ist in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. In dieser Tabelle steht in Spalte 1 die Nummer des Oszillogramms, in Spalte 2 die Dauer der kathodischen Behandlung in Minuten, in Spalte 3 das kathodisch wirksame angelegte

Tabelle 1.

Nummer des Oszillo- gramms	Kathodische Dauer der Vor- behandlg. in Min.	Vorbehandlung		
		angelegtes Potential	Passivierungsversuch bei 1 Volt Anfangsstrom- stärke i_0 Amp./cm ²	Passivierungs- zeit t_p in Sek.
330	2'	0·5 Volt	0·0539	$\cong 0\cdot01''$
318	2'	1·0 „	0·1753	0·22''
328	2'	4·0 „	0·263	0·13''
329	10'	4·0 „	0·267	0·29''
332	20'	4·0 „	0·285	0·29''
423	40'	4·0 „	0·257	0·30''

Potential, in Spalte 4 die mit 1 Volt anodisch angelegter Spannung gemessene Anfangsstromstärke i_0 und in Spalte 5 die aus der Strom-Zeitkurve ermittelte Passivierungszeit in Sekunden. Der erste Versuch entspricht ungefähr den Bedingungen, unter denen seinerzeit³ gearbeitet wurde. Man sieht ohneweiters, daß durch länger dauernde Behandlung mit Wasserstoff und besonders unter kräftiger Entwicklung von Wasserstoff bei 4 Volt kathodisch wirksamer Spannung sowohl die durchgelassene Stromstärke wie die Passivierungszeit stark ansteigen und daß mit etwa 20 Minuten Einwirkungsdauer ein Maximum von durchgelassener Stromstärke und der Passivierungszeit erreicht ist. Auch nach weiteren 20 Minuten Einwirkungszeit tritt keine wesentliche Änderung mehr ein. Diese Tatsache ist wichtig, denn sie beweist, daß, wenn früher eine Aufnahme von Wasserstoff bei dieser Art der Aktivierung durch das Blei stattfindet, diese außerordentlich klein ist. Wir betrachten die so vorpräparierte Bleioberfläche als praktisch deckschichtenfrei.

II.

Die i_0 - t_p -Kurve.

Die i_0 - t_p -Kurve wurde mit Hilfe einer großen Anzahl von Oszillogrammen, mit der oben beschriebenen Anordnung bei verschiedenen angelegten Potentialen und bei einem Gesamtwiderstand der Anordnung von etwa 1·8 Ohm sowie unter Anschaltung eines Widerstandes von 100 Ohm, bestimmt. Die Bleielektrode wurde vor jedem Versuch bis auf die 00-Schmirlscheibe geschliffen und 20 Minuten lang kathodisch bei 4 Volt angelegter Spannung vorpräpariert. In der nachfolgenden Fig. 2 sind die Werte der Anfangsstromstärke i_0 und der Passivierungszeit t_p im doppellogarithmischen Koordinatensystem bei 1·8 Ohm mit Punkten, die

³ l. c.

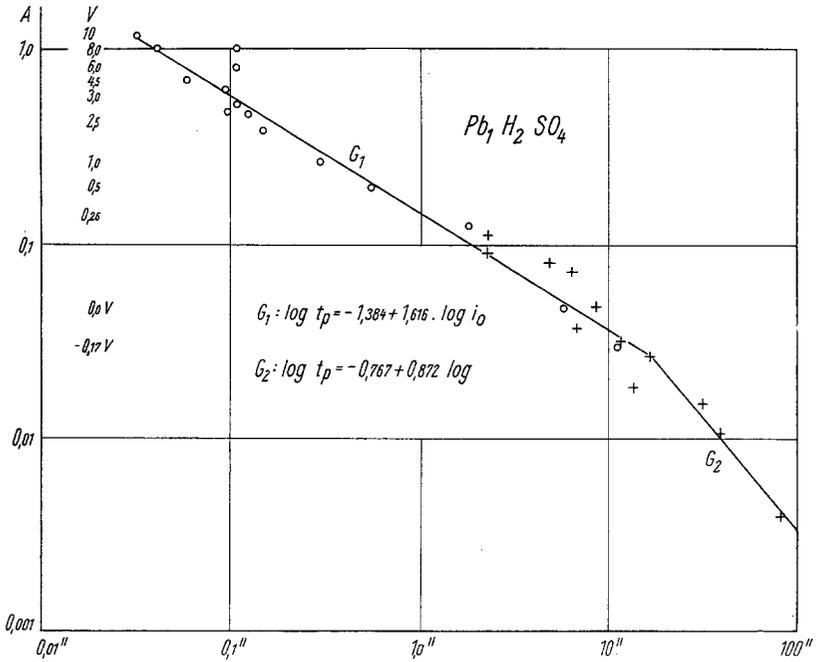


Fig. 2.

bei 100 Ohm ermittelten Werte mit Kreuzen eingezeichnet. Die Passivierungszeiten ändern sich von 0.03 Sekunden für eine Anfangsstromstärke von 1.22 Amp./cm² und 71.4 Sekunden für 0.0038 Amp./cm². Das entspricht einer Änderung der Zeiten um das zirka 3000fache und der angewandten Stromdichte um das rund 300fache. Trotzdem die Einzelwerte eine recht beträchtliche Streuung zeigen, auf welche noch später eingegangen wird, lassen sich doch mit großer Annäherung die Kurven durch eine gebrochene Gerade darstellen, wie wir dies auch in anderen Fällen gefunden haben. Die Kurve von zirka 0.03 Amp. bis 1.22 Amp. entspricht der Formel $\log t_p = -1.384 + 1.616 \log i_0$, wobei sich die Konstante B , welche zu den Berechnungen für die freie Fläche benutzt wurde, zu 0.0413, die Konstante n zu 1.616 ergaben ⁴. Für die zweite Kurve für Anfangsstromstärken von etwa 0.03 Amp./cm² bis etwa 0.003 Amp./cm² lautet die Geradengleichung $\log t_p = -0.767 + 0.872 \log i_0$, wobei $B = 0.171$ und $n = 0.872$ ist.

Wie aus der i_0-t_p -Kurve (Fig. 2) deutlich zu ersehen ist, ist der primäre Bedeckungsgang vollständig unabhängig von dem an-

⁴ Die früher mit KONOPICKY erhaltenen Werte sind durch diese Ziffern überholt und nicht mehr als richtig zu betrachten.

gelegten Potential, das in dieser Figur neben der Stromstärke für die betreffenden Versuche eingetragen ist. Worauf der Knick in der i_0-t_p -Kurve, der von uns schon in zahlreichen anderen Fällen gleichfalls beobachtet wurde, zurückzuführen ist, läßt sich derzeit noch nicht mit Sicherheit angeben.

Vergleicht man den Wert der Konstanten B mit jenem Wert, den man bei Bedeckungen mit löslichen Salzen, wie z. B. Ferrosulfatheptahydrat oder Kupfersulfatpentahydrat in n . Schwefelsäure als Elektrolyt erhält und der etwa 2 ist, so ersieht man deutlich, daß die Konstante B der i_0-t_p -Kurve für Blei in Akkumulatorenschwefelsäure wesentlich kleiner ist. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten liegt in der von uns schon mehrmals festgestellten Tatsache, daß zwischen der Löslichkeit des die Bedeckung bildenden Salzes und der Konstanten B bei angenommener gleicher Schichtdicke der Bedeckung eine vollkommene Parallelität besteht. Je kleiner die Löslichkeit des Metallsalzes ist, desto kleiner ist auch die Konstante B . Mit den Verhältnissen am Eisen und Kupfer verglichen, beträgt die Löslichkeit von Ferrosulfatheptahydrat 1.38 Mole pro Liter, von Kupfersulfatheptahydrat 1.09 Mole pro Liter, während von Bleisulfat nur $1.33 \cdot 10^{-4}$ Mole pro Liter in der gesättigten Lösung löslich sind. In Akkumulatorenschwefelsäure wird zufolge der bedeutend stärkeren SO_4 -Ionenkonzentration die Löslichkeit von Bleisulfat noch eine viel geringere sein. Zuzufolge dieser schweren Löslichkeit wird fast sämtliches an der Anode gebildetes Blei in Form von Bleisulfat vorhanden sein und schon nach sehr kurzem Stromdurchgang eine Abdeckung der freien Bleioberfläche mit Bleisulfat bewirken. Es wird demnach auch die spezifische Passivierungszeit B bei der Stromstärke von 1 Amp. viel kleiner sein müssen als in jenen Fällen, bei denen eine gewisse Löslichkeit des die Bedeckung bildenden Salzes gegeben ist.

Die geringe Löslichkeit des Bleisulfates ist wahrscheinlich auch eine der Ursachen für die Streuungen der Einzelwerte, da die gebildeten Bleisulfatkristalle nur sehr klein sein werden und gerade bei dieser Kleinheit und der großen Kristallisationsgeschwindigkeit zufolge der rasch erreichten Übersättigung starke Unregelmäßigkeiten in der Kristallausbildung auftreten können. Auch wird ein nachträgliches Wachstum der ursprünglich sehr kleinen Kristalle aus der übersättigten Salzlösung, wie dies bei den Bedeckungen mit leichtlöslichen Salzen der Fall ist, zufolge der nur sehr niedrigen Konzentration der gesättigten Bleisulfatlösung sehr zu-

rückgedrängt sein. Gerade dieses Wachstum der gebildeten Kristallkeime auf Kosten der auf der Anode entstandenen Übersättigung scheint aber auf die Regelmäßigkeit der Ausbildung der die Bedeckung bildenden Kristalle einen günstigen Einfluß auszuüben.

III.

Die Auswertung der Strom-Zeitkurven nach dem Flächenbedeckungsgesetz und dem Tiefenwachstumsgesetz.

Um einen näheren Einblick in die beim Bedeckungsvorgang vor sich gehenden Erscheinungen zu erhalten, wurden die bei der Ermittlung der i_0-t_p -Beziehung mit Hilfe des Oszillographen erhaltenen Strom-Zeitkurven nach dem Flächenbedeckungsgesetz

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

und dem Tiefenbedeckungsgesetz

$$t_2 - t_1 = B' \cdot \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right)$$

ausgewertet.

Im Gegensatz zu den früheren Versuchen wurde hier so verfahren, daß die unter der Konstante A stehende Funktion der Stromstärke $F = L + H$ mit der Zeit in einem rechtwinkligen Koordinatensystem aufgetragen wurde⁵. Nach der Gleichung für die Konstante A des Flächenbedeckungsgesetzes $A = \frac{s \vartheta^2}{\alpha k (1-u) W_0}$, wobei s das spezifische Gewicht des die Bedeckung bildenden Salzes, ϑ die Dicke der Deckschicht, α die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren, k das elektrochemische Äquivalent, u die Überführungszahl des Kations und w_0 den Anfangswiderstand bedeutet, sollte sich bei dieser Art der Auftragung im Falle einer Bedeckung mit konstant bleibender Schichtdicke ϑ eine gerade Linie ergeben. In der folgenden Tabelle 2 ist eine derartige Auswertung einer Strom-Zeitkurve für Blei in Akkumulatorenschwefelsäure bei einer angelegten Spannung von 3·5 Volt wiedergegeben. Die Auftragung der Strom-Zeitkurve (kleine Kreise) und der Funktion von $F = L + H$ (Kreise mit Querstrich) mit der Zeit als Abszisse ist aus Fig. 3 zu entnehmen. Die ersten Werte der Funktion $L + H$ sind sehr groß, so daß der Verlauf der Kurve anfangs ein sehr steiler ist. Dieser Ast der Kurve entspricht der Ankonzentration oder Er-

⁵ W. J. MÜLLER, Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 220, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 26.

Tabelle 2.
Pb; Akkumulatorensäure; 3·5 Volt.

t_{sec}	i	$i_0 - i$	H	L	$L + H$	$t - C$	$A \cdot 10^2$	$t - C$	$A \cdot 10^2$
0·0	0·613	—	—	—	—	$C = 0·325''$	—	—	—
0·02	0·620 = i_0	—	—	—	—	—	—	—	—
0·05	0·6118	0·0087	-115·0	-6·85	-121·85	-0·275	0·225	-0·043	0·0353
0·06	0·6090	0·0110	-90·9	-6·47	-97·4	-0·265	0·272	-0·033	0·0340
0·07	0·6050	150	-66·6	-5·96	-72·6	-0·255	0·351	-0·023	0·0320
0·075	0·5980	220	-45·5	-5·32	-50·8	-0·250	0·492	-0·018	0·0354
0·080	0·5900	300	-33·3	-4·80	-38·1	-0·245	0·644	-0·013	0·0341
0·085	0·5650	550	-18·2	-3·75	-21·95	-0·240	1·08	-0·008	0·0355
0·090	0·5410	0·0790	-12·65	-3·10	-15·75	-0·235	1·49	—	—

$C = 0·093''$; $A = 0·344 \cdot 10^{-3}$; $i_0 = 0·620$ Amp.; $i_p = 0·516$ Amp.; $w_0 = 5·45 \Omega$; $E = 3·5$ V; $\frac{k}{s} = \frac{k(1-u)}{96500}$ für $\text{PbSO}_4 = 1·377 \cdot 10^{-4}$; $F_0 = 1·0$.

$$\alpha = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^3} \cdot \frac{1}{w_0} \cdot \frac{k}{s} \cdot 96500 = \frac{0·093^2 \cdot 0·620^2 \cdot 1·377 \cdot 10^{-4}}{0·344 \cdot 10^{-3} \cdot 5·45} = 242 \cdot 10^{-6} \cdot 9^{-1};$$

$$\beta = \sqrt{\frac{A \cdot \alpha \cdot k(1-u) \cdot w_0}{s \cdot 96500}} = \sqrt{\frac{0·344 \cdot 10^{-3} \cdot 242 \cdot 10^{-6} \cdot 1·377 \cdot 10^{-4}}{0·344 \cdot 10^{-3} \cdot 5·45}} = 3·39 \cdot 10^{-6} \text{ cm};$$

$$F_0' = \sqrt{\frac{B \cdot k(1-u)}{\alpha \cdot E \cdot s \cdot 96500}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 48 \cdot 10^{-3} \cdot 1·377 \cdot 10^{-4}}{242 \cdot 10^{-6} \cdot 3·5}} = 3 \cdot 24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2;$$

$$B' = \frac{t_2 - t_1}{i_2^2 - i_1^2} = \frac{0·150'' - 0·088''}{25 \cdot 0 - 0} = \frac{0·062}{25 \cdot 0} = 6 \cdot 48 \cdot 10^{-3};$$

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{\alpha(i_0 - i_p) \cdot w_0}{\beta} = \frac{242 \cdot 10^{-6} \cdot 0·104 \cdot 5 \cdot 45}{3 \cdot 39 \cdot 10^{-6}} = 40 \cdot 5 \text{ Amp./cm}^2;$$

$$F_0 - F = \frac{0 \cdot 516}{45 \cdot 5} = 1 \cdot 14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2.$$

reichung der Übersättigung von Metallsalz an der Metalloberfläche, während welcher Zeit natürlich noch keine Bedeckung vorhanden ist. Diese setzt vielmehr erst nach dem Auftreten der ersten Kristallkeime, d. h. dem Beginn des Bedeckungsvorganges ein, welcher Zeitpunkt sich an dem Geradewerden der Kurve zu erkennen gibt. In Fig. 3 ist dieser Zeitpunkt bei etwa 0.05 Sekunden erreicht. Der Schnittpunkt der Geraden *F* mit der Zeitachse ermöglicht eine sehr genaue graphische Ermittlung der Passivierungszeit *C*. Wie aus

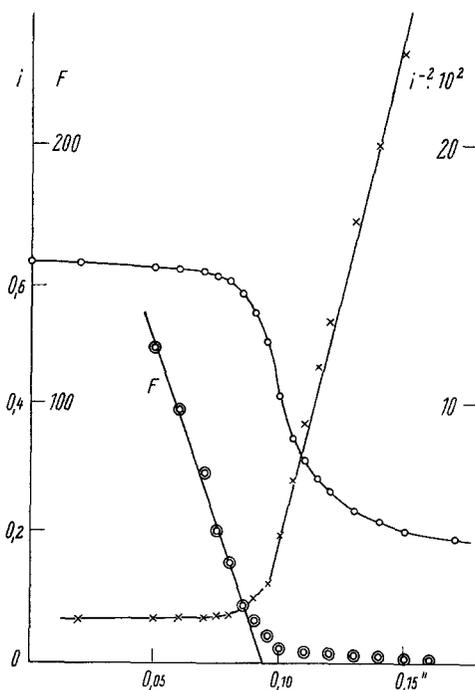


Fig. 3.

der Tabelle 2 hervorgeht, ist diese Bestimmungsmöglichkeit von größter Bedeutung für die Ermittlung der Konstanten *A*. In der 7. und 8. Spalte der Tabelle 2 ist die Berechnung von $A = \frac{t-C}{L+H}$ einmal mit jenem *C* von 0.325 Sekunden vorgenommen worden, das sich aus der rechnerischen Auswertung der Strom-Zeitkurve mit Hilfe des Flächenbedeckungsgesetzes für den Zeitpunkt ergibt, für den die Funktion $L + H = 0$ wird. Man sieht, daß die Größe *A* innerhalb der ersten 0.085 Sekunden von dem Wert 0.00225 andauernd bis auf 0.0108 gestiegen ist, also nichts weniger als konstant war. Vergleicht man hingegen jene Werte für *A* in der 9.

und 10. Spalte der Tabelle 2, die mit einem C von 0·093 Sekunden errechnet wurden, das sich aus Fig. 3 als Schnittpunkt der Geraden F mit der Zeitachse ergeben hat, so ist die Konstanz von A eine ganz ausgezeichnete. Auch entspricht die Passivierungszeit von 0·093 Sekunden ganz ungleich besser dem tatsächlichen Verlauf der Strom-Zeitkurve und dem Eintritt der Passivität, die sich an dem raschen Abfall der Stromstärke zu erkennen gibt.

Wie aus der Auftragung des Tiefenbedeckungsgesetzes, in den Fig. 3 und 4 als Kreuze, hervorgeht, setzt die Gültigkeit dieses Gesetzes, die sich aus dem geradlinigen Verlauf der $1/i^2$ -Kurve ergibt, gleichfalls mit großer Genauigkeit zu gleicher Zeit mit der Beendigung des Bedeckungsvorganges und dem Schnittpunkt der Geraden für F mit der Zeitachse ein, so daß die Übereinstimmung in den Gültigkeitsbereichen des Flächenbedeckungsgesetzes und des Tiefenbedeckungsgesetzes eine sehr befriedigende ist.

Der Bedeckungsvorgang am Blei verläuft demnach ganz analog wie bei anderen Metallen, wie Eisen, Kupfer, Zink usw.

Der geradlinige Verlauf der Funktion F mit der Zeit wurde in fast allen untersuchten Fällen beobachtet, jedoch zeigte es sich, daß die Kurve sich auch manchmal aus mehreren Geraden zusammensetzen läßt. Diese Änderung der Steigung der Geraden besagt nun aber, daß die Schichtdicke während des Bedeckungsvorganges eine Änderung erfahren hat. Da sich die Deckschicht aus einzelnen Kriställchen zusammensetzt, so kann die Ursache dieser Änderung nur in einer Änderung der für die Ausbildung der Kristalle maßgebenden Faktoren, u. zw. der Keimbildungsgeschwindigkeit und der Wachstumsgeschwindigkeit auf Grund der Übersättigung sein. Da, wie wir oben bereits gezeigt haben, an der Bleioberfläche nur eine äußerst schwachkonzentrierte Bleisulfatlösung vorhanden sein kann, wird die Schichtdicke vornehmlich von der Keimbildungsgeschwindigkeit abhängen. Da diese Größe aber mehr oder weniger von zufälligen Faktoren, wie z. B. Erschütterungen, Anwesenheit von mikroskopischen Fremdkörpern usw. abhängt, ist auch darin eine der Ursachen für die beim Blei stärker als wie z. B. beim Eisen, Kupfer oder Zink auftretende Streuung der Einzelwerte zu erblicken.

Die folgende Fig. 4 zeigt die Auftragung der Stromstärke und der Funktion $L + H$ für einen Versuch bei 4 Volt angelegter äußerer Spannung, wobei aber in dem Stromkreis ein zusätzlicher Widerstand von 100 Ohm eingeschaltet worden war. Wie man sieht,

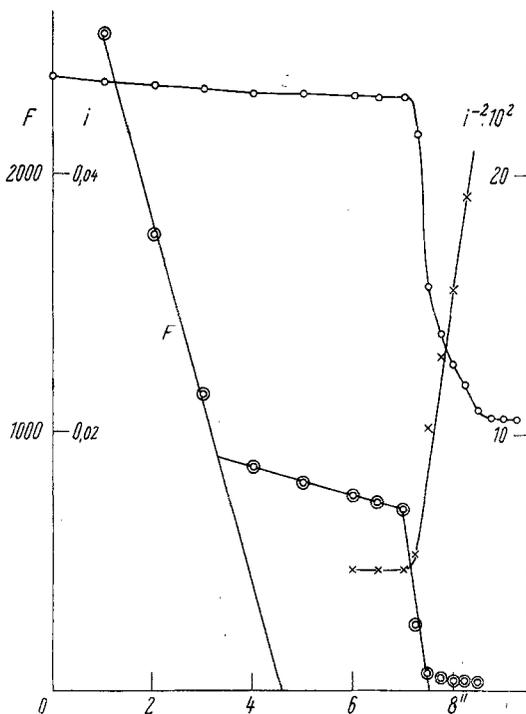


Fig. 4.

setzt sich die Funktion $L + H$ aus drei geraden Linien zusammen, u. zw. die erste von der Zeit 1—4 Sekunden mit einem C von 4.70, die zweite von 4—7 Sekunden mit einem C von 21 Sekunden und die dritte von 7—7.50 Sekunden mit einem C von 7.50 Sekunden. Wie die in der Tabelle 3 wiedergegebene Auswertung der Kurve nach dem Flächenbedeckungsgesetz ergibt, entspricht jede dieser Geraden einer Konstanten A , die innerhalb des geradlinigen Verlaufes derselben eine sehr gute Konstanz aufweist.

Da mit dem Werte $C = 7.50$ Sekunden auch der zeitliche Gültigkeitsbereich des Tiefenbedeckungsgesetzes einsetzt, wie aus der Fig. 4 an dem Geradewerden der $1/i^2$ -Kurve (in Fig. 4 mit Kreuzen eingezeichnet) hervorgeht, ist dieser Zeitpunkt als der Endpunkt des Bedeckungsvorganges anzusehen. Während der Vorgänge, die den beiden anderen Ästen der $L + H$ -Kurve entsprechen, ist der Bedeckungsvorgang wohl auch, u. zw. mit anderer Geschwindigkeit und Schichtdicke vor sich gegangen, hat aber noch nicht zur Erreichung des passiven Zustandes geführt.

Der Fall des unregelmäßigen gebrochenen Verlaufes der

Tabelle 3.
Pb; 4·0 Volt; Akkumulatorensäure; +100 Ohm.

t_p	i	$i_0 - i$	H	L	$L + H$	$t - C$	$A \cdot 10^2$	$t - C$	$A \cdot 10^2$	$t - C$	$A \cdot 10^2$
0·0	0·0476 = i_0	—	—	—	—	$C = 4 \cdot 70''$	—	$C = 7 \cdot 50''$	—	$C = 21 \cdot 0$	—
1·0''	472	0·0004	-2500	-45·2	-2545·2	-3·70	0·145	—	—	—	—
2·0	469	7	-1428	-38·5	-1766·5	-2·70	0·153	—	—	—	—
3·0	467	9	-1112	-34·9	-1146·9	-1·70	0·148	—	—	—	—
4·0	464	0·0012	-833	-33·4	-866·4	—	—	—	—	-17·0	1·96
5·0	463	13	-769	-32·6	-801·6	—	—	—	—	-16·0	2·00
6·0	462	14	-714	-31·9	-745·9	—	—	—	—	-15·0	2·01
6·5	0·04617	0·00143	-699	-31·7	-730·7	—	—	-1·00	0·137	-14·5	1·99
7·0	4612	148	-676	-31·3	-707·3	—	—	-0·50	0·078	-14·0	1·98
7·25	438	0·0043	-233	-21·7	-254·7	—	—	-0·25	0·098	—	—
7·50	313	0·0163	-61·3	-6·0	-67·3	—	—	—	—	—	—

$C = 7 \cdot 50''$; $A = 0 \cdot 102 \cdot 10^{-2}$; $i_0 = 0 \cdot 0476$ Amp./cm²; $i_p = 0 \cdot 0313$ Amp./cm²; $w_0 = 105 \Omega$; $E = 4 \cdot 0$ Volt; $F_0 = 1 \cdot 0$.

$$\kappa = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot w_0 \cdot s \cdot \frac{k(1-u)}{96500} = \frac{7 \cdot 50^2 \cdot 0 \cdot 0476^2 \cdot 1 \cdot 377 \cdot 10^{-4}}{0 \cdot 102 \cdot 10^{-2} \cdot 105} = 164 \cdot 0 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1};$$

$$\vartheta = C \cdot i_0 \cdot \frac{k}{s} \cdot \frac{(1-u)}{96500} = 7 \cdot 50 \cdot 0 \cdot 0476 \cdot 1 \cdot 377 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 92 \cdot 10^{-5} \text{ cm};$$

$$F_0' = \sqrt{\frac{B \cdot k(1-u)}{\kappa \cdot E \cdot s \cdot 96500}} = \sqrt{\frac{7 \cdot 30 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 377 \cdot 10^{-4}}{164 \cdot 0 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 0}} = 1 \cdot 24 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2;$$

$$B' = \frac{t_2 - t_1}{i_2^2 - i_1^2} = \frac{1 \cdot 14}{15 \cdot 6 \cdot 10^2} = 7 \cdot 30 \cdot 10^{-4};$$

$$\sigma_{\max} = \frac{\kappa(i_0 - i_p)w_0}{\vartheta} = \frac{164 \cdot 0 \cdot 10^{-6} \cdot (0 \cdot 0476 - 0 \cdot 0313) \cdot 105}{4 \cdot 92 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 71 \text{ Amp./cm}^2.$$

Funktion von $L + H$ ist gegenüber der Wiedergabe durch eine einzelne Gerade viel seltener. Von 26 ausgewerteten Strom-Zeitkurven zeigten 21 einen vollkommen geradlinigen und nur 5, d. i. zirka 20%, einen gebrochenen Verlauf der $L + H$ -Kurve.

Mit Hilfe der auf diese genaue und verlässliche Art ermittelten Konstanten A und C wurden nun die für den Bedeckungsvorgang charakteristischen Größen, wie die Schichtdicke der Bedeckung δ , die im Augenblicke der Erreichung des passiven Zustandes noch vorhandene freie Fläche F_0' , die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren α , sowie die im Zeitpunkt des Eintrittes der Passivität bei der wirkenden Stromstärke i_p herrschende maximale Stromdichte σ_{\max} auf Grund der bereits früher angegebenen Beziehungen, die sich aus dem Flächenbedeckungsgesetz ergeben, errechnet. Diese Berechnungen sind für die beiden angegebenen Beispiele in den Tabellen 2 und 3 im Anschluß an die Auswertung der Strom-Zeitkurve nach dem Flächenbedeckungsgesetz wiedergegeben. Diese enthalten auch die Ermittlung der Konstanten B' des Tiefenbedeckungsgesetzes nach

$$B' = \frac{\left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right)}{t_2 - t_1},$$

auf deren Bedeutung wir noch später zurückkommen werden.

Diese Berechnungen und Auswertungen der Strom-Zeitkurven wurden für alle Versuche ausgeführt, die in der i_0-t_p -Kurve (Fig. 2) eingezeichnet sind. In den Tabellen 4 und 5 sind diese Größen zusammengestellt, u. zw. enthält die Tabelle 4 die betreffenden Werte für die Versuchsreihe, bei welcher der Gesamtwiderstand der Anordnung 5.45 Ohm betrug, während in Tabelle 5 die entsprechenden Werte mit einem zusätzlichen Widerstand von 100 Ohm wiedergegeben sind. Wie bereits angegeben, schwankt die in der Spalte 3 angegebene Stromstärke zwischen 0.003 Amp. und 1.22 Amp./cm², die in Spalte 4 angegebene Passivierungszeit C zwischen 0.03 Sekunden und 71.4 Sekunden. Das zu jedem Oszillogramm angelegte Potential ist in Spalte 2 wiedergegeben. Das Minuszeichen bedeutet, daß bei diesem Versuch das Blei als Kathode gegen die Platin-Drahtnetzelektrode geschaltet war, um auch kleinere Potentiale als 0.3 Volt an die Bleielektrode anlegen zu können. Die Spannungen schwanken zwischen -0.17 Volt und +10 Volt. Die in der 5. Spalte angegebenen Werte von A , die aus der Strom-Zeitkurve durch Berechnung nach dem Flächenbedeckungsgesetz erhalten

Tabelle 4.

Nummer d. Oszillo- gramms	Volt	Anfangsstrom- stärke i_0/cm^2	i_p	A. 10 ² berechnet	A. 10 ² aus der $(L+E)$ -Kurve	Passivier- zeit C_{sec}	Schicht- dicke $\delta \cdot 10^6$	$F_0 \cdot 10^3$	$\kappa \cdot 10^6$	$B' \cdot 10^4$	Amp./cm ² σ_{max}	κ' aus B' $\kappa' \cdot 10^4$
363	-0.17	0.0295	0.0060	0.653	0.667	10.40	3.21	1.79	203	0.0516	0.633	17.0
364	0.0	0.0474	0.00897	1.05	1.05	5.75	4.74	1.24	131.6	0.00147	0.505	0.439
360	0.26	0.1286	0.0235	0.2176	0.211	1.80	7.20	7.85	467	0.720	3.52	3.00
387	0.50	0.201	0.0395	0.298	0.289	0.540	6.19	32.3	100.4	3.70	1.42	0.623
329	1.00	0.267	0.118	0.190	0.186	0.290	1.06	1.86	81.2	11.0	6.17	(347.0)
383	1.48	0.380	0.156	0.185	0.169	0.140	0.733	36.7	35.4	5.56	5.89	0.315
384	1.99	0.470	0.334	0.0651	0.0648	0.12	0.776	3.16	123.6	9.00	11.80	53.9
385	2.50	0.527	0.320	0.1287	0.126	0.102	0.739	12.50	56.2	16.1	8.66	507.0
340	3.00	0.481	0.345	0.0308	0.0325	0.095	0.628	27.2	174	20.6	16.03	132.0
345	3.50	0.613	0.516	0.0344	0.0351	0.093	0.339	3.24	242	64.8	40.4	224.0
349	4.50	0.694	0.625	0.0222	0.0209	0.057	0.545	28.1	180	46.5	12.43	169.0
351	6.00	0.822	0.560	0.0160	0.0167	0.102	1.33	5.90	110	167.0	11.60	104.8
353	8.00	1.015	0.810	0.0695	0.0703	0.102	1.43	4.17	347	353.0	26.80	334.0
355	10.00	1.22	1.16	0.0547	0.0563	0.0315	0.544	0.0744	653	357.0	39.3	86.3

Tabelle 5.

403	0	0.0038	0.0017	0.209	0.207	71.40	2.77	18.8	48.7	0.119	0.40	0.162
395	0.50	0.0106	0.0059	0.115	0.102	39.50	1.82	4.45	137	0.0986	1.12	0.857
399	1.00	0.0151	0.0076	0.233	0.216	31.50	7.24	5.02	156	0.288	1.70	1.21
396	1.51	0.01854	0.0068	0.216	0.142	13.67	3.49	1.31	39.0	0.731	1.38	23.9
387	2.00	0.0263	0.0120	0.195	0.220	16.20	3.49	7.96	122	1.12	5.25	1.05
397	2.51	0.0317	0.0160	0.1763	0.153	11.57	5.10	11.1	86.4	1.93	2.79	0.97
388	3.00	0.0365	0.0240	0.0826	0.0762	6.70	3.37	3.49	95.0	2.53	3.69	8.66
389	4.00	0.0476	0.0313	0.102	0.076	6.50	4.92	12.40	164.0	7.30	5.71	1.64
390	5.00	0.0607	0.0477	0.0411	0.0500	6.40	5.35	8.81	483	13.60	12.34	4.51
391	6.00	0.0704	0.0450	0.1536	0.137	4.85	4.70	19.5	99.8	16.50	5.45	0.97
392	8.00	0.0903	0.0750	0.0498	0.0528	2.25	2.80	29.1	199.0	53.70	6.25	1.28
394	10.00	0.1153	0.1000	0.0475	0.0412	2.28	4.18	7.29	174.6	67.60	24.20	1.70

wurden, stimmen mit den in Spalte 6 aus der Steigung der Geraden F graphisch nach $A = \frac{C}{F}$ erhaltenen Werten ausgezeichnet überein. Die in Spalte 7 wiedergegebene Schichtdicke ist im großen und ganzen bis zu Passivierungszeiten von über 0·3 Sekunden und Stromdichten von unter 0·2 Amp./cm² als konstant in der Größenordnung von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ cm anzunehmen. Erst bei den kleineren Passivierungszeiten unter 0·3 Sekunden und Stromdichten über 0·2 Amp./cm² sinkt der Wert für ϑ um etwa $\frac{1}{2}$ Zehnerpotenz auf eine Größe von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm. Eine direkte funktionelle Abhängigkeit der Schichtdicke ϑ von der Stromstärke, der Passivierungszeit und der angelegten äußeren Spannung ist den vorliegenden Zahlen nicht zu entnehmen, eine solche aber auch kaum anzunehmen.

In der Größenordnung ergibt sich für ϑ gegenüber den entsprechenden Werten bei Eisen, Kupfer, Zink usw. eine um etwa 1—2 Zehnerpotenzen geringere Schichtdicke, die nur auf die größere Unlöslichkeit des die Deckschicht bildenden Bleisulfates gegenüber dem leicht wasserlöslichen Ferrosulfat und Kupfersulfat zurückzuführen ist.

Auffallend ist beim Blei der hohe Wert für F_0' , d. i. für die zu Ende des Bedeckungsvorganges und zu Beginn des Tiefenwachstums noch vorhandene freie Bleioberfläche. Sie beträgt etwa 10^{-2} bis 10^{-3} cm², auf einen Quadratzentimeter Bleioberfläche gerechnet. In der früheren Arbeit mit KONOPICKY (l. c.) waren für diese Größe etwa um zirka 1 Zehnerpotenz niedrigere Werte erhalten worden, was wohl auf die ungenügende Befreiung der Bleioberfläche von der natürlichen Oxydschicht und der Bleisulfatschicht durch die damalige Art der kathodischen Vorbehandlung zurückzuführen sein dürfte.

Die Leitfähigkeit κ der Poren in der Deckschicht schwankt zwischen $40 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ bis etwa $500 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹, d. h. zwischen dem Wert der Leitfähigkeit für eine gesättigte, wässrige Bleisulfatlösung, die $38 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ beträgt, und einer äußerst schwach angesäuerten gesättigten Bleisulfatlösung. Dieser Umstand ist besonders interessant, weil ja die Leitfähigkeit der Akkumulatorenschwefelsäure ungefähr $0\cdot7$ Ohm⁻¹ beträgt und daher zirka 20.000-mal größer ist als die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren der Deckschicht. In diesen ist daher am Ende des Bedeckungsvorganges nicht mehr Akkumulatorenschwefelsäure, sondern eine gesättigte, wässrige Bleisulfatlösung vorhanden. Durch den starken Stromstoß zu Beginn des Bedeckungsvorganges werden offen-

bar fast sämtliche H-Ionen zufolge deren großen Wanderungsgeschwindigkeit aus der unmittelbar an der Metallanode angrenzenden Flüssigkeitsschicht durch Überführung entfernt, so daß an der Anode eine fast H-Ionen-freie Lösung entsteht. Die Werte für α stimmen mit den in der früheren Arbeit erhaltenen Ergebnissen ganz vorzüglich überein.

Ein ganz besonderes Interesse kommt der Konstanten B' zu, die sich aus dem Tiefenbedeckungsgesetz

$$B' = \frac{\left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right)}{t_2 - t_1}$$

graphisch durch Auftragung der reziproken Quadrate der Stromstärke mit der Zeit als Steigung der erhaltenen Geraden ermitteln läßt. In der Fig. 3 und 4 sind diese Werte als Kreuze eingetragen. Trägt man nun die verschiedenen Werte der Einzelversuche für die Konstante B' als Abszisse mit der angelegten Spannung E als Ordinate auf, so sollte sich nach der Beziehung $B' = \frac{\alpha' E F_0'^2 s}{k(1-u)}$ eine

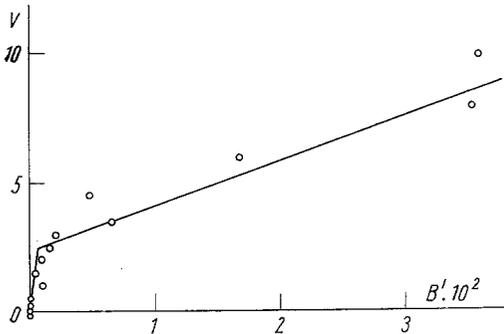


Fig. 5.

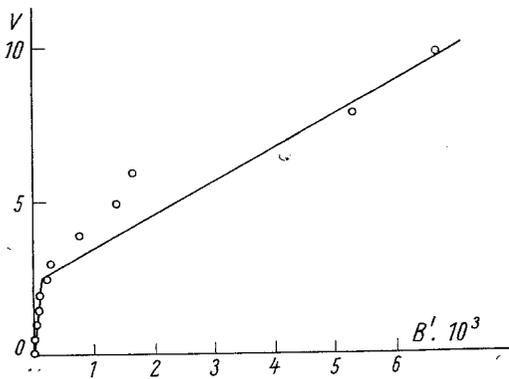
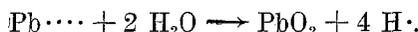


Fig. 6.

gerade Linie ergeben, welche die E -Achse in dem Punkte schneidet, wo das gesamte wirksame Potential und damit auch die Stromstärke gleich 0 wird. Wenn an der Bleielektrode trotz Änderung der angelegten äußeren Spannung keine Änderung des anodischen Vorganges eintreten würde, so müßten die B' -Werte bei allen angelegten Spannungen nur auf einer einzigen Geraden zu liegen kommen. In der Fig. 5 sind nun diese Konstanten B' für die Versuchsreihe bei einem Widerstand von $5 \cdot 45$ Ohm, in Fig. 6 bei einem

Widerstand von 105 Ohm eingezeichnet. Man sieht ohne weiteres, daß diese Kurve von einem wirksamen Potential von 0.0 Volt bis zu einem Potential von ungefähr 2 Volt vollkommen geradlinig verläuft, wobei diese Gerade die E -Achse im 0-Punkt schneidet. Oberhalb des Wertes von 2 Volt tritt ein scharfer Knick in der Kurve ein. Dieser zweite Ast der B' -Kurve schneidet die E -Achse bei einem Potential von ungefähr 2.1 Volt.

Damit scheint einwandfrei bewiesen zu sein, daß an einer Bleianode zwei verschiedene Vorgänge vor sich gehen, deren Verlauf vom Metallpotential abhängig ist. Der eine Vorgang ist gekennzeichnet durch ein Elektrodenpotential, welches der wirksamen Spannung von 0.0 Volt entspricht und das gleich $\epsilon_0 = -0.34$ Volt ist, und einem zweiten Vorgang, der einem wirksamen Potential von etwa +2.1 Volt und einem Elektrodenpotential des Bleis von $\epsilon_0 = +1.8$ Volt entspricht. Diese wichtigen Ergebnisse stehen in vollkommenem Einklang mit den seinerzeitig erhaltenen. Wir äußerten damals die Ansicht, daß auf dem ersten Ast der Kurve der Vorgang des Inlösengehens des Bleis in ganz normaler Weise als $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb} \cdot \cdot$ verläuft, während auf dem zweiten Ast der B' -Kurve der Vorgang $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb} \cdot \cdot \cdot$ ist. Diese Anschauung ist neuerlich bestätigt worden. Die in Lösung gegangenen 4-wertigen Bleionen sind in der 25%igen Schwefelsäure nicht stabil und hydrolysieren sofort zu Bleisuperoxyd entsprechend der Gleichung



Der außerordentlich große Anstieg der Konstanten B' im zweiten Teil der Kurve ist darauf zurückzuführen, daß die durch die Hydrolyse entstandenen H-Ionen gleichzeitig die Leitfähigkeit in den Poren der Deckschicht bedeutend erhöhen, was nach der Formel

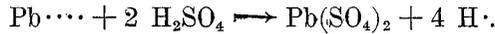
$$B' = \frac{\kappa' E F_0'^2 s}{k(1-u)}$$

einem starken Anwachsen der Konstanten B' entsprechen muß, da diese auch direkt proportional der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren κ' im passiven Zustande ist.

Die Bildung von Bleidisulfat, die, wie ELBS und FISCHER⁶ gezeigt haben, bei anodischer Bildung in über 80%iger Schwefelsäure eintritt, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in diesem

⁶ K. ELBS und F. FISCHER, Z. Elektrochem. 7, 1900, S. 334.

Fälle die in Lösung gehenden 4-wertigen Bleitionen durch die hohe Konzentration der Schwefelsäure stabilisiert werden, u. zw. entsprechend der Gleichung



Unsere des öfteren geäußerte Auffassung, daß die chemische Passivität erst nach Beendigung eines primären Bedeckungsvorganges eintritt, durch den die freie Metalloberfläche bis auf einen geringen Restbetrag verkleinert worden ist, konnte demnach wieder als zutreffend erwiesen werden. Der primäre Bedeckungsvorgang selbst ist, wie aus der $i_0 t_p$ -Kurve und den eingetragenen Spannungen hervorgeht (Fig. 2), vollkommen unabhängig vom angelegten äußeren Potential. Ist der Bedeckungsvorgang beendet, so ist das Metall mit einer Deckschicht versehen, deren Poren oder freie Fläche nur mehr etwa 10^{-2} bis 10^{-4} cm^2 auf 1 cm^2 ursprünglich vorhandener freier Fläche beträgt. Auf dieser kleinen Oberfläche herrscht aber eine derart hohe effektive Stromdichte, daß das Metall selbst eine Umwandlung in eine höherwertige Form unter Austritt eines oder mehrerer Elektronen von einer inneren in eine äußere Kugelschale erfährt. Diese Umwandlung kann selbstverständlich nicht allmählich vor sich gehen, sondern muß sich sprunghaft vollziehen. Sie macht sich gleichzeitig in einer starken Verschiebung des Metallpotentials nach edleren Werten hin bemerkbar. Wäre diese Potentialänderung nur auf eine Steigerung der Polarisation zurückzuführen, so müßte der Potentialanstieg und der Verlauf der B' -Kurve kontinuierlich erfolgen. Wie aber aus dem Verlauf der Auftragung der B' -Kurve in den Fig. 5 und 6 eindeutig hervorgeht, tritt die Potentialänderung mit einem scharfen Knick, demnach sprunghaft ein. Es wird demnach beim Blei bis zu Metallpotentialen von etwa

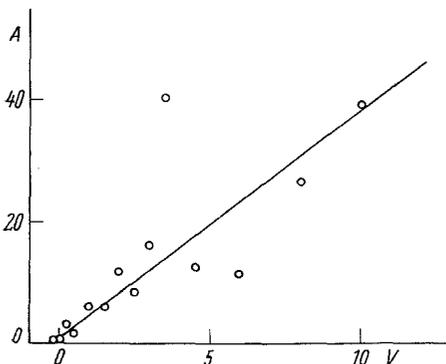


Fig. 7.

+ 1.8 Volt nur Bedeckungspassivität, bei Spannungen, denen ein höheres Elektrodenpotential als + 1.8 Volt entspricht, primär Bedeckungspassivität und anschließend auch chemische Passivität eintreten.

Die Auftragung der im Zeitpunkt der Vollendung des Bedeckungs-

vorganges herrschenden maximalen Stromstärke σ_{\max} mit der Spannung zeigen die Fig. 7 und 8. Fig. 7 gibt die maximalen Stromdichten der Versuchsreihe bei 5·45 Ohm und Fig. 8 bei 105 Ohm Gesamtwiderstand wieder. Wie aus diesen Versuchen zu ersehen ist, steigt die maximale Stromdichte im Zeitpunkt der Passivierung linear mit der angelegten Spannung an, und zwar bei den Versuchen mit 5·45 Ohm Gesamtwiderstand bis zu einer effektiven Stromdichte von maximal etwa 40 Amp./cm² bei 10 Volt angelegter Spannung und bei den Versuchen von 105 Ohm Widerstand bis etwa 20 Amp./cm² bei der gleichen Spannung.

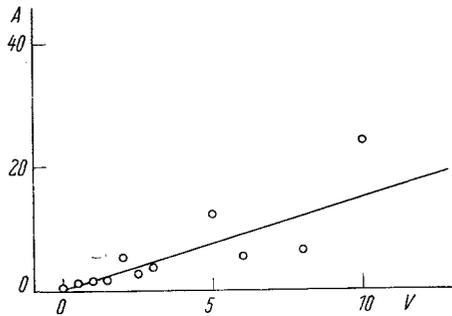


Fig. 8.

In der früheren Arbeit (l. c.) ist bei der Berechnung der maximalen Stromdichte insofern ein bedauerlicher Rechenfehler unterlaufen, als durch einen Druckfehler in der Arbeit von W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY⁷ in der Formel für

$$\sigma_{\max} = \frac{\alpha (i_0 - i_p) w_0}{\beta}$$

an Stelle der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren α das elektrochemische Äquivalent des die Bedeckung bildenden Salzes k eingesetzt wurde. Bei der Nachrechnung der früheren Bleiversuche nach der verbesserten Formel ergeben sich auch dort maximale Stromdichten bis zu etwa 20 Amp./cm², die gleichfalls linear mit der angelegten Spannung ansteigen. Ein Knick in der Stromdichtekurve, der in der früheren Arbeit gefunden worden war, konnte durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt werden.

Für α , das ist die aus $B' = \frac{\alpha' E F_n^{1/2} s}{k(1-u)}$ berechnete Leitfähigkeit in den Poren zur Zeit der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes, also bereits nach dem Eintritt der Passivität, sind die entsprechenden Werte in der letzten Spalte der Tabelle 4 und 5 ein-

⁷ W. J. MÜLLER und K. KONOPICKY, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen I, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 712, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 712.

getragen. Irgendein Zusammenhang zwischen dem angelegten Potential und der Leitfähigkeit in den Poren der Deckschicht im passiven Zustand ist diesen Zahlen nicht zu entnehmen. Die seinerzeit gefundene sprunghafte Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren α' von dem Werte einer gesättigten Bleisulfatlösung auf jenen der Akkumulatorensäure im Momente der Erreichung des chemisch-passiven Zustandes konnte demnach nicht bestätigt werden und sind auch die damaligen Ergebnisse nur auf einen bedauerlichen Rechenfehler zurückzuführen. Wie aus den in Tabelle 4 und 5 eingetragenen Werten für α' hervorgeht, steigt die Leitfähigkeit nach Eintritt des passiven Zustandes bei Potentialen über 2 Volt wohl auch im Durchschnitt um ungefähr 1 bis 2 Zehnerpotenzen, erreicht aber den hohen Leitfähigkeitswert der Akkumulatorensäure nicht.

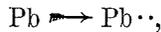
Zusammenfassung.

1. Durch die vorliegende Arbeit konnten die wichtigsten Ergebnisse der früheren Untersuchung über die Passivitätserscheinungen am Blei weitgehend bestätigt werden.

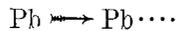
2. Die $i_0 t_p$ -Kurve für die nach einer hinreichenden kathodischen Vorpräparierung der Bleioberfläche erhaltenen Stromstärke-Zeitkurven wird durch die Geradengleichungen $\log t_p = -1.384 + 1.616 \log \frac{i_0}{F_0}$ für Stromdichten von 1.22 Amp./cm² bis 0.03 Amp./cm² und $\log t_p = -0.767 + 0.872 \log \frac{i_0}{F_0}$ für Stromdichten von 0.03 Amp./cm² bis 0.003 Amp./cm² wiedergegeben.

3. Die Auswertung der Stromzeitkurven nach dem Flächenbedeckungs- und Tiefenbedeckungsgesetz ergibt eine Leitfähigkeit in den Poren der Deckschicht α übereinstimmend mit den früheren Ergebnissen von etwa $40 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ bis etwa $500 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹, das ist die Leitfähigkeit einer gesättigten oder ganz schwach sauren Bleisulfatlösung. Diese ist demnach zirka 20.000mal kleiner als die Leitfähigkeit der als Elektrolyt verwendeten Akkumulatorensäure. Die im Zeitpunkte der Passivierung noch vorhandene freie Fläche beträgt etwa 10^{-2} bis 10^{-3} cm². Die maximale Stromdichte σ_{\max} steigt linear mit der angelegten Spannung bis zu einem Betrage von etwa 40 Amp./cm² bei 10 Volt und beträgt bei der Grenzspannung von zirka 2.1 Volt ungefähr 5 Amp./cm².

4. Aus der Auftragung der Konstanten B mit der angelegten Spannung ergibt sich übereinstimmend mit Ergebnissen der früheren Arbeit, daß am Blei, je nach dem Potential des Bleis selbst, zwei verschiedene Vorgänge auftreten können. Einem Bleipotential von -0.3 Volt und einem durch die Deckschichtpolarisation veredelten Elektrodenpotential bis 1.8 Volt entspricht der normale anodische Lösungsvorgang



der in Schwefelsäure zur Bedeckung mit PbSO_4 führt. Bei Elektrodenpotentialen über zirka 2 Volt tritt ein Bleipotential von $+1.8$ Volt auf, das dem Vorgang



entspricht. Das in Lösung gegangene $\text{Pb}\cdot\cdot\cdot\cdot$ hydrolysiert dann nach der Gleichung



wodurch die primäre Bedeckung mit PbSO_4 in eine solche von PbO_2 umgewandelt wird.