©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IX

Über die Passivität des Bleies in Schwefelsäure, zugleich ein Beitrag zur Theorie der Formierung der Bleianode

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

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

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Die Bildung des Bleisuperoxyds an der Anode bei anodischer Beladung ist von Foerster[1] als mechanische Passivität gedeutet worden. Diese mechanische Passivität nach Foerster ist dadurch charakterisiert, daß bei Abscheidung eines schwer löslichen Überzuges auf der Anode die Stromdichte an den noch freien Stellen des Metalles steigt und hiedurch Polarisation am Metall auftritt, durch welche schwerer eintretende Vorgänge, d. h. solche, welche ein höheres Anodenpotential brauchen, vor sich gehen. Auf diese Art soll das Blei, welches bei niedrigen Stromdichten 2wertig in Lösung geht, bei höheren Stromdichten 4wertig in Lösung gehen, wobei die in Lösung gegangenen *Pb* Ionen in verdünnten Säuren sofort zu Bleisuperoxyd hydrolysieren.

Demgegenüber hatte der eine von uns[2] schon vor längerer Zeit die Theorie verfochten, daß eine Änderung des Polarisationszustandes der Metalloberfläche in einer Umwandlung der Bleioberfläche selbst durch die hohe Stromdichte besteht, worauf dann das passiv gewordene Blei 4wertig in Lösung geht. Der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen ist folgender: Nach der Theorie der mechanischen Passivität muß die beobachtete Polarisation eine Polarisation der Metalloberfläche selbst sein, welche also stetig steigt und bei Erreichung der geeigneten Werte das Blei, entsprechend dem Potential, 4wertig in Lösung gehen läßt. Nach der anderen Theorie bleibt das Potential des unterliegenden Bleies während der Bedeckung mit Bleisulfat konstant, die Polarisation ist gegeben durch das Produkt $i.w$, wo i die Stromstärke, w der Widerstand in den Poren der Schicht bedeutet. Bei einer bestimmten effektiven Stromdichte tritt die Umwandlung aktiven Bleis in passives Blei ein; erst von hier ab geht das Blei 4wertig in Lösung. Mit anderen Worten, die eine Theorie nimmt eine

[1] Foerster, Elektrochemie d. wässerigen Lösungen, 1922, S. 415 ff.
[2] W. J. Müller, Z. physikal. Chem. *48*, 1904, S. 580.

stetige Änderung des Metallpotentials mit steigender Stromdichte an, während die andere Theorie voraussetzt, daß ein Metall immer ein ganz bestimmtes Potential zeigt, welches lediglich durch Konzentrationspolarisation in bekannter Weise geändert werden kann. Das Eintreten eines neuen Vorganges an diesem Metall ist mit einem Potentialsprung des Metalles selbst verknüpft.

Durch die Arbeiten in unserem Laboratorium ist es gelungen[3], den Mechanismus der Vorgänge der Passivierung weitgehend klarzustellen. Das Resultat dieser Untersuchungen ist kurz folgendes:

Jeder anodische Passivierungsvorgang besteht primär in einer Bedeckung des Metalles mit derjenigen anodisch sich bildenden Substanz, welche unter den Verhältnissen an der Anode im Elektrolyten am schwersten löslich ist. Für die Änderung der Stromstärke mit der Zeit bei dieser Bedeckung gilt die Formel

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

Aus der Ableitung dieser Formel geht hervor, daß die Polarisation an einer solchen sich bedeckenden Elektrode gegeben ist, durch

$$\frac{i\,\delta}{\varkappa\,(F_0 - F)},$$

wo i die jeweilig vorhandene Stromstärke, δ die Dicke der sich bildenden Schicht, $F_0 - F$ die noch freie Oberfläche des Metalles und $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren bedeutet. Aus der vielfach bestätigten Gültigkeit dieser Beziehung geht hervor, daß die eine Grundlage unserer Theorie, daß nämlich während eines solchen Bedeckungsvorganges das Potential des unterliegenden Metalles konstant auf dem aktiven Wert bleibt, richtig ist. Es gibt nun Metalle, bei welchen die Passivität lediglich durch eine solche Bedeckung verursacht wird, wie z. B. bei Kupfer, Zink, Aluminium u. a. In allen diesen Fällen hat sich herausgestellt, daß die obige Beziehung nicht genügt, den Bedeckungsvorgang vollständig zu beschreiben. Bei Berechnung der Konstanten steigen diese nach dem schnellen Abfall der Stromstärke stark an; der Grund dafür wurde darin gefunden, daß bei weitgehender Bedeckung der Elektrode der Bedeckungsvorgang nicht mehr in der Fläche weitergeht, wie es die obige Formel voraussetzt, sondern daß dann die Beziehung $t - t_0 = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right)$ gilt, wo $B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k\,(1-u)}$ ist. Dieses Gesetz leitet sich unter der Voraussetzung

[3] W. J. Müller u. K. Konopicky, I, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 711; W. J. Müller u. O. Löwy, II, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 47; W. J. Müller u. K. Konopicky, III, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 711; *137*, 1928, S. 47; *137*, 1928, S. 861.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ab, daß nach Erreichung eines bestimmten Bedeckungsgrades die Schicht nicht mehr in der Fläche, sondern in die Tiefe wächst. Auch in diesem Falle bleibt das Potential des Metalles dauernd gleich dem Potential des aktiven Metalles. Das Metall geht immer noch mit der diesem Potential entsprechenden Wertigkeit in Lösung.

Beim Eintreten chemischer Passivität, z. B. beim Eisen, beobachtet man, daß in der Strom-Zeitkurve während des starken Abfalls plötzlich eine Richtungsänderung auftritt; die Kurve verläuft von da ab unter schwacher Krümmung nach oben und ungefähr parallel zur Abszissenachse. Für das Eintreten dieser Richtungsänderung berechnet sich beim Eisen eine effektive Stromdichte von ungefähr 100 Amp./cm^2. Die vorher vorhandene Bedeckung löst sich auf, es ist ein effektiver Potentialsprung des Metalles auf das Potential einer unangreifbaren Elektrode bei der Stromstärke entsprechend der gesamten Stromdichte eingetreten.

Es war hienach von Interesse, die entsprechende Erscheinung am Blei systematisch zu untersuchen, besonders deshalb, weil vorläufige Versuche am Blei in Schwefelsäure mit niedriger Stromdichte gezeigt hatten [4], daß hier die beiden Gesetze der Bedeckungspassivität gültig waren, wobei sich sowohl für die Flächenbedeckung wie für die Tiefenbedeckung das Potential des Bleis als das aktive Potential ergab.

Methodisches.

Bei der großen Schwerlöslichkeit des Bleisulfats geht die Bedeckung des Bleis als Anode in Schwefelsäure sehr schnell vor sich. Derartig schnell laufende Anodenvorgänge lassen sich, wie wir schon mehrfach gezeigt haben, mit Hilfe eines entsprechend eingestellten Oszillographen verfolgen. Für die Erzielung einwandfreier Strom-Zeitkurven sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

Die elektrolytische Zelle, welche benutzt wird, muß so konstruiert sein, daß bei der angewandten Stromdichte die Kathode keine Polarisationserscheinung zeigt. Für die vorliegende Untersuchung wurde die Meßmethode angewandt, welche in unserer Arbeit über Stromspannungskurven im Reststromgebiet benutzt wurde [5], bei welcher Zink in Zinksulfat als praktisch unpolarisierbare Kathode diente. Der elektrolytische Apparat war in dieser Arbeit geschildert.

Um die Zeiterscheinungen rein zu erhalten, mußte die schon mehrfach beschriebene geschützte Elektrode verwendet werden, welche am einfachsten durch Überstreifen eines Gummischlauches über die zylindrische Bleianode in bekannter Weise hergestellt wurde.

---

[4] W. J. Müller-Konopicky, III, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 861.

[5] W. J. Müller und Konopicky, Z. Elektrochem. *34*, 1928, S. 840.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Als Oszillograph kam ein Siemensscher Dreischleifen-Oszillograph zur Verwendung, bei welchem die Tourenzahl der Trommel durch eine Spezialeinrichtung des Motors in den weitesten Grenzen geändert werden konnte. Als Elektrolyt wurde Akkumulatorensäure vom spezifischen Gewicht von 1·18 (25%) verwendet.

Ein wichtiges Moment für den Erhalt reproduzierbarer Werte ist die Vorbereitung der benutzten Bleioberfläche. Setzt man frisch abpolierte Bleielektroden in die Anordnung ein, so erhält man bei verschiedenen Versuchen stark divergierende Passivierungszeiten. Dies erklärt sich so, daß Blei als solches in Schwefelsäure löslich ist, wobei es sich mit einer Schicht von Bleisulfat bedeckt, als auch, daß frisch abpoliertes Blei sich an der Luft sofort mit einer Oxydschicht bedeckt, welche beim Einsetzen in die Schwefelsäure ebenfalls in Bleisulfat übergeht. Diese Schicht bewirkt auf alle Fälle eine unkontrollierbare Abdeckung und beeinflußt die Passivierungszeit in unkontrollierbarer Weise. Reproduzierbare Werte wurden jedoch erhalten, wenn man die zu untersuchende Bleioberfläche vor dem eigentlichen Versuch zwei Minuten kathodisch mit einem Potential polarisiert, welches etwa $^1/_{10}$ Volt unedler ist als das reversible Bleipotential. Hiebei tritt kathodische Reduktion der Bleisulfatdeckschicht ein, ohne daß bei der großen Wasserstoffüberspannung des Bleis schon merkliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Vor dem eigentlichen Versuch wurde die kathodische Polarisation abgestellt, die Elektrode 30 Sekunden ruhen gelassen und dann der Versuch mit anodischer Polarisation begonnen. Die Kurven und Zeiten erwiesen sich bei diesem Vorgehen als recht gut reproduzierbar. Auf besondere Temperaturkonstanz wurde kein Wert gelegt. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Resultate der Messungen.

1. Die Stromdichtespannungskurve des Bleis.

Da der Widerstand der Anordnung zu Anfang jeweils genau gemessen wurde, konnte aus den gemessenen Anfangs- und Endstromstärken die Polarisation der Elektrode ohne Rücksicht auf die Natur der Polarisation berechnet werden. Durch Eintragen der gefundenen Werte in der Weise, wie dies in der Arbeit des einen von uns[6] über Stromdichte-Spannungskurven usw. geschildert ist, konnte die Stromdichte-Spannungskurve des Bleis unter Berücksichtigung der Zeiterscheinung aufgestellt werden. Die Daten zu diesen Kurven sind den später folgenden Strom-Zeitkurven entnommen und in folgender Tabelle enthalten. In dieser steht in der ersten Kolonne das angelegte Potential. Dieses Potential ist so angegeben,

[6] W. J. Müller, Z. Elektrochem. *34*, 1928, S. 12.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daß von dem effektiv angelegten äußeren Potential das Gegenpotential der Blei-Zink-Kette mit 0·5 Volt abgezogen wird, so daß E die im Stromkreis effektiv wirksame elektromotorische

Tabelle 1.

E	i_0	e_a		t_p
0·5	0·00801	—0·310	—	11·0
1·0	0·0164	—0·320	—	5·48
1·5	0·0276	—0·320		2·3
2·0	0·0370	—0·322	—	1·8
2·1	0·0390	—0·323	—	2·1
2·4	0·0460	—0·325	+1·75	2·0
3·0	0·0600	—0·330	+2·15	2·4
3·4	0·0705	—0·330	+2·18	1·6
4·4	0·0902	—0·333	+2·20	1·2
5·4	0·115	—0·335	+2·22	1·1

Kraft darstellt. Die zweite Kolonne enthält die Anfangsstromstärke, die dritte das nach der Gleichung $V - i_a \cdot w_0$ berechnete Potential der Elektrode, die vierte die Endstromstärke nach ihrem Konstantwert, die fünfte das nach der Beziehung $V - i_e w_0$ berechnete Endpotential, die sechste die Passivierungszeit t_p.

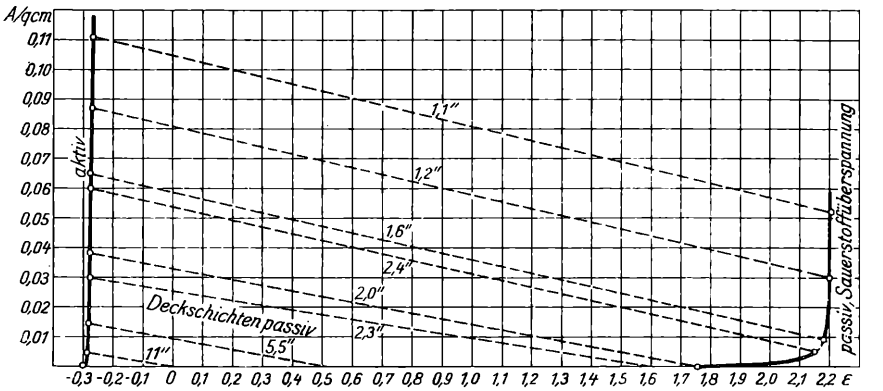

Fig. 1.

Trägt man die zusammengehörigen Werte in das Spannungs-Stromdichte-Diagramm ein, erhält man die Darstellung Fig. 1 vollständig analog den früher mitgeteilten Stromdichte-Spannungskurven für Eisen, Chrom, Nickel u. a. Metalle. Auch diese Kurve beweist deutlich, daß eine ohne Berücksichtigung der Zeiterscheinung aufgenommene Stromdichte-Spannungskurve nicht geeignet ist, Aussagen über die Natur der Passivierung zu machen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

2. Die Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit.

Für die Beziehung zwischen Anfangsstromdichte und Passivierungszeit wurde in der Arbeit von Müller und Löwy für verschiedene Metalle die Beziehung $t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n}$ gefunden, wo B eine für das Metall in den Elektrolyten spezifische Konstante, die spezifische Passivierungszeit, und n einen Exponenten bedeutet, welcher hauptsächlich von den Löslichkeitseigenschaften der die Deckschicht bildenden Substanz abhängt. Die Prüfung der Gleichung geschieht, wie dort gesagt,

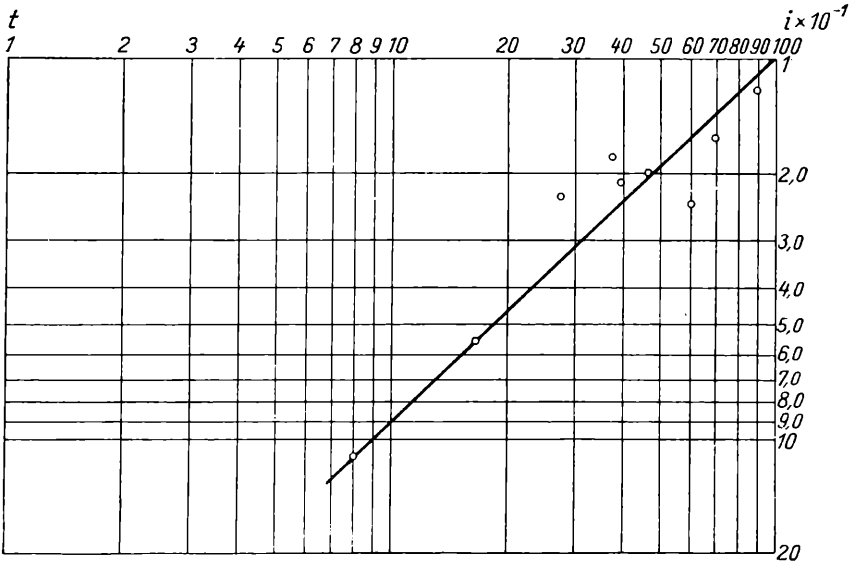

Fig. 2.

am einfachsten durch Auftragen von i_0 und t_p in einem doppelt logarithmischen Koordinatensystem, weil, die obige Gleichung logarithmiert, $\log t = \log . B - n . \log \frac{i_0}{F_0}$ ergibt, die Punkte somit im doppelt logarithmischen Koordinatensystem auf einer Geraden liegen müssen. Fig. 2 zeigt die Auftragung der in Tabelle 1 enthaltenen Werte von i_a und t_p. Die Gleichung der durchgelegten Kurve ist $\log t_p = \log 0{\cdot}75 - 1{\cdot}075 \log \frac{i_0}{F_0}$ [7]. Aus $\log B$ ergibt sich der Wert zu 0·75 Sekunden, d. h. bei 1 Amp. Stromdichte ist die Elektrode nach 0·75 Sekunden passiv. Der Wert des Exponenten n ergibt sich zu 1, d. h. nach den Entwicklungen an früherer Stelle ergibt sich, daß die Schicht-

[7] Vgl. Peukert, für Zusammenhang zwischen Kapazität und Entladestromstärke: $t = \text{const.}\ J^{-n}$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dicke von der Stromdichte unabhängig ist. Die Abhängigkeit des Exponenten n von der Stromdichte ist in früheren Arbeiten dadurch erklärt worden, daß die Schichtdicke δ von der in der Schicht an der Anode vorhandenen Übersättigung so abhängt, daß die Schichtdicke um so kleiner wird, je größer die Übersättigung ist. Bei der sehr geringen Löslichkeit des Bleisulfats ($1{\cdot}33 \,.\, 10^{-4}$ *mol/l*) läßt sich leicht berechnen, daß auch bei den geringsten angewandten Stromdichten die Übersättigung eine ganz außerordentlich große ist, so daß bei der angewandten Variation der Stromdichte die Änderung der Übersättigung gegenüber ihren absoluten Beträgen verschwindet. Nach diesen Überlegungen ist also bei einer Deckschicht mit einem sehr schwer löslichen Salz in der Tat eine Unabhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte zu erwarten.

Die Strom-Zeitkurven.

Wie schon oben erwähnt, sind die Strom-Zeitkurven durchwegs mit Hilfe des Oszillographen aufgenommen. Der in

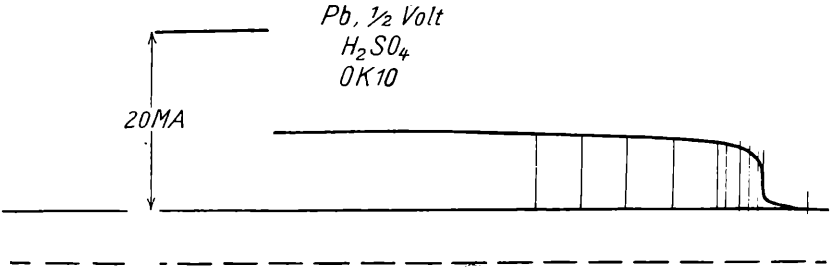

Fig. 3.

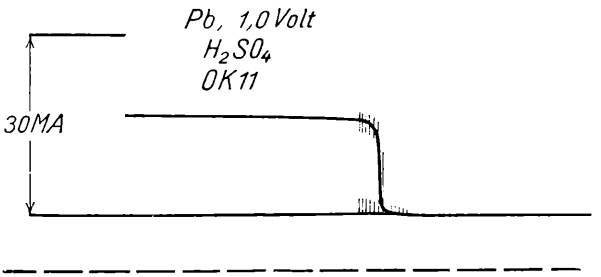

Fig. 4.

die Rechnung eingehende Widerstand w_0 betrug in allen Fällen 100 Ohm. Die nachstehenden Fig. 3—7 zeigen den Typus der Kurven. Die Zeitmarken wurden durch einen besonderen Spiegelschreiber angebracht, außerdem wurde die Zeit durch Abstoppen der Gesamtzeit kontrolliert. Für jede Kurve wurde ein Eichstrich bei bestimmter Stromstärke angebracht; die Auswertung der Kurven geschah durch Ausmessen von Abszisse und Ordinate und Aufzeichnen der zusammengehörigen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zeit- und Stromwerte. Die benutzte Elektrode hatte genau 1 cm^2 Oberfläche, so daß die Stromstärken in Ampere gleichzeitig Stromdichten darstellen. Die folgenden Tabellen 2—13 zeigen die Auswertung für die verschieden angelegten Potentiale, u. zw. nach dem Gesetz der Flächen- und Tiefenbedekkung. Die Auswertung geschah nach den in unseren Arbeiten

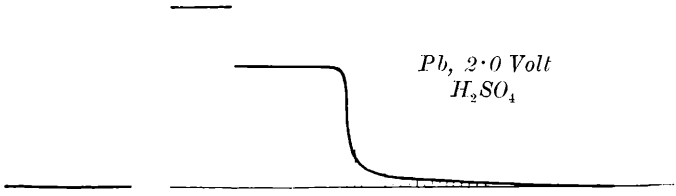

Fig. 5.

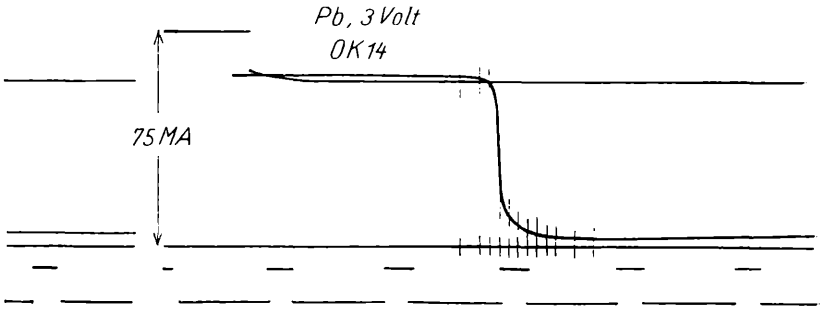

Fig. 6.

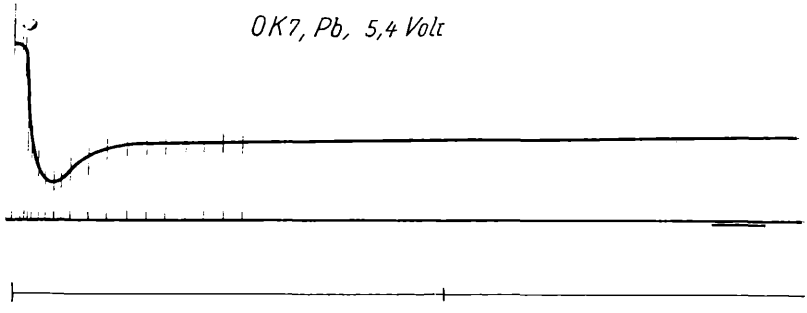

Fig. 7.

angeführten entwickelten Formeln. Die Tabellen sind in gleicher Weise angeordnet wie in unseren angezogenen Arbeiten. Für die Flächenbeziehung steht in der 1. Kolonne die Zeit, in der 2. die abgelesene Stromstärke, in der 3. die Differenz zwischen Anfangsstromstärke und momentaner Stromstärke, in der 4. und 5. die daraus gebildete hyperbolische und logarithmische Funktion, deren Summe in Kolonne 6 aufgezeichnet ist. Kolonne 7 enthält die Differenzen zwischen $t_p = C$ und der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

momentanen Zeit t, der Ausdruck in Kolonne 7 dividiert durch Kolonne 6 ergibt die Konstante A, welche in Kolonne 8 aufgezeichnet ist. Für das $1/i^2$-Gesetz steht in der 1. Kolonne die Zeit, nach gleichen Differenzen angeordnet, in der 2. die gemessene Stromstärke i, in der 3. das Quadrat, in der 4. der reziproke Wert, die Differenzen für gleiche Zeitabschnitte, welche konstant sein müssen, stehen in der 5. Kolonne. Die Zeitdifferenz dividiert durch den ermittelten Wert der Differenz in Kolonne 5 ergibt die Konstante B.

Überblickt man die Werte der Konstanten, sieht man deutlich in allen Fällen das Ansteigen der Konstante A gegen Ende und sieht gleichzeitig, daß von dem Zeitpunkt ab, wo diese Konstanten ansteigen, die Differenzen für die $1/i^2$-Beziehung konstant werden. In Tabelle 14 sind die zur Diskussion wichtigen Mittelwerte aus diesen Tabellen zusammengestellt. Aus der Formel für die Konstante A geht hervor, daß

Tabelle 2.

0·5 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
9·00	0·00755	0·00046	—2180	—360	—2540	2·00	7·9
10·00	733	068	—1470	—300	—1770	1·00	5·7
10·16	715	086	—1165	—270	—1435	0·84	5·9
10·33	710	091	—1100	—264	—1364	0·67	4·9
10·50	689	112	— 895	—233	—1128	0·50	4·5
11·66	621	180	— 555	—160	— 715	0·34	4·8
10·83	546	255	— 392	— 98	— 490	0·17	3·5
10·00	120	681	— 147	+223	+ 74	—	—
11·16	067	734	— 136	+308	+ 172	—0·16	9·3
11·33	044	757	— 132	+356	+ 224	—0·33	14·7
11·50	035	766	— 130	+397	+ 267	—0·50	18·7

$C = 11·0$; $i_0 = 0·00801$

$\varkappa = 36.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\sigma_m = 55\ A/cm^2$

$\delta = 2·1.10^{-5}\ cm$ $F_k = 0·24.10^{-4}\ cm^2$

Tabelle 3.

0·5 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^6$	$i^{-2}.10^{-6}$	$D.10^{-6}$
10·83	0·00546	30	0·03	—
11·00	120	1·42	0·7	—
11·16	067	0·45	2·2	1·5
11·33	044	0·195	5·1	2·9
11·50	035	0·122	8·2	3·1
11·66	030	0·090	11·1	2·9
11·83	026	0·0675	14·8	3·7
12·00	023	0·053	18·9	4·1

$B = 5·10^{-8}$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 4.

1·0 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
5·00	0·01580	0·00060	—1670	—200	—1870	+0·48	2·57
5·08	1565	0075	—1330	—185	—1515	+0·40	2·64
5·16	1545	0095	—1050	—170	—1220	+0·32	2·62
5·25	1490	0150	— 667	—140	— 807	+0·23	2·85
5·33	1390	0250	— 400	—104	— 504	+0·15	2·98
5·42	1295	0345	— 290	— 81	— 371	+0·06	1·62
5·50	0126	1514	— 66	+152	+ 86	—0·02	2·32
5·58	0095	1545	— 65	+169	+ 104	—0·10	9·60

$C = 5·48$; $i_0 = 0·0164$

$\varkappa = 72.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\qquad$ $\sigma_m = 100\ A/cm^2$

$\delta = 2·24.10^{-5}\ cm$ $\qquad$ $F_k = 0·27.10^{-4}\ cm^2$

Tabelle 5.

1·0 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-6}$	$D.1^{-6}$
5·50	0·00126	1·59	0·63	0·48
5·58	095	0·90	1·11	0·62
5·66	058	0·336	1·73	0·77
5·75	040	0·16	2·50	0·58
5·83	0325	0·105	3·08	0·77
5·92	026	0·067	3·85	—

$B = 12·5.10^{-8}$

Tabelle 6.

1·5 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
1·9	0·0276	0·0004	—2500	—150	—2650	0·4	1·51
2·0	271	009	—1100	—120	—1220	0·3	2·45
2·1	266	024	— 416	— 85	— 501	0·2	4·0
2·2	248	032	— 313	— 73	386	0·1	2·7
2·3	024	156	— 64	+ 67	+ 3	0	2·7
2·4	0138	166	— 60	+ 89	+ 29	—0·1	34·0

$C = 2·3$; $i_0 = 0·0280$

$\varkappa = 38.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\qquad$ $\sigma_m = 160\ A/cm^2$

$\delta = 2·4.10^{-5}\ cm$ $\qquad$ $F_k = 0·12.10^{-4}\ cm^2$

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-5}$	$D.10^{-5}$
2·2	0·0248	61·0	0·02	—
2·3	024	0·58	1·73	—
2·4	0138	0·19	5·26	3·53
2·5	011	0·121	8·26	3·00
2·6	0093	0·085	11·8	3·5
2·7	008	0·064	15·6	3·8
2·8	0073	0·053	18·8	3·2

$B = 29·4.10^{-8}$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 7.

2·0 Volt, Bedeckung.

t		$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
1·33	0·0365	0·0005	—2000	—115	—2115	0·47	2·2
1·53	360	010	—1000	— 97	—1097	0·27	2·45
1·61	354	016	— 625	— 84	— 709	0·19	2·65
1·69	345	025	— 400	— 71	— 471	0·11	2·35
1·73	337	033	— 300	— 62	— 362	0·07	1·95
1·77	171	199	— 50	+ 4	— 46	0·03	6·5
1·81	057	313	— 32	+ 46	+ 14	—0·01	7·1
1·85	043	327	— 31	+ 55	+ 24	—0·05	21

$C = 1·80$; $i_0 = 0·0370$

$\varkappa = 38.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\sigma_m = 220\ A/cm^2$

$\delta = 1·44.10^{-5}\ cm$ $F_k = 0·8.10^{-4}\ cm^2$

Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-5}$	$D.10^{-5}$
1·77	0·0171	29·0	0·030	—
1·81	057	3·25	0·308	0·29
1·85	043	1·85	0·540	0·23
1·93	034	1·15	0·87	0·33
2·01	027	0·725	1·38	0·51
2·09	023	0·530	1·89	0·51
2·17	018	0·323	3·10	1·21
2·25	016	0·255	3·92	0·82
2·33	014	0·196	5·10	1·18
2·41	012	0·145	6·90	1·80

$B = 52·5.10^{-8}$

Tabelle 8.

2·1 Volt, Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^5$	$i^{-2}.10^{-5}$	$D.10^{-5}$
2·100	0·0103	10·6	0·095	—
2·167	0575	3·31	0·302	0·207
2·233	0430	1·85	0·54	0·238
2·300	0365	1·33	0·75	0·21
2·367	0325	1·06	0·94	0·19
2·433	0287	0·82	1·22	0·28
2·500	0261	0·68	1·47	0·25
2·567	0235	0·56	1·82	0·35
2·633	0222	0·49	2·04	0·22

$B = 280.10^{-8}$

$C = 2·100$; $i_0 = 0·0390$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 9.

2·4 Volt, Tiefenwachstum.

t	i	$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-3}$	$D.10^{-5}$
2·00	0·316	1000	0·01	—
2·05	0·095	90	0·11	0·1
2·10	090	0·81	12·4	12·3
2·15	058	0·34	29·4	17
2·20	050	0·254	39·4	10
2·25	043	0·187	53·4	14
2·30	038	0·145	68·4	15
2·35	035	0·126	79·4	11
2·40	033	0·108	92·4	13

$B = 379.10^{-8}$

$C = 2·0;\ i_0 = 0·0460$

Tabelle 10.

3·0 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
2·00	0·0594	0·0006	—1667	—76	1734	0·42	2·4
2·16	585	015	— 665	—61	— 726	0·26	3·6
2·24	573	027	370	—51	— 421	0·18	4·3
2·33	263	037	— 270	—32	— 302	0·09	3·0
2·42	108	492	— 20	+25	+ 5	0	3·0
2·50	074	526	— 19	+32	+ 13	—0·08	61

$C = 2·42;\ i_0 = 0·0600$

$\varkappa = 161.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\sigma_m = 214\ A/cm^2$

$\delta = 0·35.10^{-4}\ cm$ $F_k = 0·5.10^{-4}\ cm^2$

Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-4}$	$D.10^{-4}$
2·42	0·0108	1·16	0·86	
2·50	074	0·56	1·79	0·93
2·58	057	0·325	3·08	1·29
2·66	047	0·22	4·55	1·47
2·74	040	0·16	6·25	1·70
2·83	035	0·122	8·2	1·95
3·00	033	0·108	9·15	1·05
3·16	033	0·108	9·15	0·0

$B = 600.10^{-8}$

Tabelle 11.

3·4 Volt, Bedeckung.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	$A.10^4$
1·36	0·0700	0·0010	—1000	—70	—1070	0·24	2·3
1·44	691	019	— 526	—55	— 581	0·16	2·7
1·52	661	049	— 204	—39	— 243	0·08	3·3
1·60	124	586	— 17	+19	+ 2	0	3·3
1·68	077	633	— 16	+30	+ 14	—0·08	57
1·76	051	659	— 15	+36	+ 21	—0·16	76

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 11.)

$C = 1 \cdot 6;\ i_0 = 0 \cdot 0705$

$\varkappa = 53.10^{-6}\ \Omega^{-1}$ $\qquad$ $\sigma_m = 221\ A/cm^2$

$\delta = 2 \cdot 75.10^{-5}\ cm$ $\qquad$ $F_k = 0 \cdot 45.10^{-4}\ cm^2$

Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-4}$	$D.10^{-4}$
1·60	0·0124	1·53	0·65	—
1·68	077	0·59	1·70	1·15
1·76	051	0·26	3·85	2·15
1·84	046	0·21	4·76	0·91
1·92	040	0·16	6·25	1·49
2·00	036	0·13	7·7	1·45

$B = 565.10^{-8}$

Tabelle 12.

4·4 Volt, Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^4$	$i^{-2}.10^{-3}$	$D.10^{-3}$
1·18	0·0230	5·26	1·9	—
1·20	153	2·33	4·3	2·4
1·22	121	1·45	6·9	2·6
1·24	105	1·09	9·2	2·3
1·26	091	0·82	12·2	3·0
1·28	083	0·68	14·7	2·5

$B = 782 \cdot 10^{-8}$

$C = 1 \cdot 2;\ i_0 = 0 \cdot 0902$

Tabelle 13.

5·4 Volt, Tiefenwachstum.

t		$i^2.10^6$	$i^{-2}.10^{-1}$	$D.10^{-1}$
1·10	0·0400	1600	62·5	—
1·12	230	525	190	(127)
1·14	165	272	367	187
1·16	13	169	592	225
1·18	115	132	758	166
1·20	10	100	1000	242
1·22	095	90	1110	(110)

$B = 990.10^{-8}$

$C = 1 \cdot 1;\ i_0 = 0 \cdot 115$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 14.

E	i_0	C	$A.10^4$	$B.10^8$		σ
0·5	0·00801	11·0	5·0	5·0	2·1	55
1·0	0·0164	5·48	2·7	12·5	2·2	100
1·5	0·0276	2·3	2·3	29·4	1·6	160
2·0	0·0370	1·8	2·3	52·5	1·4	207
2·1	0·0390	2·1	—	280	—	210
2·4	0·0460	2·0	—	379	—	258
3·0	0·0600	2·4	3·2	600	3·5	214
3·4	0·0705	1·6	2·9	565	2·8	221
4·4	0·0902	1·2	—	782	—	200
5·4	0·115	1·1	—	990	—	208
W 4·4	—	—	2·58	—	2·44	—
W 5·4	—	—	2·34	—	2·44	—

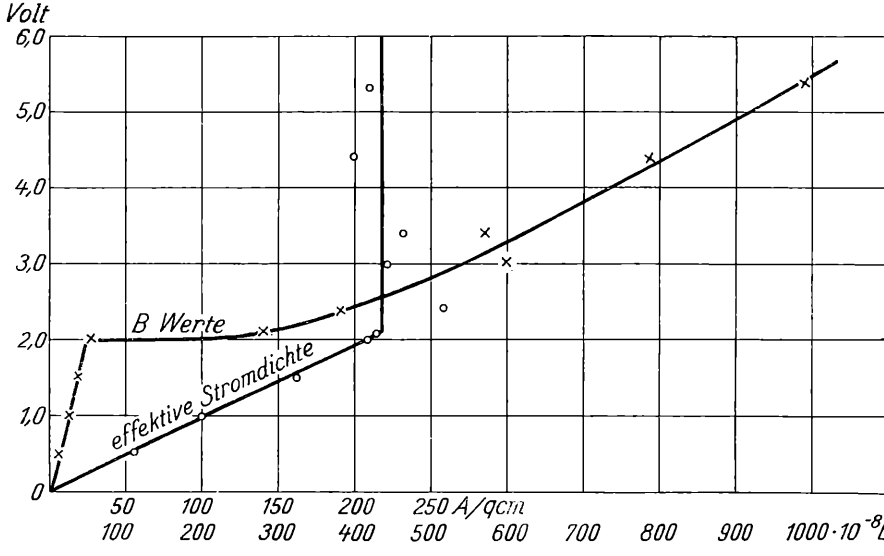

Fig. 8.

diese als möglicherweise mit der Stromstärke veränderliche Größe nur die Schichtdicke δ enthält. Sowohl die Konstante A, wie auch die aus den Konstanten C und A berechnete Schichtdicke δ sind in den Fehlergrenzen der Messungen über das ganze untersuchte Stromintervall konstant, dagegen zeigt sich die Konstante B, wie nach der Formel zu erwarten, von dem angelegten Potential stark abhängig. Auf Fig. 8 ist als Kurve a die Konstante B, als Kurve b die maximale Stromdichte mit der angelegten Spannung aufgetragen. Man sieht, daß bis zur wirksamen Spannung von 2 Volt die Konstante B geradlinig proportional der angelegten Spannung steigt. Aus der Formel für die Konstante $B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k\,(1-u)}$ geht hervor, daß dies der Fall

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sein muß, wenn trotz Änderung der angelegten Spannung keine Änderung des anodischen Vorganges eintritt. Ebenso steigt in der Kurve *b* die maximale effektive Stromdichte bis zu diesem Punkt linear mit der angelegten Spannung an. Bei 2 Volt angelegter Spannung tritt eine sprunghafte Änderung der Konstanten *B* ein. Während sie bei 2 Volt 52 beträgt, springt sie bei 2·1 Volt auf 280. Der weitere Verlauf der Kurve für *B* ist kein rein linearer, sondern weist eine schwache Krümmung von der Abszissenachse auf. Dagegen bleibt die effektive maximale Stromdichte von diesem Wert ab konstant bei 220 Amp./cm^2. Verlängert man die Kurve von *B* nach rückwärts, so würde sie die Ordinatenachse bei ungefähr 1·95 Volt schneiden. Dieser Wert ist aber nichts anderes als die reversible Spannung des Bleiakkumulators. Das Nullpotential für diesen Vorgang hat sich also um 1·95 Volt gegenüber der Spannung des aktiven Bleis verschoben. Diese Verschiebung kann nur dadurch erklärt werden, daß am metallischen Blei ein effektiver Potentialsprung, wie aus der Kurve *b* hervorgeht, bei einer effektiven Stromdichte am Blei von rund 200 Amp./cm^2 eintritt.

Diese Versuche beweisen einwandfrei, daß das Blei unter Einwirkung verschiedener Stromdichten nicht etwa mit der Stromdichte steigende Potentialwerte annimmt, sondern daß es in dem Bereich der Untersuchung nur zwei Bleipotentiale gibt: $\varepsilon_h =$ zirka $-0{\cdot}3$ (in der Figur als Null bezeichnet), welches Potential dem aktiven 2wertig in Lösung gehenden Blei entspricht, und $\varepsilon_h = +1{\cdot}65$ (in der Figur 1·95, welches Potential dem passiv gewordenen Blei entspricht). Erst an diesem passiv gewordenen Blei geht ein neuer Vorgang vor sich, welcher nach den bekannten Versuchen von Elbs und Fischer nur darin bestehen kann, daß das Blei 4wertig in Lösung geht und daß die 4wertig in Lösung gehenden Blei-Ionen sofort zu Bleisuperoxyd hydrolysiert werden. Durch diese Hydrolyse $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O = PbO_2 + 4\,H^{\cdot}$ treten in den Poren der Grenzschicht Wasserstoff-Ionen auf. Diese in der Grenzschicht sich bildende Schwefelsäure muß aber eine starke Steigerung der Leitfähigkeit in den Poren zur Folge haben. Betrachtet man wiederum die Gleichung $B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k\,(1-u)}$, so sieht man, daß *B* nicht nur dem angelegten Potential, sondern auch der Leitfähigkeit in den Poren proportional ist. Solange das Blei 2wertig in Lösung geht, ist die Leitfähigkeit gegeben durch die Löslichkeit des Bleisulfats in der Grenzschicht und beträgt theoretisch $36{\cdot}10^{-6}$. In der Tat sind alle Leitfähigkeitswerte, auch die bei höher angelegten Potentialen, welche aus der Konstante *B*, d. h. aus der ersten Bedeckung mit Bleisulfat erreicht worden sind, in dieser Größenordnung. In der folgenden Tabelle (15) sind die Leitfähigkeiten aus den Konstanten *B*

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

oberhalb des Potentials 2 Volt unter Zugrundelegung eines Mittelwertes für die noch freie Oberfläche von $4 . 10^{-4}$ berechnet. Es ergeben sich Zahlen in der Größenordnung von einigen $1000 . 10^{-4}\,\Omega$. Die Werte zeigen einen deutlich sinkenden Gang, welcher wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die freie Fläche F_0' vom angelegten Potential nicht vollständig abhän-

Tabelle 15.

V	F_k	$\varkappa . 10^4$	$\varkappa . 10^4$
0·5	0·24	0·36	1·0
1·0	0·27	0·72	1·25
1·5	0·12	0·38	1·9
2·0	0·8	0·38	2·6
2·1	—	—	7440
2·4	—	—	4270
3·0	0·5	1·61	4560
3·4	0·45	0·53	3900
4·4	—	(0·24)	5300
5·4	—	(0·27)	7300

gig ist. Eine Änderung der Fläche von $0{\cdot}4 . 10^{-4}$ auf $0{\cdot}4 . 10^{-4}$ genügt schon, um den Abfall zu erklären. Berechnet man die Leitfähigkeit unter Annahme dieses Ganges, ergeben sich die unter korr. angegebenen Werte, welche keinen systematischen Gang mehr zeigen und deren Schwankungen in den unvermeidlichen Versuchsfehlern liegen. Der Mittelwert $5{\cdot}500 . 10^{-4}$ entspricht derjenigen einer konzentrierten Schwefelsäure. (15 oder 50%.) Sehr anschaulich ergibt sich der ungeheure Sprung in der Leitfähigkeit in der Zusammenstellung der Tabelle 16, in welcher die erste Kolonne das angewandte Poten-

Tabelle 16.

V	$B . 10^8$	E—1·95	B/E—1·95	$\varkappa . 10^4$	$K_{\text{korr.}}$
2·1	280	0·15	1·86	7440	7440
2·4	379	0·45	0·85	3400	4270
3·0	600	1 05	0·57	2280	4560
3·4	565	1·45	0·39	1560	3900
4·4	782	2·45	0·32	1280	5300
5·4	990	3·45	0·29	1160	7300

tial, die 2. die aus der Flächenbeziehung berechnete freie Oberfläche beim Übergang, die 3. die aus der Leitfähigkeit und die 4. Kolonne die aus der Tiefenbeziehung berechneten Werte von bis zu einem angelegten Potential von 2 Volt, vollständig in die Größenordnung der Leitfähigkeit gesättigter Bleisulfatlösung $0{\cdot}36 . 10^{-4}$ fallen. Oberhalb dieses angelegten Potentials konnte bei 3 und 3·4 diese Leitfähigkeit ebenfalls noch berechnet werden, und die gleiche Größenordnung ist ein Beweis dafür, daß im Anfang diese Bedeckung nur durch 2wertiges Inlösunggehen von Blei erfolgt. Dagegen zeigen die aus der Konstante B

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

berechneten Werte oberhalb 2 Volt den oben erwähnten Sprung auf das ungefähr 10.000fache. Die eingeklammerten Werte bei 4·4 und 5·4 Volt sind aus der Berechnung der Wiederanstiegskurve erhalten, auf welche im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Die Wiederanstiegskurve.

Wie aus Figur 7 ersichtlich, zeigt die Stromdichte-Zeitkurve während der Bedeckung mit Bleisuperoxyd einen starken Anstieg. Die rechnerische Behandlung dieses Wiederanstiegs ergibt sich aus folgender Überlegung:

Die Leitfähigkeit in den Poren, in welchen das Blei 4wertig in Lösung geht, ergibt sich nach den vorherigen Entwicklungen ungefähr 10.000mal so groß als die in den Poren, in welchen noch Bleisulfatbildung vor sich geht. Weiterhin ist die Leitfähigkeit von Bleisuperoxyd, welches einen Halbmetalleiter darstellt, der Leitfähigkeit des festen Bleisulfats gegenüber unendlich groß zu setzen. In dem Gebiet des Anstiegs kann also der Anteil der schon in Bleisuperoxyd umgewandelten Bedeckung für die Bestimmung des Widerstandes als sehr groß angenommen werden. Widerstandsbestimmend kommen lediglich die noch mit Bleisulfat bedeckten Stellen in Betracht. Für die Bedeckung mit einem praktischen Nichtleiter war die Formel $t = C + A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i}\right]$ aufgestellt worden, welche auf der Differentialgleichung $dF \,.\, s\delta = kidt$ beruht. Im vorliegenden Fall muß man natürlich dF mit entgegengesetztem Vorzeichen einsetzen, weil ja eine Aufdeckung der Fläche erfolgt. Da alle anderen Bestimmungsstücke für die Gleichung dieselben bleiben, muß für die Wiederanstiegskurve dieselbe Gleichung nur mit dem entgegengesetzten Vorzeichen genommen werden. Eine absolute Auswertung der Gleichung ist deshalb unmöglich, weil bei dem asymptotischen Gang der Kurve eine Bestimmung der Konstanten C, welche ja einer Bestimmung des Zeitpunktes entspräche, bei welcher die Bedeckung vollständig in Bleisuperoxyd übergegangen ist, nicht möglich ist. Dagegen läßt sich die Konstante A der Gleichung dadurch auswerten, daß man für gleiche Zeitabschnitte die Werte der hyperbolischen und logarithmischen Funktion ermittelt und auf diese Art A berechnet. Die Berechnung ist in den Tabellen 17 und 18 durchgeführt. Bei der Berechnung wurde der Zeitpunkt des Wendepunktes der Kurve als t_0 eingesetzt und die weitere Zeitdifferenz darauf bezogen. Die Konstanten zeigen über sehr beträchtliche Zeit- und Stromintervalle und über den ganzen Zeit- und Stromverlauf des ganzen Anstieges eine sehr gute Übereinstimmung. Aus den Mittelwerten der Konstanten berechnen sich die in den Tabellen eingeklammert angeführten Werte von $\varkappa$, welche wiederum in der Größenord-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 17.

4·4 Volt, Wiederanstieg.

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$A.10^3$
0·05	0·0088	0·02175	— 46	+30	— 16	3·12
0·15	136	1695	— 59	+ 7	— 52	2·90
0·25	176	1300	— 77	—10	— 87	2·88
0·35	216	900	—111	—29	—140	2·50
0·45	232	740	—135	—38	—173	2·60
0·55	243	630	—159	—44	—203	2·71
0·65	256	500	—200	—53	—253	2·57
0·75	264	420	—238	—60	—298	2·52
0·85	272	340	—294	—68	—362	2·35
0·95	277	290	—345	—74	—419	2·27
1·05	280	260	—384	—78	—462	2·27
1·15	282	240	—416	—81	—497	2·31

$$A = 2{\cdot}58.10^{-3}$$

$$\varkappa = \frac{s\,\delta^2}{K\,(1-u)\,w_0} \cdot \frac{1}{A} = 24{\cdot}3.10^{-6}\ \Omega^{-1}$$

Tabelle 18.

5·4 Volt, Wiederanstieg.

t		$i - i_0$	H	L	$H + L$	$A.10^3$
0·08	0·0285	0·0270	37	— 0·5	— 37·50	2·13
0·12	345	210	— 48	— 5	—53	2·27
0·22	430	125	— 80	—13	—93	2·37
0·32	468	082	—122	—18	—140	2·29
0·42	486	069	145	—20	—165	2·54
0·52	501	054	—185	—23	—208	2·50
0·62	511	044	—228	—26	—254	2·44
0·72	524	031	—323	—30	—353	2·32
0·82	532	023	—435	—33	—468	2·18

$$A = 2{\cdot}34.10^{-3}$$

$$\varkappa = 27{\cdot}10^{-6}\ \Omega^{-1}$$

nung der Leitfähigkeit der gesättigten Bleisulfatlösung liegen. Gerade diese letzte Feststellung ist außerordentlich wichtig und interessant, denn sie beweist, daß die Umwandlung aktiv-passiv nicht schlagartig auf der ganzen Oberfläche eintritt, sondern daß während des Wiederanstiegs einzelne Teile der Bleioberfläche noch aktiv sind und erst, sukzessive von der hohen Stromdichte erfaßt, passiv werden.

Folgerungen für die Theorie des Bleiakkumulators.

Durch die vorstehenden Versuche ist die anodische Formierung einer Bleielektrode in Akkumulatorensäure als ein

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Phänomen nachgewiesen, welches unter den Begriff der chemischen Passivität fällt. Für die thermodynamische Theorie des Bleiakkumulators, wie sie von Dolezalek[8] entwickelt wurde, ist der Mechanismus der Formierung natürlich gleichgültig. Dagegen macht die Tatsache, daß das Blei unter der Bleisuperoxyddecke chemisch passiv ist, die Haltbarkeit der positiven Akkumulatorenplatte leichter verständlich. In der Platte wirkt für die Selbstentladung ein Lokalelement, passives Blei-Schwefelsäure-Bleisuperoxyd. Wenn hier das Blei aktiv wäre, so müßte die Platte einer außerordentlich schnellen Zerstörung anheimfallen, indem sich durch Lokalströme Bleisulfat bildet. Befindet sich aber das Blei in dem passiven Zustand, so muß vor Eintrit dieser Selbstentladung ein Bleiteilchen in den aktiven Zustand zurückfallen. Dieses Bleiteilchen wird aber sofort Anode eines Lokalstromes, der bei der guten Leitfähigkeit natürlich sehr groß ist und wahrscheinlich die von uns festgestellt passivierende Stromdichte von 200 Amp./cm^2 übersteigt. Durch diese Stromdichte wird aber das Bleiteilchen selbst wieder passiv, ehe es in den aktiven Zustand vollständig zurückfällt. Ist durch irgendeinen Zufall die Lokalstromdichte kleiner, so wird das Teilchen aktiv und wird mit der entsprechenden Menge Bleisuperoxyd in Sulfat übergehen. Die Konkurrenz dieser beiden Vorgänge erklärt zwanglos die relative Beständigkeit der positiven Platte. Weiterhin folgt aber daraus, daß jeder aktivierende Einfluß, z. B. Anwesenheit von Chlor-Ionen, nur in Spuren die Platte rasch zerstören lassen, da in diesem Fall für die Aufrechterhaltung des passiven Zustandes ganz andere Bedingungen gelten, als sie in der reinen Schwefelsäure vorhanden sind. In dieses Kapitel gehört die schnelle Formierung mit Hilfe von Perchlorat; auch hier tritt, wenn das Perchlorat nicht ausgewaschen wird, eine rasche Zerstörung der Platte ein. Wir beabsichtigen, die hier vorliegenden Erscheinungen unter dem oben entwickelten Gesichtspunkt noch näher zu studieren.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des anodischen Verhaltens von Blei in Akkumulatorensäure nach der Methode der Messung von Strom-Zeitkurven bei konstantem Potential, hat folgende Resultate ergeben:

1. Die aus den Messungen abgeleitete Stromdichte-Spannungskurve hat vollständig denselben Charakter wie die in anderen Fällen — Eisen, Nickel und Chrom — aufgestellten Stromdichte-Spannungskurven. Entsprechend der schweren Löslichkeit des die primäre Deckschicht bildenden Bleisulfats,

---

[8] F. Dolezalek, Zur Theorie des Bleiakkumulators, W. Knapp, Halle a. S.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

sind die Passivierungszeiten sehr klein; die spezifische Passivierung beträgt 0·15 Sekunden.

2. Zwischen Anfangsstromdichte- und Passivierungszeit besteht die Beziehung $\log t = \log 0{\cdot}75 - 1{\cdot}075 \log \frac{i_0}{F_0}$. Der Exponent n, der in anderen Fällen in der Größenordnung von 2 ist, ist hier gleich 1, was aus der schweren Löslichkeit des die Deckschicht bildenden Bleisulfats erklärt werden kann.

3. Die Strom-Zeitkurven, welche durchwegs mit dem Oszillographen aufgenommen wurden, lassen sich sämtliche nach dem Bedeckungsgesetz auswerten. Bis zu einer wirksamen Spannung von 2 Volt ergibt sich die Gültigkeit der einfachen Gesetze für Bedeckungspassivität, wobei das Potential des unterliegenden Bleis — 0·3 Volt und die Leitfähigkeit in den Poren sich zu ungefähr $36 . 10^{-6}$ der Leitfähigkeit einer gesättigten Bleisulfatlösung ergibt. Die freie Oberfläche beim Übergang vom Flächenbedeckungsgesetz zum Tiefenbedekkungsgesetz ergibt sich aus beiden Gesetzen in Übereinstimmung zu ungefähr $5 . 10^{-4}$. Bis zu 2 Volt ist also die n. Bedekkungspolarisation vorhanden. Oberhalb 2 Volt bleibt die Flächenbedeckungsbeziehung die gleiche. Bei Berechnung der Konstanten der Tiefenbedeckung ergibt sich jedoch eine sprunghafte Änderung und ein vollständig anderer Verlauf der Kurve. Während beim Auftragen von B mit der wirksamen Spannung unterhalb 2 Volt ein deutliches Ansteigen, welches die Abszissenachse beim reversiblen Potential des 2wertigen Bleis schneidet, zu erkennen ist, schneidet die entsprechend aufgetragene Kurve von B die Potentialachse 1·95 Volt höher, also bei einem Potential, welches dem reversiblen Potential des Bleiakkumulators entspricht. Während bis zu diesem Punkt die effektive, maximale Stromdichte linear mit der Spannung ansteigt, bleibt sie von hier ab konstant auf einen Wert von ungefähr 200 Amp./cm^2. Die aus der Konstante B oberhalb 2 Volt erhaltenen Leitfähigkeitswerte sind jene der Akkumulatorensäure selbst. Dieser Tatsachenkomplex kann nur so erklärt werden, daß bei einem wirksamen Potential von etwa 2 Volt ein Potentialsprung am Bleimetall selbst eintritt; dieses hohe Potential entspricht dem Vorgang des 4wertigen Inlösunggehens des Bleis. Die Steigerung der Leitfähigkeit erklärt sich durch sofortige Hydrolyse der in Lösung gehenden 4wertigen Blei-Ionen.

Auch der bei hohem angelegtem Potential rasch vor sich gehende Anstieg der Stromstärke, welcher auf Umwandlung der gesamten Bedeckung im Bleisuperoxyd beruht, war der Berechnung zugängig. Aus dieser Berechnung ergibt sich, daß bei dieser Umwandlung in den Poren der noch aus Bleisulfat bestehenden Bedeckung die Leitfähigkeit einer gesättigten Bleisulfatlösung entspricht.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Messungen bestätigen die Theorie, daß die chemische Passivierung in einer Umwandlung der Metalloberfläche beruht, worauf ein anderer Vorgang, in diesem Fall höherwertiges Inlösunggehen, stattfindet. Für die Theorie der Formierung des Bleiakkumulators beweisen diese Versuche die Richtigkeit der seinerzeit von Elbs vertretenen Meinung, daß die Formierung im Anfang darin besteht, daß das Blei 4wertig in Lösung geht und die 4wertigen Blei-Ionen durch Hydrolyse Bleisuperoxyd ergeben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Müller Wolf Johannes, Konopicky Kamillo

Artikel/Article: Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IX. Über die Passivität des Bleies in Schwefelsäure, zugleich ein Beitrag zur Theorie der Formierung der Bleianode. 548-568