

# Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XVIII

## Über Schwankungsercheinungen bei anodischer Passivierung

Von

WOLF JOHANNES MÜLLER

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

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1933)

In einer Reihe von Arbeiten habe ich in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern die Gültigkeit des Flächenbedeckungsgesetzes bei anodischer Passivierung

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

wo  $C = \frac{s \delta}{k(1-u)} \frac{F_0}{i_0}$  und  $A = \frac{s \delta^2}{\kappa k(1-u) w_0}$  ist, nachgewiesen. Bei der Prüfung des Gesetzes wurde so verfahren, daß der Wert von  $C = t_p$ , die Passivierungszeit, aus dem schnellen Abfall der Strom-Zeitkurve abgelesen wurde. Theoretisch entspricht diese Konstante dem Wert der Zeit, bei welchem die in der Klammer hinter  $A$  stehende Funktion den Wert Null annimmt.

Dieser Wert der Funktion wird nun nicht in allen Fällen erreicht. Beim Eintreten chemischer Passivierung biegt die Strom-Zeitkurve bei höheren Werten ab, es kann auch der Fall eintreten, daß bei reiner Bedeckungspassivität durch das vorherige Eintreten der „Tiefenbedeckung“ dieser Wert der Funktion nicht mehr erreicht wird. In diesen Fällen war man bei der bisherigen Art der Auswertung auf eine Schätzung der Konstanten  $C$  angewiesen. Man sieht ohne weiteres, daß schon eine kleine Änderung in der Konstanten  $C$  bewirken muß, daß die konstant erscheinende Größe  $A$  einen sehr wesentlichen Gang aufweist.

Dieser Übelstand läßt sich in nachstehend beschriebener Weise, welche zudem einen weiteren Einblick in die Vorgänge der Bedeckung gestattet, vermeiden.

Nach Gleichung 1 läßt sich schreiben

$$A = \frac{t - C}{-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}} = \frac{t - C}{H + L}$$

d. h. bei Zutreffen des Bedeckungsgesetzes in der obigen Form, muß die Funktion  $H + L$  beim Auftragen mit der Zeit eine gerade Linie ergeben. In dieser geraden Linie entspricht der Schnittpunkt mit der  $t$ -Achse der Konstanten  $C$ , die Neigung der Geraden der Konstanten  $A$ . Bei Durchführung dieser graphischen Darstellung ergeben sich, wie in einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, folgende Erscheinungen:

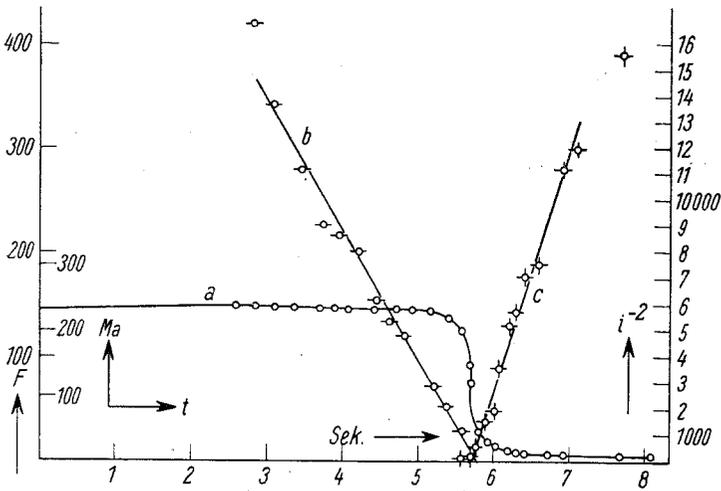


Fig. 1.

Trägt man die Werte der Funktion von Anfang an mit der Zeit auf, so sind die ersten ermittelbaren Zahlen für die Funktion immer sehr groß und fallen rasch ab. Diese rasche Abfallszeit entspricht der Zeit, wo noch keine Bedeckung auftritt und hängt natürlich von der größeren oder kleineren Schnelligkeit des Einsetzens der Bedeckung, d. h. der Keimbildung, ab. Als Beispiel sei die der Fig. 3 in der Arbeit „Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XVII“ gegebene Kurve für Kupfer in gesättigter Kupfersulfatlösung gegeben. Diese Kurve ist in Fig. 1 zusammen mit der Strom-Zeitkurve und der darauffolgenden  $1/i^2$ -Kurve aufgezeichnet. Die Konstante  $C$  ergibt graphisch 5.86, während in der damaligen Rechnung  $C = 5.84$  angenommen war. In der nachfolgenden Tabelle ist die Konstante  $A$  nochmals mit der hier ermittelten Zeit der Konstante  $C$  aufgeschrieben. Sie zeigt tatsäch-

Tabelle 1.

Kupfer in gesättigter Kupfersulfatlösung.

$$i_0/F_0 = 0.306 \text{ Amp/cm}^2.$$

$t$	$i$	$i_0-i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$		$A$	
						$C = 5.84$	$C = 5.86$		
2.85	0.2385	0.0025	-400	-19.2	-419.2	-2.99	0.00715	-3.01	0.00728
3.10	0.2379	0.0031	-322	-18.0	-340.0	-2.74	0.00820	-2.76	0.00815
3.40	0.2368	0.0042	-238	-16.8	-254.8	-2.44	0.00964	-2.46	0.00972
3.70	0.2362	0.0048	-209	-16.2	-225.2	-2.14	0.00964	-2.16	0.00961
3.95	0.2360	0.0050	-200	-16.0	-216.0	-1.89	0.00896	-1.91	0.00886
4.20	0.2358	0.0052	-193	-15.8	-208.8	-1.64	0.00793	-1.66	0.00801
4.45	0.234	0.007	-143	-14.6	-157.6	-1.39	0.00894	-1.41	0.00889
4.73	0.2325	0.0085	-117	-13.7	-130.7	-1.01	0.00864	-1.03	0.00792
4.92	0.2320	0.009	-111	-13.5	-124.5	-0.92	0.00732	-0.94	0.00762
5.19	0.230	0.011	-66.5	-12.7	-77.2	-0.66	0.00846	-0.68	0.00879
5.40	0.218	0.033	-43.5	-9.3	-52.8	-0.44	0.00835	-0.46	0.00878
5.59	0.201	0.040	-25	-6.8	-31.8	-0.25	0.00814	-0.27	0.00852
5.71	0.154	0.087	-11.5	2.4	-13.9	-0.13	0.00935	-0.15	0.0108
5.83	0.045	0.196	-5.4	+6.3	+1.2	-0.01	0.00831	-0.03	0.0251

lich nur Schwankungen um einen Mittelwert, die sich aus den möglichen Versuchsfehlern vollständig erklären. Da in diesem Fall die damals aus der Extrapolation gefolgerte Konstante  $C$  von der graphisch ermittelten nur ganz unwesentlich abweicht, zeigte auch die damals ermittelte Konstante einen recht guten

Tabelle 2.

Kurve:  $K 30$ .

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 0.464 \text{ Amp/cm}^2.$$

$t$	$i$	$i_0-i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$		$A$	
						$C = 1085$	$C = 1075$		
20	0.034	0.001	-1000	-95	-1095	-1065	0.98	-1055	0.96
40	0.03325	0.00175	-571	-92	-673	-1045	1.56	-1035	1.54
60	0.0325	0.0025	-400	-81	-481	-1025	2.18	-1025	2.14
100	0.032	0.003	-334	-67.1	-401.1	-985	2.45	-975	2.44
200	0.0312	0.0038	-256	-59.9	-315.9	-885	2.75	-875	2.78
300	0.0304	0.0046	-217	-52.8	-269.8	-785	2.89	-775	2.86
400	0.0296	0.0054	-185	-49.6	-234.6	-685	2.89	-675	2.86
500	0.0289	0.0061	-151	-43.7	-204.7	-585	2.89	-575	2.83
600	0.028	0.007	-143	-39.3	-172.3	-485	2.84	-475	2.77
700	0.026	0.009	-111	-29.7	-140.5	-385	2.77	-375	2.69
800	0.022	0.013	-76.8	-22.8	-99.6	-285	2.86	-275	2.77
900	0.0175	0.0175	-57.0	-13.2	-70.2	-185	2.53	-175	2.51
1000	0.0128	0.0228	-43.8	+16.9	-26.9	-85	3.16	-75	2.78
1100	0.0069	0.0281	-35.6	+40.3	+4.7	+15	3.30	+30	5.32

Wert. Die nächste Fig. 2 (K 30) zeigt eine an Eisen in n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommene Kurve, welche ebenfalls einen linearen Verlauf zeigt,

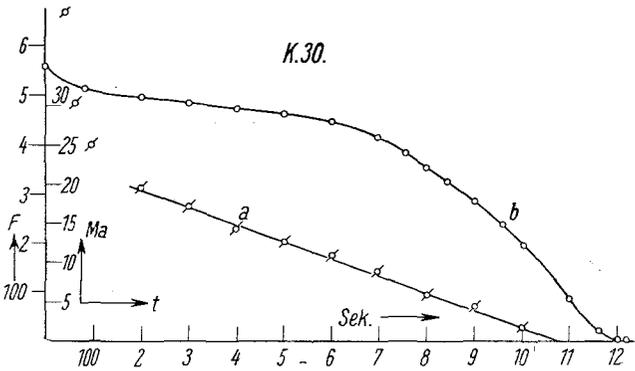


Fig. 2.

In anderen Fällen, wo das 1/2<sup>te</sup>-Gesetz relativ bald eintritt, ist die Schätzung der Konstanten C sehr unsicher, die graphische Ermittlung aus dem geradlinigen Verlauf der Funktion ergibt wesentlich bessere Werte. Als Beispiele seien nachfolgende ausgeführt:

Tabelle 3.

Pb; Akkumulatorensäure; 3·5 Volt.

$t_{sec.}$	$i$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A \cdot 10^2$	$t-C$	$A \cdot 10^2$
						$C = 0.325''$		$C = 0.093''$	
0.00	0.613								
0.02	0.620 = $i_0$								
0.05	0.6113	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	0.0150	-66.6	-5.96	-72.6	-0.255	0.351	-0.023	0.0320
0.075	0.5980	0.0220	-45.5	-5.32	-50.8	-0.250	0.492	-0.018	0.0354
0.080	0.5900	0.0300	-33.3	-4.80	-38.1	-0.245	0.644	-0.013	0.0341
0.085	0.5650	0.0550	-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		
0.095	0.4950	0.1250	-8.00	-2.22	-10.22	-0.230	2.25		
0.100	0.4110	0.2090	-4.78	-1.09	-5.87	-0.225	3.84		
0.105	0.3540	0.2660	-3.76	-0.46	-4.22	-0.220	5.21		
0.110	0.3126	0.3074	-3.25	-0.026	-3.28	-0.215	6.54		
0.115	0.2840	0.3360	-2.98	+0.270	-2.71	-0.210	7.74		
0.120	0.2660	0.3540	-2.83	+0.423	-2.41	-0.205	8.52		

Tabelle 3 zeigt die Auswertung des in Fig. 3 wiedergegebenen Diagramms für die Passivierung von Blei in Akkumulatorensäure. Die in Spalte 8 mit einem geschätzten Wert von C berechnete Konstante A zeigt einen stärkeren Gang. Aus der graphischen Darstellung der Funktion Kurve B in Fig. 3 zeigt

sich, daß dieselbe absolut geradlinig verläuft. Die mit dem so ermittelten Wert von  $C$  berechnete Konstante  $A$  zeigt im Gegensatz zu der in der vorherigen Spalte angeführten keinen Gang und schwankt nur in den unvermeidlichen Versuchsfehlern.

Der lineare Verlauf der Konstanten  $A$  beweist, daß die Schichtdicke  $\delta$  der sich ausscheidenden Schicht während des Bedeckungsvorganges keine Änderung aufweist, was in der Gleichung ja als Voraussetzung eingeht.

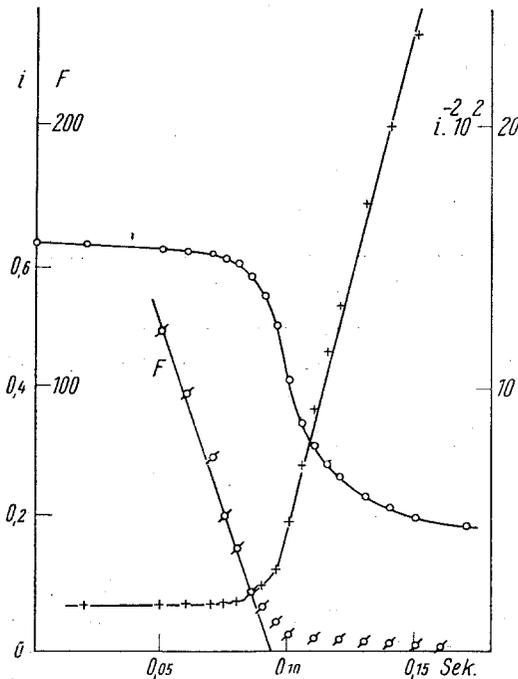


Fig. 3.

In anderen Fällen hat es sich aber durch die Anwendung der graphischen Methode gezeigt, daß diese Voraussetzung nicht immer zutrifft. Als Beispiele sind nachfolgend einige Kurven aus der Dissertation des Herrn EMMERICH LÖW angeführt<sup>1</sup>. Für die in Fig. 4 dargestellte Strom-Zeitkurve ( $K 25$ ) für Eisen in n. Schwefelsäure bei einer Anfangsstromdichte von  $9.3 \times 10^{-3}$  Amp/cm<sup>2</sup> zeigen die nach der Konstanten berechneten Passivierungszeiten den in Spalte 8 angegebenen Verlauf. Man sieht, daß von einer Konstanz keine Rede ist. In der Fig. 4 sind als Kurve  $a$  die Werte

<sup>1</sup> In dieser Arbeit, über welche demnächst ausführlich berichtet wird, ist das Verhalten des Eisens bei Passivierung mit sehr niedrigen Stromdichten behandelt.

der Funktion  $H + L$  aufgetragen. Man sieht ohne weiteres, daß als Gesamtverlauf eine mehrfach geknickte Gerade herauskommt. Für

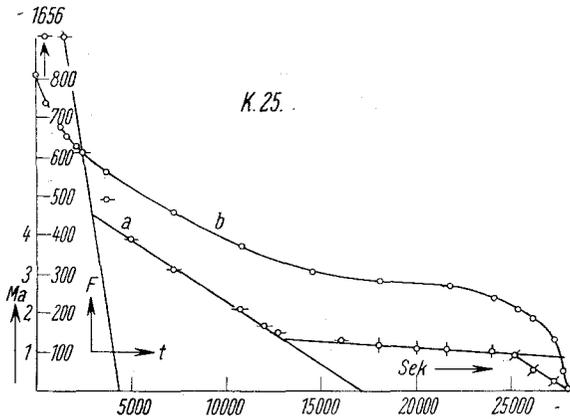


Fig. 4.

Tabelle 4.

Kurve: K 25.

Eisen in 0.9965 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ Amp/cm}^2.$$

$t \cdot 10^{-2}$	$i \cdot 10^3$	$(i_0 - i) \cdot 10^3$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A$	$t-C$	$A$
							$C = 27440$		$C = 17800$
5	7.45	0.65	-1420	-236	-1656	-26940	16.3	-17300	10.5
15	6.75	1.35	-741	-161	-902	-25940	26.4	-16300	17.80
25	6.05	2.05	-489	-129	-618	-24940	41.2	-15300	24.91
36	5.6	2.5	-400	-98	-489	-23840	49.0	-14200	29.1
50	5.10	3.00	-333	-65	-398	-22440	56.4	-12800	32.1
72	4.55	3.55	-282	-34	-316	-20240	64.2	-10200	32.1
80	4.35	3.75	-268	-18	-376	-19440	51.6	-8200	32.8
108	3.3	4.8	-230	+18	-212	-16680	78.1	-7000	32.9
120	3.25	4.85	-206	+34	-172	-15440	89.2	-5800	32.9
144	2.94	5.16	-194	+49	-145	-13040	81.0	-480	32.9
								$C_2 = 52000$	
160	2.80	5.30	-190	+62	-127	-11440	8.93	-36000	292
180	2.83	5.27	-189	+69	-125	-9440	7.82	-34000	276
200	2.75	5.35	-187	+74	-118	-7440	6.25	-32000	275
216	2.70	5.4	-185	+76	-114	-4840	6.91	-30400	269
240	2.4	5.7	-176	+79	-105	-3440	3.17	-28000	269
252	2.05	6.05	-166	+86	-99	-2240	2.33	-26800	272
								$C_2 = 27900$	
252	2.05	6.05	-166	+86	-99	-2240	2.33	-2700	27.2
260	1.85	6.25	-160	+115	-55	-1440	2.62	-1900	34.2
273	1.45	6.65	-151	+124	-27	-140	0.50	-600	22.4
276	0.5	7.60	-132	+169	+37	+160	0.44		

jede dieser geraden Linien ergibt sich extrapoliert ein anderes  $C$ . Berechnet man die Konstante  $A$  für jede dieser Geraden, nämlich aus der Extrapolation sich ergebendes  $C$ , so ergibt sich jeweils eine gut stimmende Konstante, welche in Spalte 10 eingetragen ist. Der Mittelwert dieser einzelnen Konstanten stimmt mit den aus der Steigung ermittelten Konstanten  $A$  sehr gut überein. Auch die nachstehend wiedergegebene Kurve für mittelgroße Passivierungszeiten zeigt deutlich den geknickten Verlauf der  $A$ -Geraden

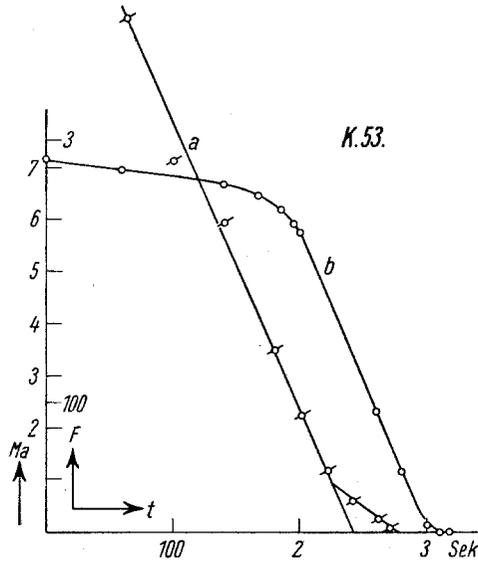


Fig. 5.

Tabelle 5.

Kurve: K 53.

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 0.0788 \text{ Amp/cm}^2.$$

$i$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L + H$	$t - C$	$A$	$t - C$	$A$
					$C = 273.6$		$C_1 = 240$	
30	0.0705	0.0015	-665	-64	-729	-243	3.34	-210 2.91
60	0.069	0.003	-334	-58.7	-392	-213.6	5.42	-180 4.61
100	0.068	0.004	-250	-39	-289	-173	6.15	-140 4.82
140	0.067	0.005	-200	-37	-237	-133.6	5.61	-100 4.26
180	0.063	0.009	-111	-27	-138	-93	6.72	-60 4.35
200	0.058	0.014	-71.2	-19	-90	-73.6	8.1	-40 4.41
220	0.046	0.026	-38.4	-7.7	-46.1	-53	11.7	-20 4.31
							$C_2 = 273.6$	
240	0.034	0.038	-26.3	+1.6	-24.7	-33	13.4	-33 13.4
260	0.023	0.049	-20.4	+10.4	-10	-13.6	13.6	-13.6 13.6
270	0.022	0.053	-19	+16.4	-2.65	-3.6	13.5	-3.6 13.5
280	0.012	0.050	-16.7	+21.4	+4.7	+4.7	13.6	+6.4 13.6

Die zugehörige Tabelle 5 zeigt wieder, daß man auf diesem Wege für die einzelnen Abschnitte zu gut stimmende Konstanten  $A$  bekommt.

Einen interessanten Fall stellt die folgende Kurve Fig. 6 (K 2) und Tabelle 6 dar. Hier zeigt die mit dem aus der Kurve

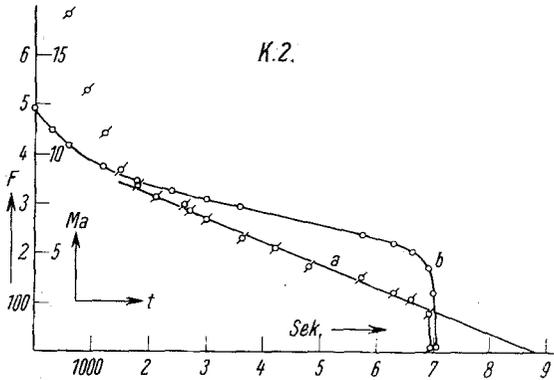


Fig. 6.

Tabelle 6.

Kurve: K 2.

Eisen in 0.996 n. Schwefelsäure.

$$i_0/F_0 = 1.66 \cdot 10^{-2} \text{ Amp/cm}^2.$$

$t$	$i$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A$	$t-C$	$A$
						$C = 6988$		$C = 8900$	
300	0.01112	0.0011	-912	-188	-1100	-6688	6.05	-8600	7.80
600	0.0105	0.0018	-554	-139	-693	-6388	9.15	-8300	12.10
900	0.0099	0.0024	-417	-113	-530	-6088	11.4	-8000	15.20
1200	0.0094	0.0029	-346	-95	-441	-5788	12.6	-7700	17.42
1500	0.0089	0.0034	-294	-78	-372	-5488	14.2	-7400	19.90
1800	0.0086	0.0037	-271	-69	-340	-5188	15.2	-7100	20.91
2100	0.0084	0.0039	-256	-63	-319	-4888	15.4	-6800	21.30
2400	0.0082	0.0041	-244	-56	-300	-4588	15.4	-6500	21.60
2700	0.0080	0.0043	-234	-50	-284	-4288	15.3	-6200	21.81
3000	0.0078	0.0045	-223	-44	-267	-3988	15.4	-5900	21.98
3600	0.0074	0.0049	-204	-33	-237	-3388	14.6	-5300	22.10
4200	0.0071	0.0052	-193	-26	-219	-2788	13.8	-4700	21.60
4800	0.0066	0.0057	-176	-1.1	-177.1	-2188	12.2	-4100	23.10
5700	0.0060	0.0063	-159	+1.5	-157.5	-1288	8.2	-3200	20.40
6300	0.0055	0.0068	-147	+15.8	-121.2	-688	5.7	-2600	21.46
6600	0.0051	0.0072	-139	+28	-111	-388	3.5	-2300	20.70
6900	0.0043	0.0080	-125	+48	-77	-88	1.2	-2000	26.00
								$C_2 = 6988$	
6980	0.0030	0.0093	-108	+91	-17	-8	0.47	-8	0.47
7020	0.0016	0.0107	-93.5	+162	+68.5	+32	0.46	+32	0.46

ermittelten  $C$  gerechnete Konstante  $A$  einen Gang um ungefähr eine Zehnerpotenz. Durch die Auftragung der Funktion  $H + L$  zeigte sich sofort, daß hier der Hauptverlauf sehr langsam vor sich geht, wodurch die Konstante  $C$  für diesen Teil größer (8900), statt 6988 wurde.

Die in Spalte 10 der Tabelle hiermit berechneten Werte von  $A$  zeigen, wie nach der Auftragung nicht anders zu erwarten war, eine sehr gute Übereinstimmung.

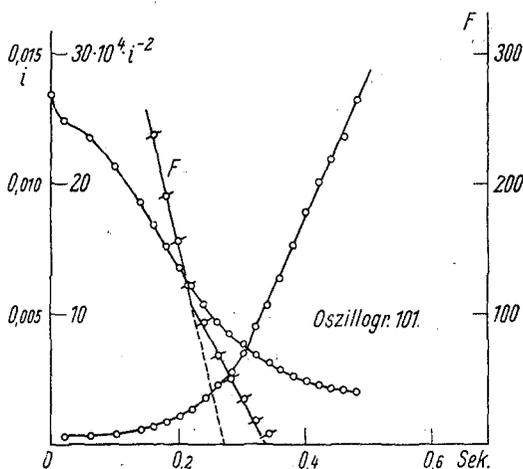


Fig. 7.

Auch die aus meiner Arbeit mit W. MACHU (XV), Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung berechneten Konstanten  $A$  zeigen manchmal eine weniger gute Übereinstimmung und beziehen sich manchmal nur auf einen verhältnismäßig kurzen Zeitabschnitt. Betrachtet man das Beispiel auf Seite 372, so zeigt die Konstante  $A$ , wie aus nachfolgender Tabelle 7 hervorgeht, mit der geschätzten Konstante  $C = 0.351$  berechnet, einen starken systematischen Gang. Aus der Fig. 7, in welcher die Funktion  $H + L$  aufgetragen ist, geht hervor, daß für den ersten Teil der Kurve eine Konstante  $C = 0.288$  und für den letzten Teil der Kurve eine Konstante  $C = 0.340$  gültig ist. Das Ansteigen der Konstante  $A$  bis 0.14 Sekunden entspricht der Einstellung der Sättigungskonzentration, bis 0.24 Sekunden ist  $C = 0.288$  und von da ab  $C = 0.340$ . Man sieht, daß die so berechneten Konstanten gegenüber den in der Spalte 3 angeführten eine bemerkenswerte Konstanz zeigen.

Tabelle 7.

Oszillogramm 101; Fe; 1 n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung 1·51 Volt.

$t_0$	$i \text{ Amp/cm}^2$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A \cdot 10^3$	$t-C$	$A \cdot 10^3$
						$C = 0 \cdot 351''$		$C = 0 \cdot 288''$	
0·00	0·01340	= $i_0$							
0·02	0·01237	0·00103	-970	-185	-1155	-0·331	0·269	-0·268	0·233
0·06	0·01172	0·00168	-595	-145	-740	-0·291	0·393	-0·288	0·308
0·10	0·01058	0·00182	-550	-131	-681	-0·251	0·269	-0·188	0·276
0·14	0·00923	0·00417	-240	-59·3	-299	-0·211	0·705	-0·148	0·496
0·16	0·00837	0·00503	-198·7	-38·1	-237	-0·191	0·806	-0·128	0·539
0·18	0·00755	0·00585	-171·0	-19·1	-190	-0·171	0·897	-0·108	0·569
0·20	0·00672	0·00668	-150·0	-5·2	-155·2	-0·151	0·977	-0·088	0·568
0·22	0·00608	0·00732	-136·6	+13·9	-122·7	-0·131	1·07	-0·068	0·557
0·24	0·00532	0·00808	-123·7	+31·1	-92·6	-0·111	1·19	-0·048	0·518
								$C = 0 \cdot 340''$	
0·26	0·00466	0·00874	-114·3	+47·1	-67·2	-0·091	1·35	-0·080	1·19
0·28	0·00420	0·00920	-108·7	+58·5	-50·2	-0·071	1·41	-0·060	1·19
0·30	0·00377	0·00963	-103·7	+69·9	-33·8	-0·051	1·50	-0·040	1·18
0·32	0·00333	0·01007	-99·3	+82·5	-16·8	-0·031	1·84	-0·020	1·19

Die Bedeutungen dieser Feststellungen liegen in zwei Richtungen. Einmal ist die Genauigkeit der Ermittlung der Konstanten  $A$  und  $C$ , welche, wie z. B. in der Arbeit Nr. XV mit MACHU gezeigt, für die weitere Berechnung grundlegend ist, sicherer geworden. Andererseits gewinnt man durch diese Art einen tieferen Einblick in die Vorgänge bei der Bedeckung. Betrachtet man die Formel für die Konstante  $A = \frac{s \delta^2}{\alpha k (1-u) w_0}$ , so sieht man ohne weiters, daß eine lineare Richtungsänderung auf eine Änderung der Schichtdicke  $\delta$  beim Bedeckungsvorgang zurückgeführt werden muß, da bei der Proportionalität von  $A$  und  $\delta^2$  schon eine sehr kleine Änderung von  $\delta$  eine wesentliche Änderung von  $A$  bewirken muß.

Aus unseren zahlreichen Arbeiten wissen wir, daß die Schichtdicke für den gesamten Verlauf mit der Anfangsstromdichte  $i_0$  in Zusammenhang steht, daß in der Gleichung  $t_p = \frac{s \delta}{k(1-u)} \frac{F_0}{i_0}$  die mittlere Schichtdicke gleich  $\delta = \alpha \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$  gesetzt wird, wo  $\alpha$  die Schichtdicke für die Stromdichte 1 bedeutet.

Die relative Konstanz von  $A$  zeigte, daß im großen und ganzen während des Vorganges bei einer bestimmten Anfangsstromstärke  $i_0$  wesentliche Änderungen der Schichtdicke trotz erheblicher Änderungen der Stromdichte während des Bedeckungsverlaufes nicht eintritt. Mit anderen Worten, daß für die Schichtdicke im großen und ganzen nur die Anfangs-

stromdichte  $i_0$  maßgebend war und eine Proportionalität der Schichtdicke zur jeweils herrschenden Stromdichte nicht vorhanden war. Dieses Resultat wird durch die graphische Darstellung in denjenigen Fällen, wo die Gerade für die Funktion  $H + L$  keinen Knickpunkt zeigt, durchaus bestätigt. Daß aber in manchen Fällen Knickpunkte vorkommen, zeigt, daß auch Änderungen in der Schichtdicke auftreten können. Dies ist mit den Vorstellungen, die wir über die Bildung der Schicht gewonnen haben, durchaus verträglich. Nach diesen Vorstellungen bildet sich auf der Metalloberfläche zunächst eine gesättigte und dann übersättigte Schicht einer Metallsalzlösung. Bei einem bestimmten Betrag der Übersättigung, eventuell auch katalytisch durch die Metalloberfläche angeregt, tritt die Ausscheidung von Keimen des bedeckten Salzes auf der Metalloberfläche ein. Da die Übersättigung durch die durch den Strom zugeführten Metallionen erhalten bleibt, kristallisiert also das Salz im allgemeinen bei konstanter Sättigung aus, was natürlich im allgemeinen das Anwachsen einer Schicht von konstanter Schichtdicke bedeutet. Diese Vorstellung zeigt, daß im großen und ganzen die Schicht trotz der zeitlichen Änderung der Stromdichte konstant anwächst.

Durch diese Feststellung wird es auch leicht verständlich, daß auch bei der Ermittlung der Passivierungszeit  $t_p$  gewisse Schwankungen vorhanden sind, da diese ja ebenfalls von der mittleren Schichtdicke während des ganzen Versuches abhängt.

Die Gültigkeit der von uns ermittelten Beziehung für  $t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$  wird dadurch nicht berührt, es muß jedoch für einzelne Versuchswerte  $i_0$ ,  $t_p$  eine gewisse Schwankungsbreite zugelassen werden, welche jedoch nach unseren vielen Versuchen am Eisen in diesem Falle keine sehr große ist. Jedenfalls müssen die Gesetzmäßigkeiten statistisch aufgefaßt und infolgedessen auch experimentellstatistisch behandelt werden.

Was die Abhängigkeit der Häufigkeit der Schwankungen von den drei Faktoren Metall—wirksamer Elektrolyt—Stromdichte anlangt, läßt sich bei den allgemeinen Beziehungen heute noch nicht angeben.

Die Erforschung dieser Beziehung erscheint allgemein für die Aufklärung der Passivitätserscheinungen von Wichtigkeit. Es läßt vielleicht aber auch hoffen, daß man auf diese Art in die Flächenausbildung einer Kristallschicht aus übersättigter Lösung Einblick gewinnt, was für die Theorie der Kristallbildung interessant wäre.

### Zusammenfassung.

Durch graphische Auftragung der Bedeckungsfunktion  $H + L$  der Gleichung für die Flächenbedeckung mit der Zeit wurde festgestellt, daß der Verlauf in sehr vielen Fällen ein linearer ist, wie dies unserer Grundannahme für eine konstante Schichtdicke  $\delta$  während der Passivierung entspricht.

In einer Reihe von Fällen wurde festgestellt, daß dieser einfache lineare Verlauf nicht vorhanden ist, so daß die Konstante  $A$  durch eine mehrfach geknickte gerade Linie sich darstellt.

Die plausible Erklärung für dieses Verhalten ist die, daß die Schichtdicke während des Prozesses sich ändert, u. zw. entspricht eine flache Kurve einer kleineren, eine steilere Kurve einer größeren Schichtdicke. Diese Resultate erklären auch die Schwankung in der Passivierungszeit, welche ja ebenfalls von der Schichtdicke abhängt.

Der praktische Vorteil dieser Feststellung für Passivitätsuntersuchungen liegt darin, daß man auf diese Art die Konstanten  $C$  und  $A$  mit großer Sicherheit und Genauigkeit ermitteln kann.

Es ist damit nachgewiesen, daß die Bedeckungsgesetze nur in gewissen statistischen Schwankungsbreiten gültig sind und daß man bei Passivitätsuntersuchungen infolgedessen statistisch, d. h. mit einer großen Anzahl von Versuchen für jeden einzelnen Fall vorgehen muß.