

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXXI

Über die Passivität des Chroms

Von

W. J. MÜLLER und J. Z. BRIGGS

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 2. 1937)

Die Passivitätserscheinungen am Chrom wurden von W. HITTORF an dem von GOLDSCHMIDT alumino-thermisch hergestellten Chrom aufgefunden und untersucht. In zwei Arbeiten hat er die wesentlichen hier zu beobachtenden Erscheinungen beschrieben^{1, 2}, vor allem die Tatsache, daß Chrommetall in Halogenwasserstoffsäuren mit besonders starken Konzentrationen und bei Erwärmung ebenso in verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure mit der niedrigsten Wertigkeitsstufe in Lösung geht, während Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, organische Säuren, Ätzkali, Ätznatron und Brom das Chrommetall weder in der Kälte noch in der Hitze angreifen.

In allen Lösungen, in welchen es bei gewöhnlichen Temperaturen keine Wasserstoffentwicklung veranlaßt, werden Silber und Edelmetalle aus ihren Lösungen durch das Chrom nicht reduziert, dagegen reduziert es Mercurichlorid, Kuprichlorid und Kupribromid in der Siedehitze zu dem betreffenden Chlorür. Als Anode geht es in den meisten Lösungen in der Hauptsache 6-wertig als Chromsäure in Lösung, nur in Jodkalium und Rhodankalium geht es überhaupt nicht in Lösung. In Kombination mit Chlorkalium oder Natriumnitrat zeigt das Chrom gegen eine Silberelektrode in Silbernitrat eine EMK von Null, in Salzsäure, in der Wasserstoff entwickelt wird, gibt es mit derselben Elektrode eine EMK von 1·06 Volt, was einem normalen ϵ_h von —0·3 Volt entspricht. In geschmolzenem Chlorzink geht das Chrom auch bei längeren Elektrolysen zweiwertig in Lösung. Auch in Salzlösungen, in welchen es bei gewöhnlichen Temperaturen 6-wertig in Lösung geht, geht es bei höheren Temperaturen 2-wertig in Lösung. In Lösungen von

¹ HITTORF, Z. physik. Chem., 25 (1898) 729—749.

² HITTORF, Z. physik. Chem., 30 (1899) 481—507.

Schwermetallsalzen geht das Chrom bei 100° noch 6-wertig in Lösung, dagegen scheidet es in einer Kupferchloridlösung bei 225° Kupfer ab, aus einer Kupfersulfatlösung bei derselben Temperatur nicht. HITTORF unterscheidet demnach zwei Zustände des Chroms, einen aktiven mit einem ε_h von ungefähr $-0,3$ und einen passiven mit einem ε_h von ungefähr 0. Wird ein Stück Chrom mit geschmolzenem Zinkchlorid aktiviert und in eine Lösung von Sauerstoffsäuren und Salzen gebracht, so zeigt es zunächst eine hohe EMK; wird aber die Kombination kurzgeschlossen, so verschwindet die EMK sehr schnell. Interessanterweise fand HITTORF in einem Versuch, daß Chrom in alkoholischer Lösung von Zinkchlorid 3-wertig in Lösung geht. Es konnte aber dieser Versuch nicht mehr reproduziert werden, da nach dem Herausnehmen und Abwischen mit Löschpapier das Chrom bereits passiv geworden war.

In seiner zweiten Arbeit sind besonders wichtig seine Feststellungen über die Aktivierung von Chrom durch kathodische Behandlung in starken Säuren. Seine Feststellungen in dieser Arbeit werden hier am besten wörtlich angeführt³:

„Soll inaktives Chrom als Kathode in der verdünnten Lösung einer starken Säure aktiv werden und selbständig Wasserstoff entwickeln, so darf die Intensität des Stroms (oder wohl richtiger die Dichte) nicht unter gewissen Grenzen liegen. Es genügt hierzu ein um so schwächerer Strom, je höher der Gehalt der Lösung an Säure und ihre Temperatur ist.“

Will man umgekehrt aktiv gewordenes Chrom in diesen Säurelösungen als Anode wieder inaktiv machen, so ist der dazu erforderliche Strom ebenfalls an gewisse Intensitätsgrenzen gebunden, aber die Abhängigkeit derselben von dem Gehalt und der Temperatur der Lösung ist hier die entgegengesetzte. Je höher beide, desto stärkere Ströme werden nötig. Anderfalls dauert der aktive Zustand fort, und das Chrom geht mit den vom Strom ausgeschiedenen Anionen ebenfalls die niedrigste Verbindungsstufe ein.

Aus seinen Versuchen schloß HITTORF, daß die Passivität des Chroms bei der leichten gegenseitigen Änderung der Zustände nicht von einer unsichtbaren Oxydschicht herrührt. Er machte deshalb besondere Versuche mit Chromstücken, welche durch Erhitzen mit einer sichtbaren Oxydschicht bedeckt waren und fand bei Bestimmungen mit leicht oxydiertem Chrom, daß dieses in

³ l. c. 2. Seite 487.

Chlorkalium anodisch 3-wertig in Lösung geht. „Wie die Zahlen zeigen, wird nicht die Oxydschicht, sondern das inzwischen frei liegende Metall elektrochemisch aufgelöst.“ Den hier sehr nahe liegenden Schluß, daß auch von einer unsichtbaren Oxydschicht bedecktes Chrom in den Poren dieser Oxydschicht in Lösung geht, der 30 Jahre später von einem von uns gezogen wurde und daß es nur auf die Größe der freiliegenden Metalloberfläche ankommt, ob das Chrom sich aktiv oder passiv verhält, hat HITTORF nicht gezogen. Die Leichtigkeit der Umwandlung führt er auf eine Umwandlung des Metalles unter Einfluß des Stromes zurück, wobei er einen der galvanischen Zustände als „Zwangszustand“ betrachtet. Hier hat er zweifellos Recht behalten, da die Umwandlung von 2-wertig in Lösung gehenden Chrom zweifellos durch die anodische Stromdichte beeinflusst ist.

Mit der Aktivierung und dem anodischen Verhalten des Chroms in verschiedenen Lösungen, haben sich später G. GRUBE und E. MÜLLER und Mitarbeiter beschäftigt⁴, ⁵.

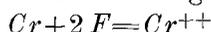
In seinen Arbeiten mit HEIDINGER und SCHLECHT zeigte GRUBE, daß bei Aufnahme einer Potential-Stromdichte-Kurve in verschiedenen konzentrierter Schwefelsäure, das Chrom zunächst bei einem Potential von etwa $-0,6$ Volt in Lösung geht und daß bei einer bestimmten Stromdichte, die um so höher liegt, je höher die Konzentration der Säure ist, Passivität eintritt, worauf das Chrom bei einem Potential von etwa $+1,2$ Volt in Lösung geht. In Salzsäure sind die Verhältnisse ganz ähnlich. GRUBE berechnet aus diesen Zahlen eine kritische anodische Stromdichte, bei welcher der Übergang aktiv nach passiv eintritt. In Kochsalzlösungen zeigen sich ähnliche Erscheinungen, Steigerung der Temperatur bewirkt Erhöhung der kritischen Stromdichte. Bei 80° steigt das Potential des aktiven Chroms von etwa $-0,55$ auf $-0,25$ Volt. Hier beobachtete GRUBE, daß unter diesen Umständen das Chrom 3-wertig in Lösung geht.

E. MÜLLER und seine Mitarbeiter haben in verschiedenen Säuren im Zusammenhang mit der Passivität den Unterschied von Elektrolytchrom (verchromten Blech) und von Thermitchrom untersucht.

⁴ G. GRUBE u. R. HEIDINGER, Z. Elektrochem. **32** (1926) 70. — G. GRUBE u. L. SCHLECHT, Z. Elektrochem. **32** (1926) 178—186.

⁵ E. MÜLLER u. ESSIN, Z. Elektrochem. **36** (1930) 963—972. — E. MÜLLER u. SCHWABE, Z. Elektrochem. **37** (1931) 185—197.

Bei den Versuchen mit dem verchromten Blech ist eine Selbstaktivierung nur in Salzsäure bemerkt worden (ϵ_e ist $-0,84$ Volt). Die kathodische Strompolarisation wirkt stärker aktivierend als die Erwärmung. Das Thermitchrom zeigte Unregelmäßigkeiten (wegen der Aluminiumteilchen?) Für die drei Säuren, die bei diesem Versuch verwendet wurden, sind die Aktivierungspotentiale in Tabelle 1 gegeben. Die zur Aktivierung notwendige kathodische Polarisation entspricht der steigenden Ionengröße der Anionen. Die Gleichung



braucht eine Spannung von $-0,83$ Volt.

Tabelle 1.

<i>n</i> -Säure	Elektrolytchrom (Volt)	Thermitchrom (Volt)
HCl	$-0,55$	$-0,495$
H ₂ SO ₄	$-0,590$	$-0,595$
H ₃ PO ₄	$-0,771$	

Den Einfluß der Zeit auf die Passivitätserscheinungen am GOLDSCHMIDT-Chrom hat zuerst der eine von uns mit NOACK untersucht⁶. Diese Untersuchung ergab, daß die Passivität des Chroms wie bei allen bisher untersuchten Metallen ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist. Der aus dieser Arbeit sich ergebende Zusammenhang zwischen Stromdichte und Passivierungszeit wurde in der Arbeit des einen von uns mit LÖWY⁷, ähnlich mit allen anderen Metallen in Form der $i_o t_p$ -Beziehung gefunden, wonach $t_p = B i_o^{-n}$ ist, wo t_p die Passivierungszeit, i_o die Anfangsstromdichte und B und n die konstanten Zahlen sind. Die Konstante B bedeutet die Passivierungszeit bei der Stromdichte $i_o = 1$ Amp/cm². Schon hier fiel es auf, daß die Passivierungszeit bei gleichen Stromdichten wesentlich kleiner war als bei den anderen zum Vergleich herangezogenen Metallen wie Nickel, Eisen und Zink. Während die Konstante B für Eisen und Zink in n Schwefelsäure in der Größenordnung von 2 ist, ist sie bei Chrom 0,02, also ungefähr 100mal kleiner. Die Aufklärung dieser Erscheinung konnte in der Arbeit des einen von uns mit KONOPICKY⁸ gegeben werden. In der

⁶ W. J. MÜLLER u. E. NOACK, Mh. Chem. 48 (1927) 528, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 136 (1927) 293.

⁷ W. J. MÜLLER u. LÖWY, Mh. Chem. 49 (1928) 47, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 137 (1928) 1025.

⁸ W. J. MÜLLER u. KONOPICKY, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VI., Mh. Chem. 52 (1929) 289.

Zwischenzeit waren für die zeitlichen Erscheinungen bei der Passivität einer geschützten Elektrode die Bedeckungsgesetze gefunden worden, von welchen das Flächenbedeckungsgesetz für im wesentlichen nicht bedeckte Metallanoden gilt, während von einer Abdeckung von der Größenordnung der freien Fläche von 10^{-4} cm^2 bei 1 cm^2 an, das Tiefenbedeckungsgesetz eintritt. An den Zahlen von MÜLLER und NOACK konnte gezeigt werden, daß bei diesen Versuchen schon nach sehr kurzen Zeiten die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes beginnt. Ebenso konnten MÜLLER und KONOPICKY für die Erscheinung der Selbstpassivierung von Chrom und Chrom-Eisen-Legierungen nach Versuchen von TAMMANN und SOTTER, sowie durch eigene Versuche mit aktivem Chrom in Natronlauge zeigen, daß hier das Zeitgesetz der Selbstpassivierung gültig ist; es ist aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation abgeleitet. Hieraus ergab sich auch für Chrom die Richtigkeit der Annahme, daß auch aktives Chrom weitgehend mit einer natürlichen Oxydhaut bedeckt ist, und der Unterschied zwischen aktivem und passivem Chrom lediglich von der Größe der freien Fläche des Chroms in den Poren der Oxydschicht herrührt.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, durch Versuche nach Möglichkeit das Verhalten des aktiven und des passiven Chroms nach den Methoden zu studieren, welche in unserem Laboratorium zu diesem Zweck entwickelt wurden.

I. Feststellung der Wertigkeit, mit welcher passives Chrom in Lösung geht.

Zur Feststellung der Wertigkeit, mit welcher ein Metall in den verschiedenen Zuständen in Lösung geht, wurde im Laboratorium ein koulometrisches Verfahren entwickelt⁹, welches darin besteht, daß das Metall als Anode in Serie mit zwei Silberkoulometern, abwechselnd mit einem geschaltet wird, von welchen das eine während des aktiven Inlösunggehens, das andere während des passiven Inlösunggehens eingeschaltet wird. Der Gewichtsverlust des Metalles, eventuell auch die durch chemische Analyse zu bestimmende in Lösung gegangene Menge, kann dann zu der koulometrisch ermittelten Strommenge in Beziehung gesetzt werden. Bei diesen Versuchen ist besonders auf das an der Zelle anliegende Potential zu achten, welches durch potentiometrische

⁹ W. J. MÜLLER u. E. LÖW, Z. Elektrochem. 40 (1934) 570.

Schaltung und nicht durch Vorschaltung eines Widerstandes zu regulieren ist, da im letzteren Fall, trotz vorgeschalteten Widerstandes, unter Umständen ein unbeabsichtigt hohes Potential an der Zelle liegt. Da die bei Passivierung in Lösung gehenden Mengen sehr gering sind, müssen diese Versuche längere Zeit, unter Umständen bis zu vielen Stunden ausgedehnt werden.

Für die Versuche diente ein zylindrisches Stück Chrom mit 1 cm^2 Stirnfläche, welches von V. C. HEAREUS bezogen war. Die Analyse die von V. C. HEAREUS angegeben ist, ist folgende:

Cr	99.55 %
C	0.01 %
S	0.012 %
Fe	0.23 %
Si	0.2 %
Al	sehr wenig

Das Material war sehr spröde und zeigte wie die folgenden Schliffbilder zeigen, starke Schlackeneinschlüsse (Fig. 1, 2, 3).

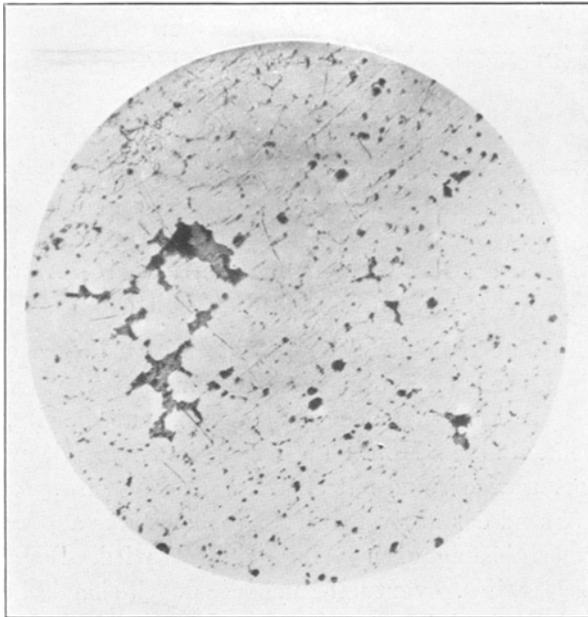


Fig. 1. Chrom ungeätzt, Vergrößerung $60\times$.

Da es bei diesen Versuchen auf eine ganz genaue Einhaltung des Kathodenpotentials nicht ankam, wurden diese Versuche ohne Diaphragma durchgeführt. Als Kathode diente eine WINKLERSche

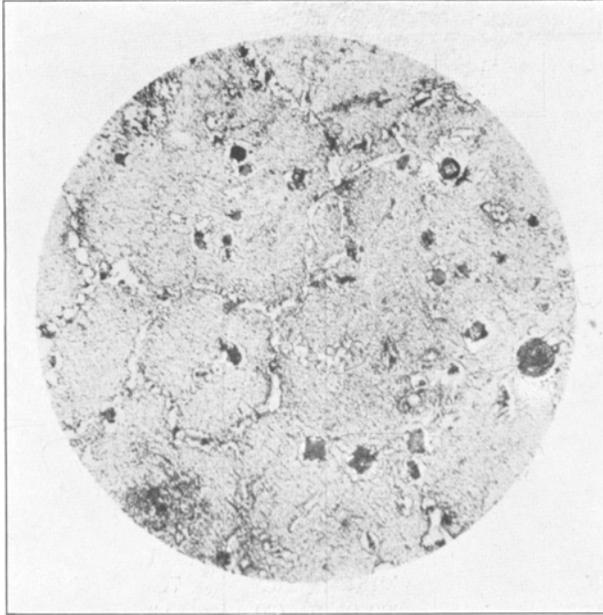


Fig. 2. Chrom geätzt mit Königswasser, Vergrößerung 200 \times .

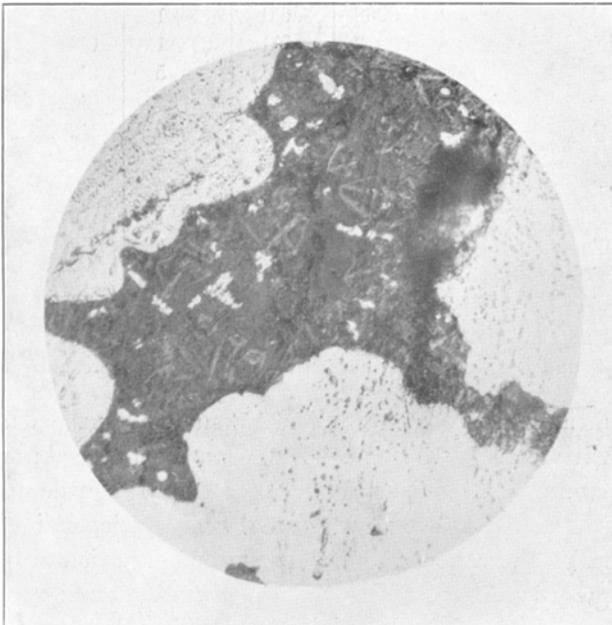


Fig. 3. Chrom ungeätzt, Vergrößerung 500 \times .

Nr.	Sp. (Volt)	ε_h Aktiv	Akt Koulomtr. g Ag.	A. Sek.	i_p Sek.	i_a Amp.	Aktiv Verlust
42	1'5	-0'415	0'0012	1'0	115	0'0087	0'000269
24	1'5	-0'415	0'0042	3'7	80	0'036	0'0003
21	1'4	-0'415	0'0002	0'2	2	0'100	0'00005
37	1'25	-0'415	0'0010	0'9	20	0'045	0'00024
20	1'2	-0'415	0'0003	0'3	25	0'012	0'00007
38	1'1	-0'415	0'0025	2'2	1	2'2	0'0008
17	1'1	-0'415	0'0000	0'0	1	0'0	—
7	1'0	-0'415	0'0004	0'4	5	0'080	0'0001
43	1'0	-0'415	0'0001	0'08	6	0'013	0'00002
8	1'0	-0'415	0'0003	0'3	10	0'030	0'00007
46	0'8	-0'415	0'0000	0'0	0	0'000	0'00000
26	0'8	-0'415	0'0001	0'08	1	0'080	0'0019
45	0'7	-0'415	—	—	—	—	—
27	0'6	-0'415	—	—	1	—	—
23	0'5	-0'415	0'0000	0'0	1	—	—
19	0'4	-0'415	0'0184	16'5	740	0'022	0'0044
18	0'2	-0'415	0'0000	0'0	23	—	—
25	0'0	-0'415	0'0587	52'5	1800	0'0291	0'0141
28	0'0	-0'415	0'0669	59'8	3600	0'0166	0'0160
12	1'4	-0'415	0'0000	—	1	—	—
33	1'3	-0'415	0'0068	6'0	1	6'0	—
11	1'2	-0'415	0'0003	0'3	1	0'3	0'00007
49	1'2	-0'415	0'0001	0'08	5	0'016	0'00002
48	1'0	-0'415	0'0003	0'3	60	0'02	0'00007
9	1'0	-0'415	0'0027	2'4	2	1'2	—
13	0'9	-0'415	0'0010	—	1	—	—
10	0'8	-0'415	0'0005	0'5	210	0'0024	0'00012
15	0'8	-0'415	0'0025	2'3	1	2'3	0'00062
14	0'6	-0'415	0'0047	4'2	1	4'2	0'00113
35	0'5	-0'415	0'0018	1'6	1	1'6	0'00043
34	0'4	-0'415	0'0001	0'09	1	0'09	0'000075

25 und 28 sind nie passiv geworden.

In 24, 9 und 33 sind die Amperesekunden 6-wertig gerechnet wegen der

Platindrahtnetzelektrode. Bei allen Versuchen wurde das Chrom zwecks Aktivierung während zehn Minuten unter Anlegen von 5 Volt Spannung kathodisch polarisiert. Hierfür wurde eine Hilfsanode aus Platin benützt, damit an der eigentlichen im Versuch wirksamen Platinkathode keine Sauerstoffpolarisation auftrat. Die Versuche wurden in normaler Salzsäure und normaler Schwefelsäure durchgeführt. Das Potential der Elektrode wurde mit der HABER-LUGGINSchen Kapillare gegen die normal Kalomelektrode

Tabelle 2.

ϵ_h Passiv	Pas. Koulomtr. g Ag	A Sek.	t_{passiv} Sek.	$i_p - 4$ 10	Verlust g Chrom
+1'385	0'0206	18'5	7715	24'0	0'0032
+1'480	0'0164	14'6	3520	41'5	0'0015
+1'385	0'0102	9'2	3598	25'6	0'0009
+1'285	0'0208	18'6	7180	25'8	0'0019
+1'286	0'0189	16'9	3575	46'0	0'0017
+1'085	0'0064	5'7	55799	1'02	0'0008
+1'285	0'0060	5'4	8639	6'26	0'0009
+1'030	0'0053	4'7	3595	13'05	0'0011
+1'055	0'0164	14'6	58500	2'5	0'0020
+0'985	0'0036	3'2	3590	8'91	0'0008
—	0'0580	52'1	145800	3'58	0'0102
+0'876	0'0081	7'2	57599	1'25	0'0019
—	0'2968	265'5	151440	17'5	0'0520
—	0'0044	3'9	509400	0'077	0'0010
+0'415	0'0038	3'4	176400	0'203	0'0008
+0'286	0'2268	202'0	75750	26'6	0'0528
+0'185	0'0810	72'5	63877	12'3	0'1950
-0'315	—	—	—	—	0'0138
-0'315	—	—	—	—	0'0200
+1'378	0'0056	5'0	3599	13'9	0'0004
+1'280	0'0033	3'0	7199	4'17	0'0008
+1'385	0'0062	5'6	3599	15'5	0'0007
—	0'0064	5'7	10080	5'69	0'0009
+0'991	0'0265	23'7	53100	4'46	0'0025
+0'085	0'0124	11'0	8998	12'2	0'0017
+0'085	0'0030	2'7	5399	5'0	0'0005
+0'785	0'0048	4'3	57390	0'75	0'0007
+0'785	0'0044	3'8	11399	3'34	0'0018
+0'700	0'0030	2'7	101599	0'268	0'0019
+0'485	0'0036	3'2	165600	0'193	0'0013
+0'385	0'0052	4'6	58499	0'787	0'0014

Schwankungen in Stromstärke.

gemessen und durch Abzug von 0'283 Volt auf das Normalpotential umgerechnet. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 2, welche die gesamten Versuchsdaten enthält zusammengestellt. In der Tabelle steht in der ersten Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die während des Versuches mit einem Potentiometer angelegte Spannung in Volt, in der 3. das Potential im aktiven Zustand, in der 4. die während des aktiven Zustandes mit Koulometer 1 abgeschiedene Silbermenge, in der 5. diese um-

gerechnet in Ampèresekunden, in der 6. die Passivierungszeit, in der 7. die Stromstärke im aktiven Zustand, in der 8. der aus dem aktiven Ampèresekunden berechnete Gewichtsverlust im aktiven Zustand, in der 9. das Potential der Elektrode im passiven Zustand, in der 10. die Gewichtszunahme in Silberkoulometer im passiven Zustand, in der 11. die hieraus berechneten Ampèresekunden, in der 12. die Zeitdauer des passiven Inlösgehens, in der 13. die mittlere Stromstärke in 10^{-4} Amp. und in der 14. der Gewichtsverlust der Chromanode in g/cm^2 . Der Chromverlust im passiven Zustand ergibt sich durch Abziehen des Chrom-

Tabelle 3.

Nr.	g Chrom Verlust	A. S. Berechnet			% in Lösung gehend			Saure
		++	+++	+++++	++	+++	+++++	
42	0'0032	10'9	16'3	32'6	—	80'4	16'9	HCl
24	0'0015	—	—	13'4	—	—	100'0	HCl
21	0'0009	3'1	4'7	9'4	—	4'3	95'7	HCl
37	0'0019	6'1	9'3	18'5	—	—	100'0	HCl
20	0'0017	6'1	9'1	18'2	—	14'3	85'7	HCl
38	0'0008	0'8	1'2	2'3	—	—	100'0	HCl
17	0'0009	3'3	5'0	10'0	—	92'0	8'0	HCl
7	0'0011	3'7	5'6	11'1	74'4	52'6	—	HCl
43	0'0020	7'4	11'1	22'1	—	67'1	32'9	HCl
8	0'0008	2'8	4'1	8'1	69'0	31'0	—	HCl
46	0'0102	37'8	56'9	113'6	25'0	75'0	—	HCl
26	0'0019	7'1	10'6	21'1	97'0	3'0	—	HCl
45	0'0020	193'0	290'0	578'0	25'2	74'8	—	HCl
27	0'0010	3'7	5'6	11'2	89'5	10'5	—	HCl
23	0'0008	2'9	4'4	8'0	66'7	33'3	—	HCl
19	0'5528	204'0	—	—	100'0	—	—	HCl
18	0'1950	72'0	—	—	100'0	—	—	HCl
25	0'0138	51'4	—	—	100'0	—	—	HCl
28	0'0200	74'4	—	—	100'0	—	—	HCl
12	0'0004	—	—	4'5	—	—	100'0	H ₂ SO ₄
33	0'0008	—	—	8'9	—	—	100'0	H ₂ SO ₄
11	0'0007	2'3	3'5	7'0	—	40'0	60'0	H ₂ SO ₄
49	0'0009	3'3	3'9	9'8	—	83'6	16'4	H ₂ SO ₄
48	0'0025	9'04	13'5	27'0	—	24'4	75'6	H ₂ SO ₄
9	0'0017	6'3	9'5	18'9	—	84'0	16'0	H ₂ SO ₄
13	0'0005	2'2	2'8	5'6	16'7	83'3	—	H ₂ SO ₄
10	0'0007	2'2	3'2	6'4	—	65'6	34'4	H ₂ SO ₄
15	0'0018	4'3	—	—	100'0	—	—	H ₂ SO ₄
14	0'0019	2'9	—	—	100'0	—	—	H ₂ SO ₄
35	0'0013	3'2	—	—	100'0	—	—	H ₂ SO ₄
34	0'0014	4'9	—	—	100'0	—	—	H ₂ SO ₄

verlustes im aktiven Zustand, der durch Umrechnen der koulometrischen Angabe auf 2-wertiges Chrom gewonnen wurde, von dem gesamten Gewichtsverlust des Chroms (s. S. 120 u. 121).

In der nächsten Tabelle 3 steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. der Gewichtsverlust des passiven Chroms. Da es sich zeigte, daß in vielen Fällen kein Inlösengehen mit einheitlicher Wertigkeit stattfand, wurden die effektiven Wertigkeiten in folgender Weise berechnet. In den Spalten 3, 4 und 5

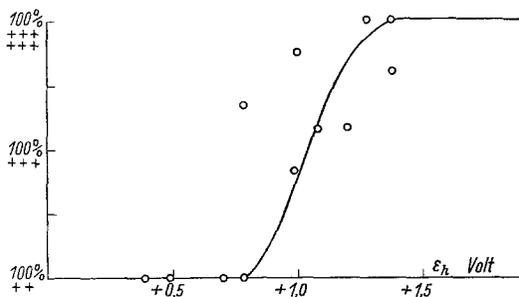


Fig. 4.

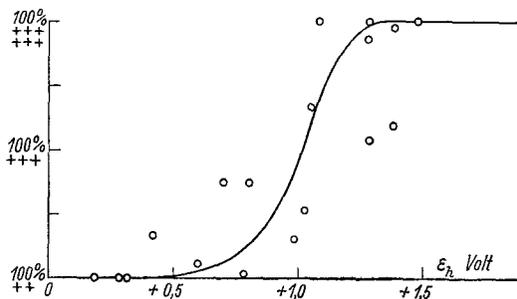


Fig. 5.

der Tabelle 2 ist die in Lösung gegangene Menge Chrom für 2-, 3- und 6-wertiges Chrom im passiven Zustand ausgerechnet. Aus der effektiven Zahl läßt sich dann der Anteil des passiven in Lösung gegangenen Chroms und die mit verschiedenen Wertigkeiten in Lösung gegangenen Mengen leicht berechnen. Diese Zahlen sind in den Spalten 6, 7 und 8 angegeben worden (s. S. 122).

In den Fig. 4 und 5 sind die Resultate der Versuche graphisch so aufgetragen, daß als Abzissen das mittlere Potential der passiven Elektroden aufgetragen ist und nach oben der

Prozentsatz der Wertigkeit nach den Zahlen der Tabelle 1 und 2. Trotz der großen Streuung, auf deren Ursache noch einzugehen ist, geht aus diesen Kurven folgendes hervor: Bis zu einem Elektrodenpotential von etwa +0'4 Volt in Salzsäure und etwa +0'7 Volt in Schwefelsäure geht das Chrom auch im passiven Zustand 2-wertig in Lösung. Es zeigt sich also hier, wie beim Eisen, daß bei niedrigen, wirksamen angelegten Potentialen und demgemäß niedrigen Anodenpotentialen auch bei Chrom reine Bedeckungspassivität vorliegt. Bis zu einem Potential von etwa 1'0 Volt in Salzsäure und etwa demselben Potential in Schwefelsäure liegen die Wertigkeitszahlen zwischen 2 und 3. Oberhalb 1'2 Volt liegen die Werte zwischen 3- und 6-wertig, wobei oberhalb etwa 1'4 Volt ein 100 % ig 6-wertiges Inlösengehen eintritt. Auf die starke Streuung, welche die Werte besonders oberhalb 1 Volt zeigen, werden wir bei der Besprechung der experimentellen Resultate eingehen.

Das anodische Verhalten der Chromanode bei höheren Stromstärken.

Bisher war am passiven Chrom nur das Verhalten bei verhältnismäßig kleinen Stromdichten untersucht worden, wobei das passive Chrom, wie oben ausgeführt, beim Elektrodenpotential über etwa 1'4 Volt 6-wertig in Lösung ging. Wir haben daher in *n* Schwefelsäure einige Versuche gemacht, um das Verhalten bei höheren wirksamen Potentialen zu untersuchen. Um das Potential der Kathode bei den verhältnismäßig großen Mengen von Chromsäure, die in Lösung gingen, konstant zu halten, wurde in diesem Fall die geschützte Anode in einer Tonzelle eingebracht. Gemessen wurde die wirksame Spannung, das Anodenpotential mit Hilfe einer dicht auf dem Chrom aufgesetzten Kapillare, das Kathodenpotential mit Hilfe einer am Platindrahtnetz dicht anliegenden Kapillare. Der gesamte Widerstand rechnet sich nach Gleichung $\varepsilon - (\varepsilon_a - \varepsilon_k) = i \cdot W$ zu Werten, welche nachher in der 7. Spalte angegeben sind. Der Widerstand in der Oberflächenschicht wird hieraus dadurch erhalten, daß man den Flüssigkeitswiderstand abzieht. Der Flüssigkeitswiderstand ist aber bei dieser Kombination fast ausschließlich gegeben durch den Widerstand der Flüssigkeitschicht in der geschützten Elektrode. Der Querschnitt beträgt 1 cm^2 und die Höhe des Gummischlauches immer 1 cm , so daß der Widerstand dieser Flüssigkeitsschicht sich ergibt zu

$$w = \frac{e}{z q} = \frac{1}{2000 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 5 \text{ Ohm.}$$

Zieht man diesen Wert von den gefundenen Widerstandswerten ab, so erhält man den gesamten Widerstand in der Deckschicht, der in Spalte 8 verzeichnet ist. In der Tab. 4 sind die Potentialwerte von 7—10 Volt angelegter Spannung mit Sternchen bezeichnet. Dies bedeutet, daß die Streuung bei der Aufnahme dieser Werte eine recht große war und die Werte mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Diese Unsicherheit kam davon her, daß bei dem Elektrodenpotential von ungefähr 2 Volt ein neuer Vorgang an der Elektrode eintritt, indem sich an der Elektrode neben dem Inlösengehen als Chromsäure, Sauerstoff entwickelt.

Tabelle 4.
Chrom anodisch in $n \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Spann. Volt	i Amp.	ε_h Chrom	ε_k Platin	$\varepsilon_a - \varepsilon_k$	$E - (\varepsilon_a - \varepsilon_k)$	Gesamt- widerst.	Widerstand d. Decksch.
1'0	0'00	+1'049	+0'641	0'407	0'6		
1'5	0'015	+1'317	+0'083	1'234	0'3	20'0	15'0
2'0	0'056	+1'391	+0'083	1'308	0'7	12'5	7'5
2'5	0'127	+1'415	-0'205	1'620	0'9	7'1	2'1
3'0	0'190	+1'421	-0'205	1'626	1'4	7'3	2'3
3'5	0'259	+1'476	-0'258	1'734	1'8	6'9	1'9
4'0	0'360	+1'525	-0'264	1'789	2'2	6'1	1'1
4'5	0'450	+1'542	-0'299	1'841	2'7	6'0	1'0
5'0	0'540	+1'646	-0'299	1'945	3'1	5'7	0'7
5'5	0'590	+1'693	-0'311	2'004	3'5	5'9	0'9
6'0	0'730	+1'640	-0'342	1'982	4'0	5'5	0'5
6'5	0'790	+1'681	-0'337	2'018	4'5	5'7	0'7
7'0	0'900	+2'000*	-0'359	2'359	4'6	5'1	0'1
7'5	0'989	+2'071*	-0'387	2'458	5'0	6'1	0'1
8'0	1'10	+1'931*	-0'398	2'329	5'7	5'2	0'2
8'5	1'15	+1'961*	-0'421	2'382	5'1	5'3	0'3
9'0	1'30	+1'851*	-0'440	2'291	6'7	5'1	0'1
9'5	1'36	+1'783*	-0'689	2'472	7'0	5'1	0'1
10'0	1'49	+2'173*	-0'464	2'637	7'4	5'0	0'0

In der graphischen Darstellung Fig. 6, in welcher außer den Punkten der Tabelle 3 noch Punkte aus anderen Versuchsreihen aufgenommen sind, zeigt sich dies durch den starken Knick bei dem Elektrodenpotential von ungefähr 2'2 Volt. Es ist hier also ein vierter passiver Zustand der Chromelektrode festgestellt, bei welchem außer dem Inlösengehen als Chromsäure, Sauer-

stoffentwicklung auftritt. Auf die theoretische Bedeutung wird später bei Besprechung der Ergebnisse der Arbeit eingegangen werden.

Aktivierung der Chromelektrode.

Bei den umfangreichen Versuchen über die kathodische Aktivierung, welche ebenfalls mit Hilfe der geschützten Elektrode

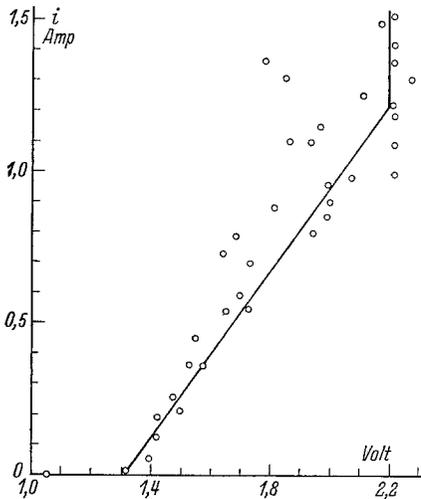


Fig. 6.

vorgenommen wurde, wurden die Resultate, welche von E. MÜLLER und seinen Mitarbeitern an hängenden Thermo-chromelektroden erhalten wurden, bestätigt; das von HEAREUS bezogene Chrom verhält sich ebenso, wie dies schon in der Einleitung besprochen ist¹⁰.

Ein neues Resultat, welches ein gewisses Interesse beansprucht, ist folgendes: Wir haben uns die Frage gestellt, ob die Zeit, während welcher eine Chromanode der Wirkung eines passivierenden Stroms ausgesetzt war, auf die Zeit Einfluß hat, welche zur Aktivierung mit einer bestimmten kathodischen Spannung notwendig ist. Ein solcher Einfluß ist, wie folgende Tabelle 5 zeigt, zweifellos vorhanden. In der Tabelle ist in der 1. Spalte die Zeit angegeben, während welcher das Chrom der anodischen Wirkung,

Tabelle 5.

Chrom.

Aktivierungspotential: 1·1 Volt.

Zeit, Passiv Sekunden	Zeit, die notwendig ist, um aktiv zu werden (Sekunden)			
	0·3 V	0·7 V	1·0 V	Passivierungspot.
15	5	10	30	
600	10	30	30	
1200	10	30	60	

¹⁰ Zahlenangaben über die Versuche sind in der Dissertation von MISS BRIGGS, welche bei der Montanistischen Hochschule in Leoben eingereicht wurde, vorhanden.

die in der Überschrift der drei nächsten Spalten angegeben wird, ausgesetzt war. In diesen Spalten ist die Zeit angegeben, welche zur Aktivierung mit einem kathodisch wirkenden Potential von 1·1 Volt notwendig war. Die Aktivierung wurde durch den Potentialsprung nach Ausschaltung festgestellt. Solange das Chrom noch passiv ist, springt das Potential auf Werte in der Größenordnung von ca. 0 Volt, während es beim Aktivwerden der Elektrode auf das aktive Potential ca. —0·4 Volt springt. Der Einfluß der Passivierungsdauer ist ein solcher, daß die unter gleichem Verhältnis zum Aktivieren notwendige größer wird.

Die Zeitgesetze für die Passivierung von Chrom.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, hat die Diskussion der Untersuchung der Passivierungszeiten von Chrom von MÜLLER und NOACK, durch MÜLLER und KONOPICKY ergeben, daß das aktive Chrom für den größten Teil der Oberfläche mit einer natürlichen Oxydschicht abgedeckt sein muß. In der Zwischenzeit ist die in unserem Laboratorium ausgearbeitete Technik der Passivitätserscheinungen in sehr kleinen Zeiten besonders durch die Benützung des Oszillographen weitgehend verbessert worden. Die genaue Beschreibung dieser Methode liegt in der Abhandlung MÜLLER und MACHU¹¹ über die Passivität des Bleis in normaler Schwefelsäure vor. Bei der Untersuchung über das Chrom mußte wegen der von oben erwähnten Konstanz die als Kathode benützte Platin-Wasserstoff-Elektrode, deren Potential durch kathodische Vorpolarisation mit der ungefähr zu erwartenden Stromstärke eingestellt wurde, die Chromanode in einer Tonzelle untergebracht werden. Die Strom-Zeitkurven wurden durchweg mit dem von uns schon öfters benutzten Siemens Oszillographen gemessen, bei welchem die Trommel mit der Umdrehungsgeschwindigkeit von einer Umdrehung von fünfzigstel Sekunde bis zu ungefähr 1 Minute betrieben werden konnte. Dadurch ist man in der Lage, Strom-Zeitkurven von sehr verschiedenen Ausdehnungen aufzunehmen. Für kurze Zeiten betreibt man die eine Schleife als Zeitschleife mit Wechselstrom mit 50 Perioden pro Sekunde. Bei längeren Zeiten schreibt man die Zeit durch die Schließungspunkte eines Stromkreises durch einen Sekundenpendel. Zur Auswertung dient eine vorher aufgeschriebene Nulllinie und eine Linie, die mit konstanter Stromstärke aufgenommen ist,

¹¹ W. J. MÜLLER u. W. MACHU, Mh. Chem. **63** (1933) 347, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **142** (1933) 557.

nach welcher dann die Stromstärke ausgerechnet wird. Fig. 7 zeigt ein typisches derartiges Oszillogramm. Zur Auswertung wurden die Kurven der Oszillogramme in geeignetem Maßstab auf Millimeter-Papier übertragen und aus dieser Kurve tabellarisch zusammengestellt. Aus diesen Tabellen wurden die für die

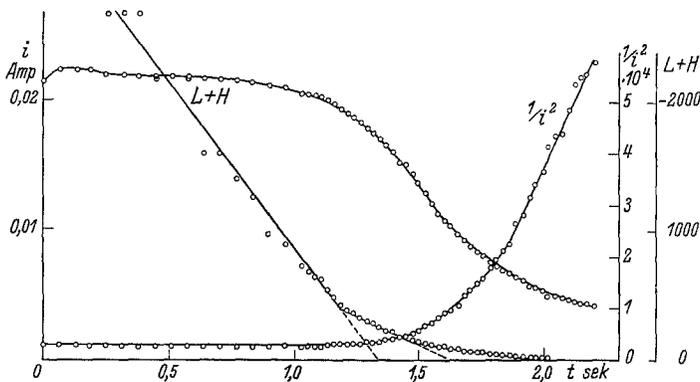


Fig. 7.

verschiedenen Strom-Zeitgesetze maßgebenden Funktionen berechnet. Diese Gesetze sind folgende:

1. Das Flächenbedeckungsgesetz:

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

2. Das hieraus sich ergebende $i_0 - t_p$ Gesetz: $tp = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-n}$

3. Das Tiefenbedeckungsgesetz: $t_2 - t_1 = B' \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right)$ mit der Konstanten $B' = \frac{\times EF_0^2 s}{K(1-u)}$.

Die Auswertung der Kurven geschah so, daß die für die Konstante A und B maßgebenden Zeitfunktionen

$$\left(\frac{1}{i_0 - i} - \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right) \text{ und } \frac{1}{i^2}$$

in demselben Diagramm graphisch aufgetragen wurden, wobei man den Verlauf der für die Konstante A und B' maßgebenden Funktion mit der Zeit erhält. Die Konstanten ergeben sich dann als die Tangenten der maßgebenden Neigungswinkel der Geraden.

Wir geben in der Fig. 7 und 8 zwei charakteristische Beispiele für diese Art der Auswertung. Wie in früheren Fällen ergibt sich für die Konstante A häufig eine gebrochene

Linie. Bei den sehr schnell verlaufenden Passivierungen ergibt sich für die Ermittlung der Konstanten C , welche für die Auswertung des i_0-t_p -Gesetzes maßgebend ist, eine Schwierigkeit, die in der Ermittlung der Konstanten B des i_0-t_p -Gesetzes eine gewisse Unsicherheit gibt. Die Konstante C , die Passivierungszeit ist nach unseren früheren Ausführungen definiert als die Zeitspanne, nach welcher die Funktion unter der Konstanten A den Wert Null annimmt. In den klar verlaufenden Kurven ist dieser Punkt der Wendepunkt der Strom-Zeit Kurven. Nachdem aber die A -Kurven häufig gebrochen verlaufen, ergeben sich für diese verschiedenen Zeitabschnitte verschiedene Konstanten C ,

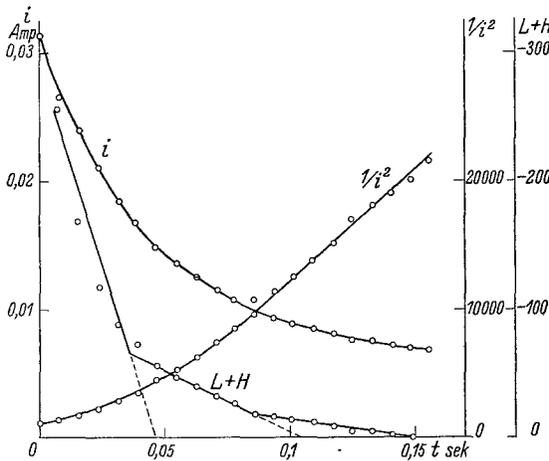


Fig. 8.

was davon herrührt, daß sprunghafte Änderungen in der Dicke δ der Schicht auftreten. In dem speziellen Fall vom Chrom kommt noch hinzu, daß sich, wie z. B. auf den Fig. 7 und 8 zu sehen ist, Flächenbedeckungsgesetze und Tiefenbedeckungsgesetze sich überlagern. Die verschiedenen Kurven für A ergeben infolgedessen verschiedene Größen C als Schnittpunkte mit der Abszisse; so ergibt auf Fig. 8 die eine Kurve $C=0'050$ die andere $C=0'1$. Da aber die Kurve A_2 einem verlangsamten Verlauf entspricht und der geradlinige Verlauf der $1/i^2$ -Kurve bei etwa $0'075$ beginnt, kann man die Mittelwerte von $0'075$ einsetzen. Da aber die $i_0 t_p$ -Kurve logarithmisch aufgetragen wird, machen diese Unterschiede verhältnismäßig wenig aus, da die Zahlenwerte der Logarithmen $-1'3$ bis $-1'13$ und $-1'00$ betragen; wir haben gewöhnlich eine mittlere Zeit als Passivierungszeit angenommen.

Die darinliegende Unsicherheit beträgt etwa plus oder minus 20% und ist gegenüber den natürlichen Streuungen, welche sich zeigen, belanglos. Auf Fig. 9 sind die t_p -Werte unserer sämtlichen Versuche mit aktiviertem HEAREUSSCHEN Chrom doppellogarithmisch mit der Anfangsstromdichte aufgetragen. Die runden Punkte beziehen sich auf Versuche in normaler Schwefelsäure, die mit Dreiecken bezeichneten Punkte auf die Versuche in Salzsäure. Zum Vergleich sind die früher aus der Arbeit von MÜLLER und NOACK mit GOLDSCHMIDT-Chrom in normaler Schwefelsäure gemachten Versuche in der Kurve mit viereckigen Punkten wieder-

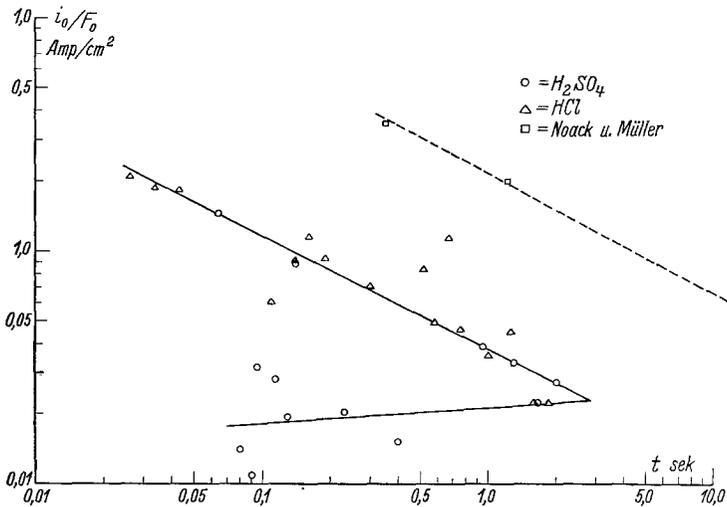


Fig. 9.

gegeben. Das Auffallendste an diesen Kurven ist die Tatsache, daß die Kurve besonders für die Werte in Schwefelsäure rückläufig ist. Ein Verständnis für diese merkwürdige Tatsache läßt sich durch folgende Betrachtung gewinnen: Nach der Theorie der $i_0 t_p$ Kurve hängt die bei irgendeiner Stromstärke sich einstellende Passivierungszeit in erster Linie ab von der freien Fläche des Metalles. Ist, wie beim Eisen (vgl. Buch S. 34), die Gesamtfläche des Metalles bei den Passivierungsversuchen frei, so erhält man eine $i_0 t_p$ -Kurve, welche über weite Zeitintervalle doppellogarithmisch aufgetragen, eine Gerade ergibt. Nach der in Fig. 9 aufgezeichneten Kurve ergeben sich herab bis zu Stromdichten von ungefähr $0,03 \text{ Amp}/\text{cm}^2$ die Werte für Salzsäure, allerdings mit großer Streuung und auch die Werte für Schwefelsäure ergeben eine logarithmische Gerade, welche ungeräher parallel

mit der aus den früheren Werten von MÜLLER und NOACK gezeichneten Geraden verläuft. Für diese beiden Kurven kann also ohne weiteres die Gleichung, die als die $i_0 t_p$ Beziehung abgeleitet wurde,

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

angewendet werden, wo $F_0 - F$ die freie Fläche, t_p die beobachtete Passivierungszeit, B die Konstante der $i_0 t_p$ Beziehung für eine vollständig freie Oberfläche und n den Exponenten der $i_0 t_p$ Beziehung bedeutet. Die Konstante B kann nun für Chrom nicht direkt bestimmt werden, da es bisher nicht möglich war, eine vollkommen freie Chromoberfläche herzustellen. Wie in verschiedenen Abhandlungen und im Buch S. 32 gezeigt wurde, hängt die Größe der Konstanten B von der Löslichkeit des Salzes, das die Bedeckung bildet, ab und hat für mittelgroße Löslichkeiten, wie sie bei Schwermetallsalzen im allgemeinen auftreten, also einer Löslichkeit von etwa 1 Mol im Liter, einen ungefähren Wert von 2. Ebenso kann man die Neigungskonstante ungefähr 2 setzen. Hieraus ergibt sich dann für $F_0 - F$ die vereinfachte Gleichung

$$F_0 - F = i_0 \sqrt{\frac{t_p}{2}}.$$

In den folgenden Tabellen 6 und 7 sind diese $F_0 - F$ -Werte für Salzsäure und Schwefelsäure ausgerechnet, und zwar steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung V , in der 3. die Passivierungszeit t_p , in der 4. die Anfangsstromstärke i_0 und in der 5. die nach der $i_0 t_p$ -Beziehung berechnete freie Fläche. Aus dieser Berechnung für das Verhalten in Salzsäure ergibt sich, daß die großen Schwankungen der in der $i_0 t_p$ -Kurve aufgezeichneten Werte dadurch erklärt werden können, daß bei der Aktivierung nicht immer genau die gleiche Oberfläche freigelegt wird, sondern daß diese in ziemlich beträchtlichen Grenzen zwischen 0'02 und 0'06 cm^2/cm^2 , in den meisten Fällen aber zwischen 0'02 und 0'03 cm^2/cm^2 , also 2—3 % der Gesamtoberfläche schwankt. Geht man bei Salzsäure unter einem angelegten Potential von 0'3 Volt herunter, so werden die Werte außerordentlich unregelmäßig. Es tritt z. B. bei kurzgeschlossenem Element überhaupt keine Passivierung in meßbaren Zeiten ein. Dies rührt offenbar daher, daß an diesen Elektroden eine ziemlich lebhaft entwickelte Wasserstoffentwicklung vorhanden ist.

Tabelle 6.
Aktives Chrom n HCl.

Nr.	V Volt	t_p Sek.	i_0 Amp./cm ²	$F_0 - F$ cm ² /cm ²
B 6	2'0	0'0335	0'187	0'0242
B 6'	2'0	0'140	0'092	0'0242
B 5'	1'2	0'11	0'060	0'0450
B 5''	1'2	0'575	0'050	0'0266
B 5—10	1'2	0'16	0'115	0'0323
B 5—30	1'2	0'19	0'093	0'0285
B 5	1'2	0'675	0'114	0'0662
B 4	0'8	0'026	0'21	0'0240
B 4—10	0'8	0'30	0'071	0'0273
B 4—30	0'8	0'52	0'0835	0'0426
B 3	0'5	0'043	0'181	0'0266
B 3—10	0'5	0'750	0'046	0'0282
B 3—30	0'5	1'25	0'045	0'0356
B 2	0'3	1'00	0'0359	0'0254
B 2—10	0'3	1'850	0'022	0'0214
B 2—30	0'3	1'60	0'022	0'0200

welche natürlich das für die Bedeckungsgesetze vorausgesetzte Fehlen von Diffusion und Konvektion in der Elektrolytschicht an der Anode verhindert. Ganz anders verhält sich das aktivierte Chrom in normaler Schwefelsäure. Während bei höheren wirksamen Potentialen der Verlauf der Kurve ungefähr der gleiche ist wie in Salzsäure, fallen die Passivierungszeiten bei niedrigen wirksamen Potentialen außerordentlich viel kürzer aus, als nach dem Verlauf der Anfangsstrom-Passivierungszeitkurven bei höheren Stromstärken (also auch höheren Spannungen) zu erwarten ist. Die Kurve hat daher einen rückläufigen Ast, der hier zum ersten Mal beobachtet wurde. Betrachtet man die zugehörigen Werte in der Tabelle 7, wo aus i_0 und t_p die Anfangsfläche $F_0 - F$ berechnet ist, so sieht man, daß sich in Schwefelsäure für $F_0 - F$ zwei Gruppen ergeben, die eine mit einem $F_0 - F$ von ungefähr 0'024 cm²; die diesen Werten entsprechenden $i_0 - t_p$ Punkte liegen auf denselben Kurven wie die Salzsäurewerte. Für die zweite Gruppe ist $(F_0 - F)$ ungefähr 5—10mal kleiner, diese entsprechen angelegten Spannungen unter 0'25 Volt. Bei aktivem Chrom ist die wirksame Spannung in der Kombination gleich der angelegten Spannung plus der Potentialdifferenz aktives Chrom-Wasserstoffelektrode gleich ungefähr 0'3 Volt. In Fig. 10 haben wir diese wirksame Spannung mit den Werten $F_0 - F$ auf

getragen. Legt man durch die bei niedrigem Potential allerdings sehr stark streuenden Punkte, eine Kurve durch, so entsprechen die niedrigen wirksamen Potentiale den kleinen Werten von $F_0 - F$ während bei den höheren Potentialen über ungefähr 0,6 Volt die freie Fläche vom Potential abhängig ist.

Die Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens ergibt sich aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation (siehe Buch S. 45). Die freie Fläche eines weitgehend abgedeckten Metalls ist natürlich nicht auf eine Pore konzentriert, sondern verteilt sich in sehr viele kleine Poren. Die Anzahl dieser Poren per Quadratcentimeter für die Grenzflächenfläche von ca. $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ ist a. a. O.¹² auf ca. 10^9 Poren pro Quadratcentimeter geschätzt worden, wobei

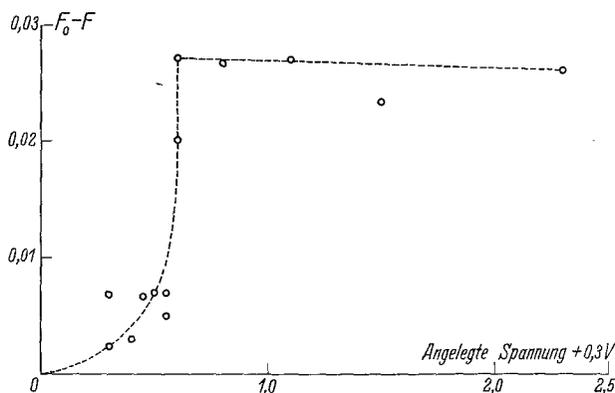


Fig. 10.

ein mittlerer Porendurchmesser von $40 \times 10^{-8} \text{ cm}$ zugrunde gelegt ist. Nun haben aber sicher nicht alle Poren einen gleichen Durchmesser, so daß dieser sehr beträchtliche Schwankungen zeigen wird. Diese Schwankungen ergeben sich aus der Tatsache, daß weit abgedeckte Metalle, wie Aluminium, Chrom und andere bei Untersuchung in Lösung mit verschiedenen Anionen eine Abhängigkeit des gemessenen Potentials von der Aniongröße in der Art zeigen, daß für größere Anionen das Potential edler erscheint unter sonst gleichen Umständen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß für kleine Anionen mehr Poren durchlässig sind als für größere, daß daher die freie Fläche für kleinere Anionen praktisch größer ist als für größere Anionen, was sich in der Größe des Korrektionskoeffizienten ergibt. Diese scheinbare Nichtdurchlässigkeit einer Pore für ein Anion kann nur zwei verschiedene

¹² W. J. MÜLLER und O. HERING, Mh. Chem. **66** (1935) 186, bzw. S. B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 167.

Gründe haben. Es kann entweder der Durchmesser des Anions größer sein als der Porendurchmesser, so daß die Deckschicht wie ein Sieb verschiedener Porengröße wirkt. Eine andere Auffassung, welche auch zur Erklärung der hier beim aktiven Chrom in Schwefelsäure gefundenen Tatsache beitragen kann, ist folgende: Bei der bisherigen Betrachtung über die Korrektionskoeffizienten wurde die gesamte Porenfläche einheitlich angesetzt. Die Deckschichtenpolarisation wurde demgemäß als $i_p w_p$ angesetzt, wo i_p den Porenstrom und w_p den Widerstand der Poren bedeutet, dann $w_p = \frac{\delta}{\alpha(F_o - F)}$ wo δ die Dicke der Schicht, α die Leitfähigkeit in den Poren und $F_o - F$ die freien Poren bedeutet. Überträgt man nun die oben geschilderte Vorstellung, daß die Gesamtporenfläche sich aus ungefähr 10^9 Poren pro Quadratcentimeter zusammensetzt, so kann die obige Formel natürlich auch für jede einzelne Pore angesetzt werden. Wir erhalten also für jede einzelne Pore den Ausdruck $w_p' = \frac{\delta}{\alpha(F_o' - F)'}$, wo w_p' den Widerstand in den einzelnen Poren und $(F_o' - F)'$ die Fläche einer einzelnen Pore bedeutet. Es läßt sich leicht zeigen, daß $w_p = \frac{\delta}{\alpha \Sigma (F_o' - F)'}$ oder wenn n die Anzahl der Poren ist, $w_p = \frac{\delta}{\alpha n (F_o' - F)'}$ wird, wo $n(F_o' - F)' = F_o' F$ ist. Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Poren alle praktisch gleich groß sind, wodurch natürlich auch der Widerstand in den einzelnen Poren gleich wird. Sind aber die Porengrößen von 40×10^{-8} cm verschieden, ergibt sich bei Annahme eines α von 10^{-2} Ohm $^{-1}$ und δ gleich 10^{-4} cm und einem Porendurchmesser von $40 \cdot 10^{-8}$ cm $w_p = \frac{10^{-4}}{10^{-2} (20 \times 10^{-8})^2 \cdot 3 \cdot 14} = 7.9 \times 10^{10}$ Ohm. Beträgt der Durchmesser einer Pore nur $10 \cdot 10^{-8}$ cm so ergibt sich unter der gleichen Voraussetzung $1.28 \cdot 10^{12}$ Ohm, während eine Pore von $100 \cdot 10^{-8}$ einen Widerstand von $1.28 \cdot 10^{10}$ Ohm ergibt. Es wird also, ein gleichmäßig wirksames Potential vorausgesetzt, das gegenüber den mittleren Poren von $40 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser durch die kleinen Poren von $10 \cdot 10^{-8}$ cm nur ein Zehntel des Stromes und durch die größeren Poren den zehnfachen Betrag durchgelassen werden.

Die Tatsache, daß für die Werte mit niedrigerer angelegter Spannung wesentlich ca. 5—10mal kleinere Werte von $F_o - F$ sich ergeben, läßt sich also folgendermaßen wenigstens qualitativ aus der Theorie der Deckschichtenpolarisation erklären. Betrachtet

Tabelle 7.
Aktives Chrom, n H₂SO₄.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	$F_o - F$ cm ²	r Ohm	w_p Ohm	$F_o' \cdot 10^4$ cm ²	$F' \cdot 10^4$ cm ²
A 6	2'0	0'064	0'145	0'0260	16'0	11'0	37'2	43'0
A 5	1'2	0'14	0'088	0'0233	17'0	12'0	21'4	11'4
A 4	0'8	0'95	0'039	0'0269	28'0	23'0	10'1	3'64
A 3	0'5	1'30	0'033	0'0267	24'0	19'0	7'5	5'24
A 2''	0'3	1'56	0'022	0'0202	28'0	23'0	5'93	3'02
A 2'	0'3	2'00	0'0272	0'0272	22'0	17'0	3'84	2'13
M 6	0'25	0'095	0'0315	0'00686	17'5	12'5	11'08	1'09
M 7	0'25	0'130	0'0194	0'00495	28'2	23'2	10'4	6'04
M 8	0'20	0'232	0'0202	0'00689	25'0	20'0	2'29	63'0
M 9	0'15	0'115	0'0280	0'00670	16'0	11'0	32'6	6'61
M 10	0'10	0'080	0'0140	0'00296	28'5	23'5	4'96	11'0
A 1	0'0	0'40	0'0152	0'0068	19'8	14'8	4'55	3'93
A 1	0'0	0'09	0'0107	0'00227	28'0	23'0	.	.

man die in Spalte 6 der Tabelle 7 die aus angelegter Spannung, Eigenspannung des Elements und Anfangsstrom als $\frac{(E+0.3)}{i_o}$ berechneten Widerstandswerte, so zeigen diese Widerstandswerte ganz unabhängig von der angelegten Spannung außerordentlich große Schwankungen. Vergleicht man mit den Widerstandswerten die aus i_o und t_p berechneten freien Flächen, so sieht man, daß zwischen diesen Größen keine Beziehung besteht. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß diese Beziehung zwar den Gesamtwert der freien Fläche liefert, daß aber bei der statistischen Zusammensetzung der freien Fläche aus einzelnen Poren, die freie Fläche einmal aus einer kleineren Anzahl größerer Poren und ein anderes Mal aus einer größeren Anzahl kleinerer Poren bestehen kann. Es ist weiter oben ausgerechnet, daß eine gleiche Anzahl kleinerer Poren einen größeren Gesamtwiderstand ergeben muß. Unabhängig von dieser Tatsache ist die weitere Tatsache, daß bei kleinen wirksamen Potentialen unter etwa 0'55 Volt die freie Fläche durchweg wesentlich kleiner, ungefähr zu einem Drittel bis zu einem Zehntel wie bei hohen Spannungen herauskommt. Diese Tatsache kann auf Grund der obigen Betrachtung so erklärt werden, daß zur Überwindung der Deckschichtenpolarisation in sehr engen Poren ein Wert herauskommt, der unter Umständen größer ist als die wirksame Spannung. Dadurch wird ein Teil der Poren, der bei höheren angelegten Spannungen

Strom durchläßt, bei niedrigerer Spannung keinen Strom durchlassen, so daß die wirksame Porenfläche effektiv kleiner erscheint. Für eine quantitative Berechnung nach dieser Theorie reicht die Zahl der Versuche noch nicht aus, da aus den ganzen Zahlen hervorgeht, daß es sich hier um ein statistisches Problem handelt.

Die Ergebnisse der Anwendung des Flächenbedeckungsgesetzes und des Tiefenbedeckungsgesetzes bei aktivem Chrom in Schwefelsäure.

In der Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Ermittlung der aus der Berechnung nach dem Flächenbedeckungsgesetz sich ergebenden Resultate aus denselben Versuchsreihen eingetragen. In der 1. Spalte ist die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung, in der 3. die Passivierungszeit, in der 4. die Anfangsstromstärke aufgezeichnet. In der 5. Spalte steht das graphische Mittel der Konstanten C , in der 6. die Konstante A , in der 7. die daraus ermittelte Leitfähigkeit, in der 8. die daraus errechnete Schichtdicke δ , in der 9. die freie Fläche am Anfang aus C und A berechnet, in der 10. die Konstante B' des Tiefenbedeckungsgesetzes, in der 11. $(F_o - F) = F_o'$ die freie Fläche zu Beginn der Einsetzung des Tiefenbedeckungsgesetzes; in der 12. die Größe F' , das ist die während der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes bedeckte Fläche. Die Resultate, besonders für die Leit-

Tabelle 8.
Aktives Chrom in n H₂SO₄.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_o Amp.	C	A 10^{-4}	$\frac{\%}{10^{-4}}$ Ohm $^{-1}$	δ 10^{-4} cm	$F_o - F$ cm 2	B' 10^{-6}	F_o' 10^{-4} cm 2	F' 10^{-4} cm 2
A 6	2'0	0'064	0'145	0'091	16'47	72'5	3'06	0'0260	222	37'2	43'0
A 5	1'2	0'14	0'088	0'112	23'7	34'0	2'51	0'0233	5'53	11'4	11'4
A 4	0'8	0'95	0'039	0'555	91'0	33'9	4'82	0'0269	1'14	10'1	3'64
A 3	0'5	1'30	0'033	0'43	89'0	14'7	2'19	0'0267	0'385	7'5	5'24
A 2''	0'3	1'65	0'0222	0'41	46'1	20'3	2'70	0'0202	0'181	5'93	3'02
A 2'	0'3	2'00	0'0272	0'5	67'6	17'0	3'00	0'0272	0'070	3'84	2'13
M 6	0'25	0'095	0'0315	0'105	10'1	99'0	2'90	0'00686	0'582	11'8	1'09
M 7	0'25	0'130	0'0194	0'140	4'67	300'0	3'3	0'00495	8'7	10'4	6'04
M 8	0'20	0'232	0'0202	0'230	20'1	104'0	4'05	0'00689	6'25	2'29	63'0
M 9	0'15	0'115	0'0280	0'115	10'0	107'0	2'89	0'00670	8'62	32'6	6'61
M 10	0'10	0'080	0'0140	0'105	2'25	566'0	3'15	0'00296	10'3	4'96	11'0
A 1	0'0	0'40	0'0152	0'28	13'9	130'0	3'77	0'0068	0'581	4'55	3'93
A 1	0'0	0'09	0'0107	0'150	1'96	1178'0	4'26	0'00227	0'667	—	—

fähigkeit, zeigen besonders in Salzsäure sehr große Schwankungen; dagegen ergibt sich für das Eintreten des $1/i^2$ -Gesetzes im Mittel sowohl für Salzsäure wie für Schwefelsäure eine Fläche von 10^{-3} bis 10^{-4} cm^2 . Für das Ausmaß der Breite des Walles, der sich während der Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes bildet, ergibt im Durchschnitt der Wert von $5 \cdot 10^{-4}$ cm^2 .

Das Verhalten der Chromanode bei längerer Dauer der anodischen Wirkung.

Aus dem ganzen bisher gebrachten Material geht hervor, daß der primäre Bedeckungsvorgang bei der Passivierung außerordentlich schnell verläuft. Es war daher zu erwarten, daß im weiteren Verlauf in allen Fällen Unregelmäßigkeiten eintreten, wo auf die primären Bedeckungsvorgänge, chemische Passivierung, gekennzeichnet durch höher als 2-wertiges Inlösunggehen des Chroms im passiven Zustand, folgt. Auf dem folgenden Kurvenblatt ist der Verlauf der Strom-Zeitkurven für längere Zeit aufgetragen, und zwar entspricht jede einzelne Kurve einer großen Anzahl von Versuchen, so daß diese Erscheinung als gut reproduzierbar erscheint. Die Versuche sind einmal im Hauptmaßstab aufgezeichnet, die einzelnen Kurven sind dann einmal bezüglich der Stromstärke, das andere Mal bezüglich der Zeit im vergrößerten Maßstab aufgezeichnet. Dabei ergibt sich folgendes: Bei niedrigeren angelegten Potentialen erhält man eine kontinuierlich verlaufende Kurve bei der Versuchsdauer von 1 Stunde. Diese entspricht also der in einem früheren Kapitel gemachten Feststellung, daß bei diesem angelegten Potential der Vorgang am passiven Chrom lediglich in zweiwertigem Inlösunggehen besteht. Für mittlere Potentiale (0'6—0'8 V) ergibt sich nach Abklingen des primären Bedeckungsvorganges ein sprunghafter Anstieg der Stromstärke während der ersten Minute, worauf dann ein weiterer nicht ganz so regelmäßiger Abfall erfolgt. Dieser Sprung ist zweifellos verursacht durch den Übergang des zweiwertigen Inlösunggehens in höherwertiges Inlösunggehen, wie dieses früher festgestellt wurde. Bei hohem Potential (1 V) konnte dieser Anfangssprung nicht festgestellt werden, dagegen läuft die Kurve merklich unregelmäßiger. Diese Schwankung konnte mit einem Wechsel der Wertigkeit durch das verschiedene Verhalten der einzelnen Poren erklärt werden, wie dies auch aus den koulometrischen Versuchen sich ergab.

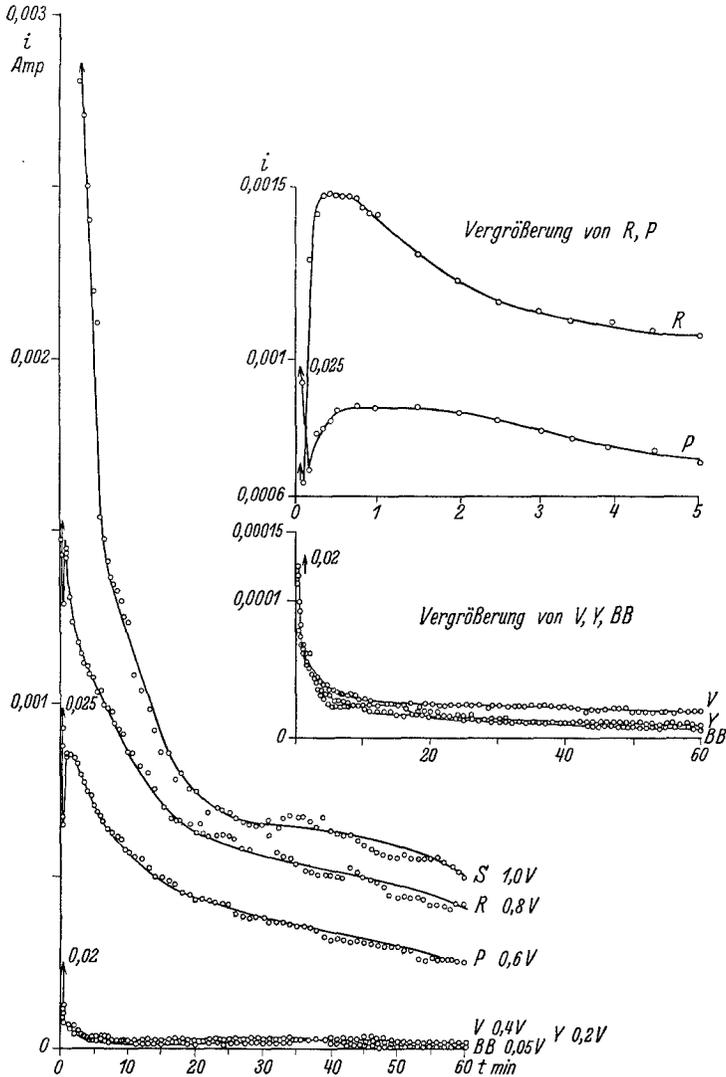


Fig. 11.

Das Zeit-Strom-Verhalten von passivem Chrom in Schwefelsäure.

Nach allem, was wir wissen, unterscheidet sich das passive Chrom vom aktiven nur dadurch, daß die freie Porenfläche wesentlich, d. h. 1—2 Zehnerpotenzen kleiner ist als bei aktivem Chrom. In dem vorherigen Kapitel ist wohl mit Sicherheit festgestellt, daß die freie Porenfläche des verwendeten Chroms in Salzsäure 2—6 % der Gesamtoberfläche beträgt, und daß in Schwefelsäure

bei höheren wirksamen Potentialen die freie Porenfläche ca. 2% beträgt, während sie bei kleineren wirksamen Potentialen 5 bis 10mal kleiner ist. Es war von hohem Interesse zu versuchen festzustellen, wie groß die Porenfläche bei einer natürlichen Chromelektrode ist, wie sie durch Schleifen auf der 00-Scheibe erhalten wird. Als experimentelle Grundlage für diese Feststellung war wiederum die Aufnahme der Zeit-Stromkurve bei verschiedenen angelegten Potentialen angezeigt. Ein aus den Versuchen herausgenommenes Diagramm zeigt, daß tatsächlich auch in diesem Fall, ein beträchtlicher Abfall der Stromstärke eintritt, wobei allerdings der ganze Abfall in einigen $\frac{1}{100}$ Sekunden vorüber ist. Die Auf-

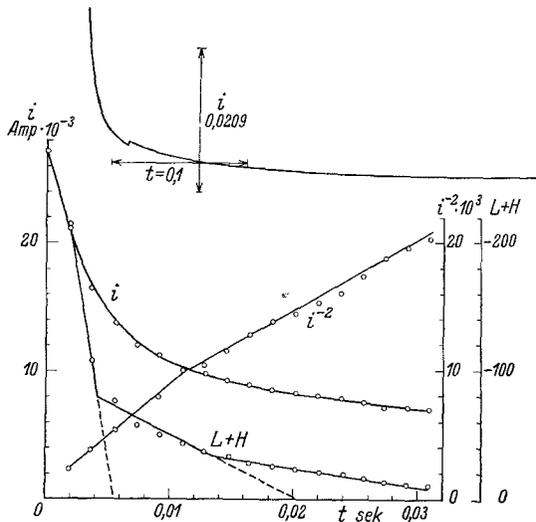


Fig. 12.

nahme wurde infolgedessen mit sehr rasch laufender Oszillographentrommel gemacht, wobei die empfindliche Schleife des Oszillographen zur Verwendung kam. In der Fig. 12 ist der Stromverlauf in der oberen Figur im natürlichen Maßstab des Oszillogramms aufgezeichnet, in der unteren Figur sind die ersten $\frac{1}{100}$ Sekunden auseinandergezogen aufgezeichnet. Aus den eingezeichneten Kurven für $L+H$ und $1/i^2$ sieht man, daß auch hier zuerst das Flächenbedeckungsgesetz und dann das Tiefenbedeckungsgesetz eintritt. Dementsprechend wurden die Versuche ausgewertet. Das Resultat ist in Tabelle 9 zusammengestellt. In dieser Tabelle steht in der 1. Spalte die Nummer des Versuches, in der 2. die angelegte Spannung, in der 3. die gemessenen Passi-

Tabelle 9.
Passives Chrom, n H₂SO₄.

Nr.	Sp. Volt	t_p Sek.	i_0 Amp.	C	A 10 ⁻⁴	$\frac{\kappa}{10^{-4}}$ Ohm ⁻¹	δ 10 ⁻⁴ cm	$F_0 - F'$ cm ²	B' 10 ⁻⁶
0A 2'0	2'0	0'0009	0'0174	0'0009	0'0117	710'0	0'254	0'000969	10'0
0A A6	2'0	0'0104	0'0408	0'0151	0'738	274'0	1'25	0'00295	24'2
0A A6'	2'0	0'0080	0'0396	0'027	2'39	353'0	2'57	0'00250	62'5
0A A6''	2'0	0'0114	0'032	0'0250	1'45	296'0	1'83	0'00262	16'0
0A 18	1'8	0'0095	0'0374	0'0097	0'432	212'0	0'844	0'00258	25'0
0A 18'	1'8	0'0008	0'0374	0'00093	0'0185	530'0	0'269	0'000748	2'64
0A 16	1'6	0'0104	0'0315	0'0118	0'874	142'0	0'983	0'00227	2'86
0A 16'	1'6	0'0010	0'0348	0'00104	0'0307	324'0	0'278	0'000780	2'64
0A 14	1'4	0'0065	0'00454	0'0063	0'0606	920'0	0'660	0'00026	0'08
0A 14'	1'4	0'0110	0'0271	0'0240	2'91	166'0	1'94	0'00201	1'80
0A A5	1'2	0'0136	0'0158	0'0282	0'96	566'0	2'06	0'00130	0'70
0A 1	1'0	0'0143	0'0223	0'0190	0'872	269'0	1'35	0'00188	2'14
0A 10	1'0	0'00143	0'00775	0'00137	0'0149	815'0	0'307	0'000207	0'012
0A 8	0'8	0'014	0'0216	0'0128	1'58	68'4	0'917	0'00181	1'74
0A 08	0'8	0'00135	0'01230	0'00093	0'0145	406'0	0'215	0'00320	0'75
0A 05'	0'5	0'000355	0'00247	—	—	—	—	0'000328	—
0A 05	0'5	0'00031	0'00104	—	—	—	—	0'0000129	—

Tabelle 10.
Passives Chrom. Hängende Elektrode. n H₂SO₄.

Nr.	Sp Volt	t_p Sek.	i_0 Amp.	C	A 10 ⁻⁴	$\frac{\kappa}{10^{-4}}$ Ohm ⁻¹	δ 10 ⁻⁴ cm	$F_0 - F'$ cm ²	B' 10 ⁻⁶
0A 0'5	0'5	0'0018	0'00800	0'00156	0'0331	378	0'312	0'000240	0'0050
0A 5	0'5	0'00159	0'0043	—	—	—	—	0'000121	—
0A 5'	0'5	0'00079	0'0022	—	—	—	—	0'00006	—
0A 8	0'8	0'0135	0'0234	—	—	—	—	0'00139	—
0A 0'8	0'8	0'0014	0'01010	0'00158	0'0458	360	0'358	0'000268	0'00741
0A 1'0'	1'0	0'0065	0'0153	0'0080	0'476	176	0'810	0'00906	0'037
0A 10	1'0	0'00635	0'0400	—	—	—	—	0'00277	—
0A 13	1'3	0'0034	0'0450	0'0036	0'359	97'5	0'523	0'00186	0'526
0A 16	1'6	0'00158	0'0620	0'00194	0'197	120	0'430	0'00168	3'77
0A 20	2'0	0'00024	0'0728	0'00064	0'0145	1085	0'350	0'00080	10'7

vierungszeiten in Sekunden, in der 4. die Anfangsstromstärke in Ampère, in der 5. die graphisch ermittelte Konstante C , in der 6. die Konstante A , in der 7. die aus A ermittelte Leitfähigkeit, in der 8. die Schichtdicke aus A und C , in der 9. die freie Fläche am Anfang und in der 10. die Konstante B' . Zum Vergleich sind

in der nächsten Tabelle 10 die Werte für eine hängende Elektrode aus dem gleichen Material in derselben Anordnung ausgeführt.

Das wichtigste Resultat dieser Messungen ist das, daß die freie Fläche ungefähr 1—2 Zehnerpotenzen kleiner herauskommt wie bei aktivem Chrom. Auch hier zeigt sich die Erscheinung, daß für kleine angelegte Spannungen die Fläche kleiner wie für hohe angelegte Spannungen herauskommt, was natürlich auf den gleichen Grund wie beim aktiven Chrom zurückzuführen ist. Trägt man die Werte i_o und t_p auf, zeigen sich außerordentlich große Streuungen (Fig. 13). Bei ungefähr der gleichen Passivie-

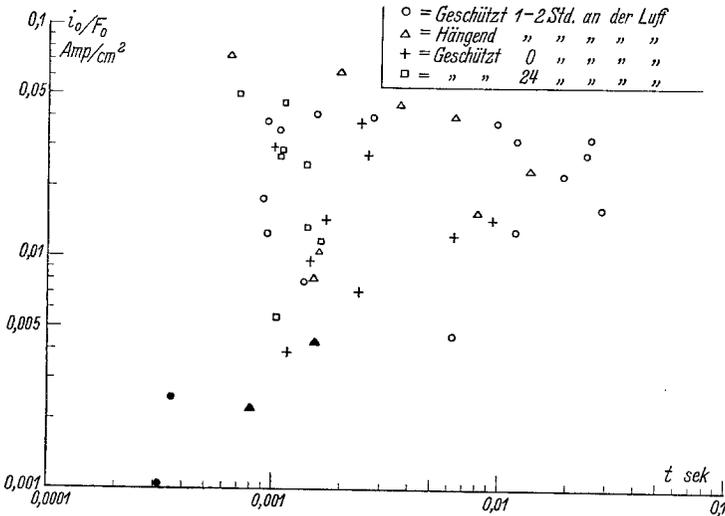


Fig. 13.

rungszeit von 0'001 Sekunden schwanken die Stromstärken i_o zwischen 0'01 und 0'04 Amp., was darauf hinweist, daß in der Ausbildung der Porenfläche sehr große Schwankungen vorhanden sind. Auch Versuche, bei welchen die Elektrode 24 Stunden an der Luft gelegen hatte, und ebenso Versuche, bei welchen die Elektrode sofort nach dem Schleifen dem Versuch zugeführt wurde, zeigen eine ganz ähnliche Verteilung. Die Werte, die an der hängenden Elektrode erhalten wurden, liegen vielleicht im Durchschnitt etwas höher als die anderen, sind aber nicht so viel davon verschieden, das man hier auf eine wesentliche Beeinflussung durch Konvektion schließen kann. Auch sie zeigen die weitgehenden Schwankungen. Die ermittelten Werte sind auf dem Kurvenblatt verschieden gekennzeichnet eingezeichnet. Die freie Fläche beträgt bei passivem Chrom im Mittel der Versuche bei

hohen Stromdichten etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ gegenüber $2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ im aktiven Zustand.

Resultate der Untersuchung.

In der vorstehenden Arbeit wurden zunächst die Angaben der Literatur kurz zusammengefaßt und beschrieben. Bei unseren Versuchen haben wir das Verhalten des passiven Chroms mit Hilfe der in unserem Laboratorium entwickelten Untersuchungsmethode über anodische passivierbarer Metalle durchgeführt und haben folgendes festgestellt:

1. Koulometrische Bestimmungen der Wertigkeit, mit welcher Chrom in Lösung geht. Bis zu einem Anodenpotential von $+0.4 \text{ V}$ in Salzsäure und $+0.7 \text{ V}$ in Schwefelsäure geht das Chrom auch im passiven Zustand 2-wertig in Lösung. Da das reversible Chrompotential für 2-wertiges Chrom bei etwa -0.5 Volt liegt, ist also hier beim anodischen Inlösengehen eine Deckschichtenpolarisation im Betrage von etwa 1 V entsprechend einem Porenwiderstand in der Größenordnung von 1000 Ohm vorhanden. Bis zu einem Potential von 1 Volt liegen die gefundenen Wertigkeitszahlen zwischen 2 und 3, oberhalb 1.2 Volt ist die Wertigkeit 6. Entsprechend dem theoretischen Potential Chrom nach Chrom 3-wertig von -0.26 Volt und Chrom nach Chrom 6-wertig von $+0.4 \text{ Volt}$, sind also hier dieselben Deckschichtenpolarisationen von ca. 1 V vorhanden.

Bei dieser Sachlage erscheint es wohl ausgeschlossen, daß die anodische Reaktion darin besteht, daß das Chrom an sich nur 2-wertig in Lösung geht, und daß dieses 2-wertige Chrom an der Deckschicht aufoxydiert wird. Bei weiterer Erhöhung der Spannung tritt bei etwa 2.2 Volt an der Chromelektrode außer dem 6-wertigen Inlösengehen noch die Entwicklung von Sauerstoff an der Anode auf.

2. Unsere Versuche über die Aktivierung der passiven Chromelektrode sind in verschiedenen Elektrolyten in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten von E. MÜLLER. Darüber hinaus haben wir einen Einfluß der Zeit gefunden, während welcher Chrom vorher anodisch polarisiert, und zwar in der Richtung, daß dadurch bei gleichen wirksamen kathodischen Polarisationen die Zeit, welche zur Aktivierung notwendig ist, etwas verlängert wurde.

3. Die Aufnahme von Strom-Zeitkurven von aktivem und passivem Chrom und ihre Auswertung nach den drei Bedeckungs-

gesetzen hat folgendes ergeben: Für das aktive Chrom in n Salzsäure bei 20° gilt die $i_0 t_p$ -Beziehung ohne Einschränkung. Aus der $i_0 t_p$ -Beziehung berechnet sich für die freie Fläche des aktiven Chroms in n Salzsäure eine Fläche von 0.02 bis $0.06 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$. In n Schwefelsäure liegen die Verhältnisse komplizierter. Für kleine angelegte Spannungen liegen die Punkte der $i_0 t_p$ -Kurve nicht auf der geradlinigen Fortsetzung der $i_0 t_p$ -Kurve für höhere Spannungen, welche praktisch mit denen für Salzsäure zusammenfallen, sondern zeigen einen rückläufigen Gang. Die Berechnung der freien Fläche ergibt im Durchschnitt hier Werte, die ungefähr $1/5$ — $1/10$ der Werte für höhere Spannungen betragen. Die Erklärung dieser Sachlage ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Metalloberfläche setzt sich aus einer großen Anzahl (ca. $10^9/\text{cm}^2$) Einzelporen zusammen. Diese Einzelporen haben im Durchschnitt einen Durchmesser in der Größenordnung von $40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Wenn nun der Porendurchmesser nicht konstant ist, sondern kleinere und größere Poren vorhanden sind, so ist die Deckschichtenpolarisation in den einzelnen Poren nicht gleichartig, sondern sie ist in engeren Poren größer wie in weiteren. Eventuell können Poren so klein werden, daß das Schwefelsäure-Anion nicht mehr durchtreten kann. Alle diese kleinen Poren werden also bei niedrigeren wirksamen Potentialen wesentlich weniger Strom durchlassen wie bei hohen Potentialen, was für unsere Berechnung bedeutet, daß die freie Fläche für niedrigere wirksame Potentiale kleiner gefunden wird als für höhere.

Die Analyse der Zeit-Stromkurve nach dem Bedeckungsgesetz ergab, daß beim aktiven Chrom am Anfang das Flächenbedeckungsgesetz gilt, welches dann in das Tiefenbedeckungsgesetz übergeht. Schon bei den Kurven für Schwefelsäure bei niedriger angelegten Potentialen zeigt sich, daß wahrscheinlich eine Zone der Überlagerung der beiden Gesetze vorhanden ist. Im allgemeinen tritt die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes dann ein, wenn die freie Fläche noch ca. $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ beträgt. Für die in diesem Fall als Wall bedeckte Fläche ergibt sich ungefähr die Größe von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. Längere Dauer der anodischen Wirkung zeigt, daß bis zu einem Potential von ungefähr 0.6 Volt ein absolut normaler Abfall nach dem $1/i^2$ -Gesetz eintritt. Zwischen 0.6 und 0.8 Volt erfolgt nach dem anfänglichen Abfall ein Ansteigen der Stromstärke und weiterhin ein normaler Abfall über längere Zeit nach dem $1/i^2$ -Gesetz. Bei ganz hohen Potentialen über 1 V fällt dieser anfängliche Anstieg weg, es treten aber nach einiger Zeit-

einwirkung starke Schwankungen in der Stromstärke auf. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, daß oberhalb 0'6 Volt nach der primären Bedeckungspassivierung durch 2-wertiges Chrom, das Chrom 3-wertig in Lösung geht, was offenbar mit einer Verbesserung der Leitfähigkeit in den Poren verbunden ist. Bei noch höheren Polarisierungen tritt diese Erscheinung des Wechsels in der Wertigkeit so rasch auf, daß dieser Anstieg nicht mehr erfaßt wird und man wieder einen normalen Abfall erhält.

Beim passiven Chrom sind die Abfallszeiten kürzer wie beim aktiven Chrom in der Größenanordnung von einigen $\frac{1}{100}$ Sekunden. Die beobachteten Passivierungszeiten streuen außerordentlich stark, zeigen aber ebenso wie beim aktiven Chrom einen deutlichen Rückgang mit kleinen angelegten Spannungen. Die freie Oberfläche für passives Chrom berechnet sich in der Größenanordnung von ca. $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$.

Durch diese Untersuchungen ist der Nachweis erbracht, daß der Unterschied zwischen aktivem und passivem Chrom lediglich in der freien Porenfläche des Metalles gelegen ist. Bei Porenflächen über $0'01 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ verhält sich das Chrom aktiv, d. h. es geht in Säuren unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. Die Aktivierung des passiven Chroms beruht darin, daß die Poren der an der Luft gebildeten Chromoxydschicht aufgeweitet werden, und zwar ist der Betrag der Aufweitung ein verhältnismäßig geringer. Hieraus wird die Tatsache verständlich, daß das Potential des aktiven Chroms, wie schon früher festgestellt wurde, vom p_{H} der Lösung abhängt. Man mißt auch beim aktiven Chrom ein durch Deckschichtenpolarisation entstelltes Eigenpotential, welches vom Deckschichtenpotential mit abhängt, so daß bei der großen Abhängigkeit des Deckschichtenpotentials vom p_{H} die Abhängigkeit des gemessenen aktiven Chrompotentials vom p_{H} leicht verständlich ist.

Zusammenfassung.

Für das anodische Verhalten von Chrom in Salzsäure oder Schwefelsäure hat sich folgendes ergeben.

1. Chrom ist unter allen Umständen weitgehend mit einer Oxydschicht bedeckt. Bei der Aktivierung durch kathodische Beladung oder Selbstaktivierung in Salzsäure steigt die freiliegende Metalloberfläche auf etwa $0'03 \text{ cm}^2$ pro Quadratcentimeter Oberfläche; beim passiven Chrom beträgt diese Fläche ungefähr

$10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$, welche bei anodischer Passivierung oder auch bei Selbstpassivierung auf ca. $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ zurückgeht.

2. Aktiviertes Chrom geht immer 2-wertig in Lösung, 2-wertig geht auch passives Chrom bis zu einem Anodenpotential von 0'5 Volt in Lösung, zwischen 0'5 und 1'0 Volt geht es gemischt 2- und 3-wertig, über 1'2 Volt 3- und 6-wertig in Lösung. Oberhalb 2 Volt tritt als weiterer Anodenvorgang die Entwicklung von Sauerstoff an der Oxydschicht ein. Dieses Verhalten ist völlig im Einklang mit der Porentheorie der anodischen Passivität, nach welcher ein höherwertiges Inlösungsgehen erfolgt, wenn eine Deckschichtenpolarisation $i \cdot w_p$ über dem reversiblen Potential des Inlösungsgehens der betreffenden Wertigkeitsstufe vorhanden ist.

3. Aus dem Verhalten des aktiven Chroms in Schwefelsäure bei niedrigen Potentialen geht hervor, daß die einzelnen Poren nicht gleichmäßig ausgebildet sind, sondern statistisch um Werte in der Größenordnung von etwa $40 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Durchmesser schwanken. Da in größeren Poren die Stromdichte größer wird, erklärt sich die Tatsache, daß das Chrom zwischen 0'5 und 0'8 Volt Anodenpotential mit gemischter Wertigkeit in Lösung geht, sehr gut.

Die Versuche geben also eine Bestätigung der Theorie von J. W. MÜLLER über die chemische Passivität, wonach das höherwertige Inlösungsgehen eines Metalles auf eine Änderung der Eigenschaften des Metalles bei hohen Stromdichten beruht.