

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu **München.**

Band XXXIV. Jahrgang 1904.



München.

Verlag der K. Akademie.

1905.

In Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Über Passivität der Metalle.

Von W. Muthmann und F. Fraunberger.

(Eingelaufen 2. Juli.)

Einleitung.

Bei einer Reihe von Metallen ist das elektromotorische Verhalten nach den bisherigen Untersuchungen ein sehr einfaches. Bei Mg, Cd, Zn, Hg z. B., sowie bei Ag, Tl, K, Na u. a. ist der Potentialsprung eine Funktion der Zusammensetzung, der Konzentration und Temperatur des Elektrolyten. Nernst¹⁾ hat uns ein Mittel gegeben, diese Verhältnisse rechnerisch zu verfolgen, indem er annahm, dass die Metalle einen bestimmten Lösungsdruck besitzen, d. h. mit einem gewissen Druck Ionen in den Elektrolyten hineinschicken. Der Potentialsprung lässt sich dann berechnen aus jenem Lösungsdruck und dem osmotischen Gegendruck, den die Ionen des Elektrolyten der Lösungstension des Metalles entgegensetzen. In den meisten Lehrbüchern der Elektrochemie sind diese Beziehungen ausführlich klargelegt.

Es gibt nun aber eine Reihe von Metallen, deren Lösungsdruck — um das Nernst'sche Bild zu gebrauchen — durchaus keine konstante Grösse ist. Zu diesen Metallen gehören vor allem Fe und Cr, deren Stellung in der Spannungsreihe keine definierte ist. Ihr elektromotorisches Verhalten hängt nicht nur ab vom Elektrolyten, sondern ist auch eine Funktion vom

¹⁾ Lehrbuch der theoretischen Chemie.

Zustand des Metalles selbst, d. h. die Metalle sind aktivier- bzw. passivierbar. Die elektromotorische Kraft der Kombination: Chrom (Elektrolyt) Normalelektrode kann, ohne dass die Konzentration und Temperatur des Elektrolyten im mindesten sich ändert, unendlich viele Werte annehmen, wie dies aus den klassischen Untersuchungen von Hittorf¹⁾ hervorgeht. Der Zustand, in welchem der Lösungsdruck des Metalles am grössten ist, nennt man seinen aktiven, derjenige, in dem er am kleinsten ist, seinen passiven Zustand.

Es hat nun dieses Verhalten der beiden genannten Metalle in letzter Zeit das Interesse der Elektrochemiker in hohem Masse wachgerufen und man hat nach einer Erklärung gesucht, ohne indessen bis jetzt zu einem völlig befriedigenden Resultate zu gelangen.

Es ist uns nun gelungen einige Metalle aufzufinden, welche die Eigenschaft der Veränderlichkeit des Potentialsprunges in demselben Elektrolyten in noch viel höherem Masse zeigen, als Chrom und Eisen. Es sind dies in erster Linie das Niob, bei dem die Differenz der maximalen Potentialsprünge in aktivem und passivem Zustande beinahe 2,5 Volt beträgt, ferner das Vanadium, das Molybdän, Wolfram und das Ruthenium. Wir haben das elektromotorische Verhalten dieser Metalle eingehend untersucht und die dabei gewonnenen neuen Gesichtspunkte auf Cr, Fe, Ni und Co übertragen. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, eine endgültige Erklärung für die Veränderlichkeit des Potentialsprunges zu finden und die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so konnten wir doch diese merkwürdigen Erscheinungen dem Verständnis näher bringen und übergeben wir deshalb die gewonnenen Resultate der Öffentlichkeit.

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 25, 30, 34.

Historisches.

Die ersten Untersuchungen über die Passivität des Eisens, welche von Kidd, Wetzlar, John Herschel und besonders von Schönbein durchgeführt wurden, sind zu bekannt, als dass wir näher darauf einzugehen brauchten. Dieselben sind übersichtlich von Berzelius¹⁾ zusammengestellt worden. Schon damals hat man eingesehen, dass die Passivierbarkeit des Eisens mit seinem elektromotorischen Verhalten zusammenhängt; Berzelius bemerkt „diese Veränderung verhält sich ganz so, als wäre Eisen ein elektronegatives Metall geworden“ und er konstatierte, dass passives Eisen sich sowohl gegen Kupfer als Silber negativ verhält. Wiedemann bringt in seinem „Lehrbuch der Elektrizität“ eine Diskussion der oben zitierten Arbeiten und fügt zu, dass auch Nickel, Kobalt, Zinn, Aluminium, Kupfer und Wismuth in mehr oder weniger hohem Grade ein dem Eisen ähnliches Verhalten zeigen.

Mit dem elektromotorischen Verhalten des letzteren Metalles haben sich noch beschäftigt Heathcote,²⁾ Finkelsteiner,³⁾ Ruer,⁴⁾ Micheli,⁵⁾ Fredenhagen,⁶⁾ während das Chrom bekanntlich Hittorf zum Gegenstand seiner berühmten und wichtigen Untersuchungen gemacht hat. Das Vanadium schliesslich ist kürzlich von Marino⁷⁾ untersucht worden, auf dessen Ausführungen wir später noch zurückkommen werden. In allerjüngster Zeit sind noch zwei Abhandlungen erschienen von Le Blanc⁸⁾ „Über die Passivität des Nickels“ und eine Abhandlung von Bernoulli⁹⁾ „Passivität des Chroms“. Wir werden auf diese beiden Abhandlungen bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen.

¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 1844, Bd. 2, 699.

²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 37.

8) " " " " Bd. 39.

4) " " " " Bd. 44.

⁵⁾ Arch. de scienc. phys. et nat., Bd. 4, 10.

⁶⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 43.

⁷⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. 39, 2.

⁸⁾ Boltzmann, Festschrift 183—95, 1904.

⁹⁾ Inaugural-Dissertation, München 1903.

Was die Ursache der aktiven und passiven Zustände der genannten Metalle anbetrifft, so hat sich fast jeder der erwähnten Forscher darüber ein anderes Bild gemacht.

Schönbein stellt sich die Sache einfach so vor, dass das Eisen beim Eintauchen in konz. HNO_3 sich mit einer Oxydhaut überzieht, die es vor weiterem Angriff beim Eintauchen in verdünntere Säure schützt. Dieser Anschauung schloss sich in neuerer Zeit Micheli¹⁾ an, der die Anwesenheit einer Oxydhaut aus dem optischen Verhalten des passiven Eisens ableitete, auch Ruer²⁾ hält diese Erklärung für die richtige; ebenso kommt Heathcote³⁾ zu dem Schluss, dass, wenn die Änderung der Zustände in der Bildung einer neuen Phase besteht, diese Phase fest sein muss. Eine solche Oxydschicht müsste allerdings merkwürdige Eigenschaften haben; sie müsste ein vollkommener Leiter der Elektrizität sein und das Metall müsste ein mit der Dicke der Oxydhaut abnehmendes Potential haben, weil ja, wie Hittorf erkannt hat, zwischen dem aktiven und passiven Zustand eines Metalles unendlich viel Zwischenstufen liegen. Diese Erwägungen machen diese Erklärung kompliziert und daher unwahrscheinlich. Hittorf spricht daher von einem Zwangszustand der Moleküle; unsere Einsicht in das Wesen der Erscheinung wird durch diesen Notbehelf allerdings wenig geändert. Hittorf suchte die Anschauung Schönbeins dadurch zu widerlegen, dass er ein Chromstück durch Glühen an der Luft mit einer Oxydhaut überzog und dann konstatierte, dass die Anwesenheit der letzteren die Passivität nicht bedingt; diesem Versuch ist wenig Beweiskraft beizulegen, weil ein in wässriger Lösung erzeugter Oxydüberzug ganz andere Eigenschaften haben kann, als ein durch trockene Oxydation entstandener. Fredenhagen endlich hat versucht, das Problem der Passivität auf das der Gasbeladung an angreifbaren Elektroden zurückzuführen. Wir werden auf alle diese Erklärungs-

¹⁾ Arch. des scienc. phys. et nat. (4) 10, 1900.

²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 44, 1903.

³⁾ " " " " Bd. 37, 1901.

versuche später zurückkommen, wenn wir unsere experimentellen Resultate besprochen haben.

Untersuchungsmethoden und Metallmaterial.

Die Metalle, die uns in unregelmässigen Stücken zur Verfügung standen, haben wir stets mit Platin armiert, teils durch direkte Umwicklung mit Draht, teils durch Einklemmen in eine für diese Zwecke konstruierte Platinpinzette. — Die Messungen wurden wie üblich gegen die Normal-Elektrode (Hg; Kalomel $\frac{1}{1}$ n KCl) ausgeführt mit dem Potentialsprung von $-0,56$ Volt. Bei allen im Laufe der Abhandlung angeführten Potentialsprüngen bezieht sich das Vorzeichen auf die positive oder negative Ladung der Lösung. Die Temperatur wurde möglichst konstant auf 20° gehalten. Das Messen gegen die Normalelektrode hat den grossen Vorteil, dass die erhaltenen Zahlen durch einfache Addition den Potentialsprung des betreffenden Metalls geben und dass die Messungen jederzeit leicht kontrolliert werden können. Wir geben also der Normalelektrode unbedingt den Vorzug vor der Kombination mit $\text{Pt} - \text{H}_2\text{CrO}_4$ bzw. $\text{Ag} - \text{AgNO}_3$, die von anderen Forschern, wie von Marino, verwendet wurden. Als Elektrolyt diente uns $\frac{1}{1}$ n KCl Lösung; wir haben dieselbe gewählt, weil eine Messung der Potentiale gegen die normalen Salzlösungen bei Cr, Mo, Wo, Nb, Vd ausgeschlossen ist. Die Wahl des Chlorkaliums bietet ausserdem den Vorteil, dass die Fehler, die durch die Berührungspotentiale verschiedener Elektrolyten mit dem Chlorkalium der Normalelektrode hervorgerufen worden wären, verschwinden. Da nach der Formel von Nernst

$$\pi = \frac{RT}{n_e} \log \frac{P}{p}$$

der Potentialsprung eines Metalles durch das Verhältnis des Lösungsdruckes des Metalles zu dem osmotischen Gegendruck seiner Ionen bestimmt ist, so erhält man bestimmte vergleichbare Werte nur, wenn die Ionen des Metalls als Kationen im Elektrolyten in bestimmter Menge vorhanden sind. In unserem

trotzdem gut reproduzierbar und wechseln bei den meisten Metallen nicht oder wenig wie bei Pt, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mg, Mn, Ur etc. Gross werden die Schwankungen erst bei den Metallen, die sich leichter als Fe, Ni, Co aktivieren und passivieren lassen. Diese Schwankungen sind auch vollkommen gesetzmässige. Zum Studium der aktiven und passiven Erscheinungen bei den Metallen sind die anomalen Potentialdifferenzen vollkommen genügend. Ausserdem haben wir bei Metallen, die ein Messen der natürlichen Potentiale ermöglichen, wie Fe, Ni, Co etc. stets auch diese bestimmt. In diesen Fällen sind dann die Messungen in Normallösungen ihrer Sulfate gemacht worden.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft erfolgte nach der Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente uns das Lippmann'sche Kapillarelektrometer. Zur Kompensation standen vier Helmholtz-Elemente mit je ungefähr 1 Volt zur Verfügung, sowie ein fünftes Element, dessen Spannung durch einen 1000 HP Widerstand in Intervallen von Hunderteln Volt benutzt werden konnte. Diese fünf Elemente wurden vor jedem Versuch mit einem Normal-Clark-Element verglichen.

Über die von uns verwendeten Metalle möchten wir kurz folgendes mitteilen. Das reine Eisen war durch Reduktion von reinem Fe_2O_3 mit Aluminium dargestellt worden und enthielt nur Spuren von Silicium, dagegen kein Aluminium und keinen Kohlenstoff. Das Nickel und Kobalt verdankten wir der Liebenswürdigkeit der „Vereinigte deutsche Nickelwerke, Schwerte, Westphalen.“ Beide Proben waren von grosser Reinheit. Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan wurden uns von Dr. Goldschmidt in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, die drei letzten Metalle enthielten etwa 98–99%. Das Chrom, das aus grösseren Stücken herausgespalten wurde, war fast vollständig rein. Das Uran ebenfalls sehr rein, war von Herrn E. Tornow durch Reduktion von Uranfluorid mit metallischem Magnesium dargestellt und von diesem uns zur Verfügung gestellt worden; das untersuchte Stück besass ein spezifisches Gewicht von über 18 und erwies sich ebenfalls für

unsere Untersuchungen als genügend rein. Das untersuchte Niobium, Vanadium und Tantal ist von den Herren Weiss und Aichel im hiesigen Laboratorium durch Reduktion der Pentoxyde mit Hilfe von Mischmetall hergestellt worden. Das untersuchte Ruthenium bestand aus einem geschmolzenen, kompakten Stück und stammt aus der kaiserlichen Münze in Petersburg.

Wir haben zunächst die von Hittorf angestellten Untersuchungen über das Chrom nochmals durchgeführt. Wir glauben dieselben in einigen Punkten erweitern zu können. Namentlich erschien es uns notwendig Klarheit zu erhalten über den wahren Potentialsprung des Chroms gegen einen bestimmten Elektrolyten, als welchen wir aus den oben angeführten Gründen normale Chlorkaliumlösung anwandten. Als den wahren Potentialsprung eines Metalles möchten wir denjenigen bezeichnen, welchen die von jedem Fremdkörper, also auch von jedem Gase befreite Oberfläche des Metalles, bei der Messung ergibt. Ein Stück blankes Zink ergibt bei gleicher Temperatur gegen normal Chlorkaliumlösung unter allen Umständen denselben Potentialsprung. Bei Chrom indessen schwankt dieser Potentialsprung nach unseren Messungen zwischen $+0,35$ und $-1,47$ Volt und man kann sagen, dass innerhalb dieser Grenzen reines Chrom sich auf jedes beliebige Potential einstellen kann. Es entsteht nun die Frage, welcher von den unendlich vielen Potentialsprüngen als der wahre Potentialsprung des Chroms zu bezeichnen ist.

Jener höchste oben angeführte Wert von $+0,35$ Volt ist durchaus nicht derjenige, welchen das Chrom beim Liegen an der Luft annimmt. Hittorf hat schon gezeigt, dass man das Chrom nicht nur passivieren, sondern auch aktivieren kann und er hat konstatiert, dass der Potentialsprung eines möglichst aktiv gemachten Stückes Chrom von selbst wieder auf einen mittleren zurückgeht. Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung hat Hittorf nicht gefunden. Er glaubte vielmehr, dass dieses Verhalten des Chroms ein von anderen Metallen abweichendes sei und auf noch unbekannte Ursachen zurück-

zuföhren ist. Wir möchten zunächst hervorheben, dass dieses Verhalten des Chroms durchaus keine Ausnahme bildet, sondern dass alle Metalle, die sich passivieren lassen, auch aktivierbar sind und dass bei allen diesen Metallen die Einstellung auf einen mittleren Zustand sowohl von der Passivität als auch der Aktivität aus erfolgt. Wir haben also bei der Aktivierbarkeit mit einer Erscheinung zu rechnen, die ebenso wichtig ist, wie die Passivierbarkeit der Metalle.

Der Potentialsprung eines passivierbaren Metalles kann gesteigert werden, einmal durch chemische Agentien, dann aber auch durch mechanische Reinigung der Oberfläche, also durch Abschmiegeln oder durch Abfeilen, ganz allgemein durch Erneuerung der Oberfläche. Ferner haben unsere Versuche gelehrt, dass der Potentialsprung um so höher ist, je intensiver die Reinigung der Oberfläche erfolgt und je kürzer die Zeit ist, die zwischen der Messung und dem Reinigen der Oberfläche verfliesst. Daraus ergibt sich nun ohne weiteres, dass die höchsten, überhaupt beobachteten Potentialsprünge dem wahren Potentialsprung am nächsten kommen. Jene sogenannten Mittelwerte, auf die sich unsere Metalle sowohl vom passiven als auch vom aktiven Zustand aus einstellen, entsprechen in Wirklichkeit schon einem Zustand der Passivität, der, wie aus unseren Beobachtungen hervorgeht, durch die Luft hervorgerufen wird. Man kann in Wirklichkeit nur von einem Zustand der Aktivität sprechen und dieser entspricht dem höchsten Potentialsprung. Dieser höchste und wahre Potentialsprung ist aber der Messung sehr schwer zugänglich, weil nach unseren Erfahrungen die Luft als äusserst energisches Passivierungsmittel wirkt.

Wir sind nicht sicher, ob wir mit unseren höchsten Werten die wahren Potentialsprünge der untersuchten Metalle erreicht haben und halten es für durchaus nicht ausgeschlossen, dass spätere Untersuchungen im einen oder anderen Falle zu noch höheren Werten führen werden. So lange uns die Mittel fehlen, die wahren Potentiale dieser Metalle einwurfsfrei festzustellen, muss man sich mit den höchsten Werten be-

gnügen, als denjenigen, welche den richtigen am nächsten kommen.

Das Verhalten des Chroms.

Das Chrom ist von Hittorf so eingehend studiert worden, dass etwas wesentlich Neues über das Verhalten dieses Metalles nicht zu sagen ist. Wenn wir trotzdem unsere Messungen im Nachfolgenden anführen, so geschieht dies deshalb, um Vergleichswerte für die Zahlen der übrigen von uns untersuchten Metalle zu haben. Wir benutzten Chromstücke von im allgemeinen parallelepipedischer Form, die aus grösseren Stücken nach den Hexaederflächen herausgespalten wurden. Drei von solch frischen Spaltungsstücken zeigten, gegen normal Kaliumchloridlösung gemessen, Potentialsprünge von $-0,24$, $-0,43$, $-0,36$ Volt.

Diese Differenzen an frischen Stücken, die schon Hittorf bemerkt hat, rühren wahrscheinlich von der Oberflächenbeschaffenheit her. Die Spaltbarkeit des Chroms ist eine ziemlich unvollkommene und lassen sich gute, hexaedrische Spaltungsstücke daher kaum erhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auf verschiedenen Formen der Kristalle die Potentialsprünge verschieden sind, wie dies schon von Bäckström¹⁾ bei dem ebenfalls regulär kristallisierenden Magneteisen vermutet wurde. Der Beweis hiefür dürfte allerdings sehr schwer zu erbringen sein, weil ja eine Kristallfläche beim Lösungsprozess sich sofort mit einer Unzahl von Ätzfiguren überzieht, deren Flächen den verschiedenartigsten Richtungen im Kristall entsprechen. Wir haben diesen Gedanken bis jetzt noch nicht weiter verfolgt.

Es schien uns wünschenswert zunächst experimentell festzustellen, dass die Aktivierung bezw. Passivierung auf der Metalloberfläche nur lokal erfolgt. Dass Chromstücke aus einer Schmelze verschiedene Potentiale zeigen, hat schon Hittorf bemerkt; ein von uns untersuchtes Stück von etwa 0,5 cm

¹⁾ Översigt af k. Vetenskaps, Akademiens Förhandlingar, Bd. 45, 1888.

Dicke und 2,5 cm Länge, das in der Mitte mit Platin armiert war, zeigte am einen Ende $a = -0,25$, am anderen Ende $b = -0,31$, also eine Differenz von 0,06 Volt. Bemerkt muss werden, dass das Ende b mit dem niederen Potentialsprung matt, also etwas angeätzt war. Nun wurde das Stück in Zitronensäure als Kathode aktiviert und wiederum gemessen. Sodann liess man das Stück nach sorgfältigem Abspülen und Abtrocknen 14 Stunden an der Luft liegen und bestimmte neuerdings die Potentialsprünge. Die Resultate finden sich in untenstehender Tabelle.

Tabelle Nr. 1.

Ausgangspotential	Nach dem Aktivieren in Zitronensäure	Nach 14 Stunden Liegen an der Luft
$a = -0,25$	$a = -0,11$	$a = -0,16$
$b = -0,31$	$b = -0,21$	$b = -0,30$

Es geht daraus hervor, dass durch ganz einheitliche chemische Behandlung die Differenz im elektromotorischen Verhalten beider Enden sich nicht ausgleicht, sondern im Gegenteil noch grösser wurde. Schon aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Aktivierung bzw. Passivierung eine rein lokale ist. Man kann dieses noch dadurch beweisen, dass man ein Chromstück mit Wachs überzieht, eine kleine Stelle blosslegt und nun energisch aktiviert oder passiviert, sodass der Potentialsprung sich um mehrere Zehntel Volt verändert. Verschliesst man nun diese Stelle und legt eine andere derselben Fläche bloss, so zeigt diese wieder das ursprüngliche Potential.

Wir haben dann sowohl aktives als auch passives Chrom mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und stellen die Resultate der Übersichtlichkeit halber hier unten in einer Tabelle zusammen. Die Messungen erfolgten derart, dass das Chrom nach dem Herausnehmen aus dem betreffenden Lösungsmittel schnell abgespült und dann sofort gegen normale Chloralkaliumlösung gemessen wurden.

Chrom.

Tabelle Nr. 2.

Potentialsprünge an frischen Spaltungsstücken = — 0,24;
— 0,43; — 0,36 Volt.

1. Aktivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,08	Salzsäure 20%	2 Min.	+ 0,04
— 0,31	Ammoniak 10%	24 Stund.	— 0,17
— 0,87	Kalilauge 25%	16 Stund.	— 0,19
— 1,0	Kathode in Kalilauge 0,5 A	5 Min.	— 0,15
— 1,17	" Salmiaklösung 0,25 A	5 Min.	+ 0,13
— 0,21	" Schwefelsäure 0,5 A	10 Min.	+ 0,03
— 0,72	" stark gekühlter Kalilauge 0,5 A	2 Min.	+ 0,35
—	Abgeschmirgelt	—	+ 0,15

2. Passivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
— 0,23 Volt	Eisenchloridlösung 18%	10 Min.	— 0,92 Volt
— 0,31 "	Wasserstoffsuperoxyd	24 Stund.	— 0,86 "
— 0,16 "	Rhodanwasserstoffsäure	2 Stund.	— 0,30 "
— 0,01 "	Anode in Kaliumfluorid	1 Min.	— 1,24 "
— 0,35 "	" Cyankalium	10 Min.	— 1,19 "
— 1,19 "	" "	15 Min.	— 1,22 "
— 0,84 "	Konz. Chromsäure	15 Stund.	— 1,29 "
— 0,39 "	Anode in Chromsäure	5 Min.	— 1,20 "
— 1,29 "	Konz. Chromsäure	5 Stund.	— 1,47 "

Von den in der Tabelle aufgeführten Potentialsprüngen interessiert besonders der höchste von + 0,35 Volt, welcher dem wahren Potentialsprung des Chroms gegen normal Chlor-kaliumlösung am nächsten kommen dürfte. Derselbe wurde in folgender Weise erhalten: Konzentrierte Kalilauge wurde in einem Bechergläschen mit flüssiger Luft soweit abgekühlt, bis

eine zähe teigige Masse entstanden war, dann wurde das Chromstück und ein Platinblech hineingesteckt, hierauf etwa eine Minute lang in der Richtung vom Platin zum Chrom der Strom einer Akkumulatorenzelle hindurchgeschickt. Das Stück wurde sodann herausgenommen, das Ätzkali schnell mit kaltem Wasser vollständig abgespült. Nach dem Einbringen in die Kaliumchloridlösung umgab sich das Chromstück mit einer Eisschicht, nach deren Wegschmelzen das obige Potential abgelesen wurde. Dieses hohe Potential konnte nur deshalb zur Messung kommen, weil die Temperatur, bei welcher gearbeitet wurde, eine möglichst niedrige war; wir haben oft die Bemerkung gemacht, dass diese Temperaturen konservierend auf das Potential eines Metalles wirken, ganz gleichgültig, ob sich dasselbe in aktivem oder passivem Zustand befindet. Wir haben uns deshalb manchmal der flüssigen Luft bedient, wenn es sich darum handelte, ein Metallstück längere Zeit in demselben Zustande zu erhalten. Dieselbe eignet sich zu diesem Zweck auch deshalb recht gut, weil sie, wie aus zahlreichen Beobachtungen hervorgeht, selbst keinen Einfluss auf das elektromotorische Verhalten der Metalle ausübt.

In der Einleitung wurde erwähnt, dass man durch mechanische Reinigung der Oberfläche die Metalle sehr häufig aktivieren kann. Dies trifft auch beim Chrom zu, wie folgender Versuch beweist.

Ein Metallstäbchen, das an einem Ende passiviert war und einen Potentialsprung von $-0,72$ Volt zeigte, wurde auf einer schnell rotierenden Schmirgelscheibe abgerieben und sodann der Potentialsprung wiederum bestimmt. Derselbe war bedeutend in die Höhe gegangen und bei einer Reihe von Versuchen erreichten wir als höchsten Wert $+0,15$ Volt. Dass auf diese Weise keine höheren Werte erreicht wurden, liegt einfach daran, dass die Luft auf das Metall ausserordentlich passivierend wirkt. Der in abgekühlter Kalilauge erhaltene höchste Wert von $+0,35$ Volt schnellst sofort nach dem Verschwinden der Eisschicht rapide zurück und erreichte schon nach 15 Sekunden ein Potential von $+0,10$ Volt, zweifellos

infolge des im Elektrolyten aufgelösten Luftsauerstoffes. Im übrigen ergeben sich aus unserer Tabelle Schlussfolgerungen, die mit denen Hittorfs übereinstimmen. Sie lassen sich kurz dahin zusammenfassen: Oxydationsmittel passivieren — Reduktionsmittel aktivieren, woraus sich ohne weiteres ergibt, dass das Metall bei der Elektrolyse kathodisch aktiviert, anodisch passiviert wird. Der Wert für den passivsten Zustand betrug — 1,47 Volt, sodass also aktives und passives Chrom in normaler Chlorkaliumlösung eine Kette mit einer elektromotorischen Kraft von 1,82 Volt liefern würde. Bestätigen konnten wir die Beobachtungen Hittorfs, dass beim Aktivieren des Chroms ein um so schwächerer Strom genügt, je höher der Gehalt der Lösung an Säure und ihre Temperatur ist (die Temperatur ist nebenbei bemerkt, von geringem Einfluss). Wir wollen hier kurz die betreffenden Zahlen anfügen. Chrom wurde 7 Minuten lang bei einem Strom von 0,5 Ampère als Kathode aktiviert, nachdem es jedesmal mit Chromsäure auf einen Potentialsprung von — 0,67 Volt passiviert wurde.

Normal-Schwefelsäure ergab — 0,10 Volt

3 × „ „ „ — 0,01 „
 96% „ „ + 0,25 „

Wir fügen diese Zahlen deshalb hier an, weil Molybdän und Wolfram die entgegengesetzten Verhältnisse zeigen.

Molybdän und Wolfram.

Diese beiden Metalle stehen in Bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten dem Chrom sehr nahe. Wir finden, wie bei diesem, ausserordentlich grosse Schwankungen in den Potentialsprüngen. Die von uns beobachteten Grenzwerte waren:

Bei Molybdän:

+ 0,46 Volt }
 — 0,94 „ } Differenz 1,40 Volt.

Bei Wolfram:

+ 0,34 Volt }
 — 1,16 „ } Differenz 1,50 Volt.

Es wurden von jedem Metall zwei längliche Stücke verwendet, die an den dicken Enden mit einem Platindraht armiert wurden. Die beiden Stücke zeigten im frischen Zustand folgende Potentialsprünge:

$$\text{Mo}_I = -0,54 \text{ Volt}$$

$$\text{Mo}_{II} = -0,26 \text{ „}$$

$$\text{Wo}_I = -0,63 \text{ „}$$

$$\text{Wo}_{II} = -0,25 \text{ „}$$

Die Metalle zeigten fein kristallinische Struktur und konnten Spaltungsstücke deshalb nicht hergestellt werden. An den Enden, an denen die Messungen vorgenommen wurden, haben wir die Stücke mit einer Karborundscheibe öfters anpoliert.

Das Passivieren mit oxydierenden Mitteln gelingt sehr leicht und es wirken hier, wie bei Chrom, Chromsäure, Eisenchlorid, Salpetersäure sehr energisch. Die beiden oben angeführten höchsten Werte der Passivität von $-0,94$ für Molybdän und $-1,16$ für Wolfram, haben wir erhalten, indem wir die Metalle 14 Stunden lang der Einwirkung einer konzentrierten Chromsäurelösung aussetzten. Man muss, um die höchsten Werte zu erhalten, die Metalle ziemlich lange mit dem passivierenden Mittel in Berührung lassen, da das Potential des betreffenden Metalles stetig und zwar zuerst schneller, dann langsamer abnimmt bzw. steigt, um schliesslich beim äussersten Wert stehen zu bleiben. Dies ist sowohl beim Aktivieren als auch beim Passivieren zu beobachten. Dieser äusserste Wert ist verschieden für die verschiedenen Reagentien und es lässt sich der folgende, sehr wichtige Satz aufstellen:

„Die Metalle mit veränderlicher elektromotorischer Kraft stellen sich bei genügend langer Einwirkung in jedem Medium auf einen bestimmten, vom Medium abhängigen Potentialsprung ein und zwar ist dieser Potentialsprung derselbe, ganz gleichgiltig ob die Einstellung von der aktiven oder passiven Seite aus erfolgt.“

Auch das Eisenchlorid wirkt energisch passivierend auf Molybdän und Wolfram ein. Wir haben die Wirkung dieses

Oxydationsmittels etwas näher studiert um zu zeigen, wie weit der erreichte Potentialsprung eine Funktion der Zeit ist.

Ähnliche Versuche haben wir mit Kalilauge gemacht, welche stark aktivierend auf Molybdän und Wolfram einwirkt und haben die Resultate in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle Nr. 3.

1. Molybdän.

Aktivierung in Kalilauge (1 : 3)		Passivierung in Eisenchlorid- lösung (1 : 5)	
Ausgangspotential $-0,45$		Ausgangspotential $+0,21$	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
$\frac{1}{2}$ Minuten	$-0,03$	$\frac{1}{2}$ Minuten	$-0,34$
1 "	$+0,03$	1 "	$-0,54$
2 "	$+0,16$	2 "	$-0,57$
3 "	$+0,19$	3 "	$-0,65$
4 "	$+0,19$	4 "	$-0,67$
5 "	$+0,20$	5 "	$-0,68$
6 "	$+0,22$	1,5 Stunden	$-0,71$
8 "	$+0,21$	2 "	$-0,75$
10 "	$+0,21$	3 "	$-0,75$

Tabelle Nr. 4.

2. Wolfram.

Aktivierung in Kalilauge (1 : 3)		Passivierung in Eisenchlorid- lösung (1 : 5)	
Ausgangspotential $-0,43$		Ausgangspotential $+0,19$	
Zeit	Potentialsprung	Zeit	Potentialsprung
$\frac{1}{2}$ Minuten	$+0,09$	$\frac{1}{2}$ Minuten	$-0,19$
1 "	$+0,17$	1 "	$-0,79$
2 "	$+0,21$	2 "	$-0,79$
3 "	$+0,22$	3 "	$-0,97$
4 "	$+0,22$	4 "	$-0,99$
5 "	$+0,22$	5 "	$-0,99$
8 "	$+0,23$	10 "	$-1,00$
9 "	$+0,23$	30 "	$-1,01$
		60 "	$-1,03$

Untenstehend geben wir dann weitere vier Tabellen, in welchen die verschiedenen Werte angegeben sind, welche beim Aktivieren bzw. Passivieren in den verschiedenen Reagentien

erhalten wurden. Wie man sieht, wirkt Kalilauge besonders energisch aktivierend auf beide Metalle und zwar hauptsächlich deshalb, weil Kalilauge die Oberfläche reinigt dadurch, dass die Metalle sich zu Molybdaten bzw. Wolframat in der alkalischen Flüssigkeit auflösen. Die Menge, die in Lösung geht, ist allerdings sehr gering und auch an der Oberfläche der Metalle ist mit dem Auge eine Veränderung nicht zu bemerken. Wir stellen uns die Sache so vor, dass der Sauerstoff, welcher die Passivität des Metalles bedingt, zur Säure- bzw. Salzbildung zunächst verbraucht wird.

Tabelle Nr. 5 a.

Molybdän.

1. Aktivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,41	Konz. Kalilauge	4 Stund.	+ 0,44
— 0,67	Kathode in Salmiaklösung	5 Min.	+ 0,35
— 0,57	Ammoniaklösung	24 Stund.	+ 0,03
— 0,83	Kathode in stark gekühlter Kalilauge	2 Min.	+ 0,46
— 0,61	Alkalischer Formaldehydlösung	5 Min.	— 0,03
—	Abgeschmirgelt	—	+ 0,03

Tabelle Nr. 5 b.

Molybdän.

2. Passivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,06	Salpetersäure 40%	2 Min.	— 0,66
— 0,32	Anode in Cyankalium	5 "	— 0,74
— 0,44	" " Rhodankali	5 "	— 0,73
+ 0,44	Konzentrierter Chromsäure	14 Stund.	— 0,94
— 0,03	Rhodanwasserstoffsäure	2 "	— 0,53
— 0,22	Salzsäure 20%	14 "	— 0,57
— 0,30	Schwefelsäure 16%	14 "	— 0,54
+ 0,20	Ammonpersulfatlösung	2 1/2 "	— 0,73
— 0,01	Eisenchloridlösung 16%	30 Min.	— 0,76

Tabelle Nr. 6a.

Wolfram.

1. Aktivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,49	Konzentrierter Kalilauge	4 Stund.	+ 0,30
— 0,73	Kathode in konzentr. Kalilauge	5 Min.	+ 0,01
— 0,56	„ „ Salmiaklösung	5 „	+ 0,04
— 0,28	„ „ gekühlter Kalilauge	2 „	+ 0,34
— 0,11	Alkalischer Formaldehydlösung	5 „	+ 0,08
—	Abgeschmirgelt	—	— 0,01

Tabelle Nr. 6b.

Wolfram.

2. Passivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,13	Salpetersäure 40%	2 Min.	— 0,93
— 0,25	Anode in Cyankalium	5 „	— 0,96
+ 0,01	„ „ Rhodankalium	5 „	— 0,91
+ 0,15	Konzentrierter Chromsäure	14 Stund.	— 1,16
— 0,04	Rhodanwasserstoffsäure	2 „	— 0,45
+ 0,30	Salzsäure 20%	14 „	— 0,68
+ 0,25	Schwefelsäure 16%	14 „	— 0,64
+ 0,04	Ammonpersulfatlösung	2 „	— 0,92
— 0,51	Eisenchloridlösung 16%	30 Min.	— 1,08

Zu obigen Tabellen wäre noch zu bemerken, dass der Grenzwert, der sich beim Aktivieren z. B. mit Kalilauge ergibt, immer derselbe ist, ganz gleichgiltig, ob man das Metall einfach in die Flüssigkeit eintaucht, oder ob man dasselbe mit einer fremden elektromotorischen Kraft kathodisch in derselben Flüssigkeit aktiviert. Nur verläuft in letzterem Falle der Aktivierungsprozess sehr viel schneller als in ersterem, offenbar

deshalb, weil die auf der Metalloberfläche sich entladenden Wasserstoffionen sofort mit dem die Passivität bedingenden Sauerstoff in Reaktion treten. Als auffallend muss es bezeichnet werden, dass Molybdän und Wolfram durch Salzsäure und durch verdünnte Schwefelsäure passiviert werden, während dieselben Reagentien auf das Chrom ziemlich energisch aktivierend wirken. Eine Erklärung für diese Erscheinung ist nicht leicht zu finden.

Man kann annehmen, dass der in den Säuren aufgelöste Sauerstoff energischer passivierend wirkt, als der Luftsauerstoff; in diesem Falle wären also nicht die Säuren selbst die wirkenden Agentien. Möglicherweise spielen indessen auch Verunreinigungen eine Rolle, ganz rein erhält man die Metalle ja nie und sind bei unseren, sehr schwer schmelzbaren Metallen kleine Mengen von Siliciden und vielleicht auch Nitriden niemals ganz auszuschliessen.

Wir haben nun untersucht, wie sich Molybdän und Wolfram beim kathodischen Aktivieren in einigen Säuren von verschiedener Konzentration verhalten und haben konstatieren können, dass auch hier das Verhalten ein vom Chrom vollständig abweichendes ist, wie das aus den unten folgenden vier Tabellen hervorgeht.

Tabelle Nr. 7.

Wolfram.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert: — 0,71.

$\frac{1}{10} n H_2 SO_4$ Stromstärke 0,25 A.		$\frac{1}{1} n H_2 SO_4$ Stromstärke 0,25 A.		$3 \cdot n H_2 SO_4$ Stromstärke 0,25 A.	
Zeit	Potential	Zeit	Potential	Zeit	Potential
1 Min.	— 0,08	1 Min.	— 0,07	1 Min.	— 0,12
2 "	— 0,07	2 "	— 0,07	2 "	— 0,07
3 "	— 0,06	3 "	— 0,07	3 "	— 0,051
4 "	— 0,06	4 "	— 0,07	4 "	— 0,07
5 "	— 0,05	5 "	— 0,07	5 "	— 0,07
10 "	— 0,04	—	—	10 "	— 0,07

Tabelle Nr. 8.

2 × n Zitronen- säure		1/1 n Zitronen- säure		2 × n Zitronen- säure		1/10 n Zitronen- säure	
Stromstärke 0,1 A.		0,06 Ampère		0,06 Ampère		0,06 Ampère	
Zeit	Potential	Zeit	Potential	Zeit	Potential	Zeit	Potential
1 Min.	— 0,21	1 Min.	— 0,17	1 Min.	— 0,2	1 Min.	— 0,12
2 "	— 0,15	2 "	— 0,10	2 "	— 0,18	2 "	— 0,07
3 "	— 0,14	3 "	— 0,08	3 "	— 0,18	3 "	— 0,06
4 "	— 0,13	4 "	— 0,07	4 "	— 0,17	4 "	— 0,06
5 "	— 0,11	5 "	— 0,08	5 "	— 0,13	5 "	— 0,03
6 "	— 0,11	—	—	6 "	— 0,13	6 "	— 0,01
10 "	— 0,12	—	—	—	—	10 "	— 0,017

Tabelle Nr. 9.

3 × n Schwefelsäure 0,06 Ampère		1/1 n H ₂ SO ₄ 0,06 Ampère		1/10 n H ₂ SO ₄ 0,06 Ampère	
Zeit	Potentialspr.	Zeit	Potentialspr.	Zeit	Potentialspr.
1 Min.	— 0,15	1 Min.	— 0,11	1 Min.	— 0,11
2 "	— 0,12	2 "	— 0,08	2 "	— 0,08
3 "	— 0,10	3 "	— 0,07	3 "	— 0,07
4 "	— 0,09	4 "	— 0,06	4 "	— 0,06
5 "	— 0,08	5 "	— 0,07	5 "	— 0,04
6 "	— 0,07	6 "	— 0,07	6 "	— 0,04
10 "	— 0,07	—	—	8 "	— 0,05

Tabelle Nr. 10.

Molybdän.

Vor jedem Versuch in Eisenchlorid passiviert: — 0,69.

ca. 1/800 n H ₂ SO ₄ Stromstärke 0,1 A.		16 % H ₂ SO ₄ 0,25 Ampère		96 % H ₂ SO ₄ 0,25 Ampère	
Zeit	Potential	Zeit	Potential	Zeit	Potential
1 Min.	— 0,22	1 Min.	— 0,36	1 Min.	— 0,30
2 "	— 0,19	2 "	— 0,31	2 "	— 0,30
3 "	— 0,19	3 "	— 0,26	3 "	— 0,30
4 "	— 0,19	4 "	— 0,25	5 "	— 0,27
5 "	— 0,19	5 "	— 0,23	10 "	— 0,30
6 "	— 0,18	6 "	— 0,23	—	—
10 "	— 0,17	10 "	— 0,23	—	—

Beim Chrom erfolgt, wie oben angegeben, die Aktivierung um so energischer, je grösser die Konzentration der Säure ist. Bei Molybdän und Wolfram ist die Konzentration der Säure kaum von Einfluss. Die Erklärung dürfte nun in dem verschiedenen Verhalten dieser Metalle bei Berührung mit Säuren liegen. Das Chrom wird dabei aktiv, es wird also die durch die kathodische Polarisierung erreichte Aktivität vergrössert, oder doch wenigstens nicht verringert. Bei Molybdän und Wolfram ist es umgekehrt. Die durch die kathodische Polarisierung erreichte Aktivität wird verringert oder doch kompensiert durch den passivierenden Einfluss der Säure.

Uran.

Nachdem sich herausgestellt, dass Molybdän und Wolfram in Bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten dem Chrom sehr nahe stehen, schien es uns interessant auch das Uran in dieser Richtung zu untersuchen. Es stand uns, wie schon in der Einleitung bemerkt, ein schönes, grosses, sehr reines Stück zur Verfügung. Dasselbe zeigt auf frischer Fläche gegen normale Chlorkaliumlösung einen Potentialsprung von $+ 0,19$ Volt. Wir haben alle üblichen Mittel angewendet, um das uns zur Verfügung stehende Stück zu aktivieren, jedoch ohne jeden Erfolg. Das Potential blieb vollkommen unverändert auf derselben Höhe. Es gehört demnach das Uran zu den Elementen, deren Potentialsprung unveränderlich ist, ähnlich wie das Zink. Hittorfs Vermutung, dass das Uran besonders interessante, dem Chrom und Eisen analoge Erscheinungen zeigen würde, hat sich durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt.

Vanadin und Niob.

Diese beiden fünfwertigen Metalle, die wir in besonders schönen und reinen Stücken zur Verfügung hatten, zeigen wiederum eine sehr grosse Veränderlichkeit in Bezug auf den Potentialsprung, wie dies aus den untenstehenden vier Tabellen zu ersehen ist.

Tabelle Nr. 11.

Niob.

Potentialsprung zweier frischer Stücke: — 0,13; — 0,44.

1. Aktivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,71	Kalilauge 25%	1 Min.	— 0,08
— 0,68	Ammoniak 10%	3 „	+ 0,05
— 0,96	Konzentrierter Kalilauge	10 Stund.	+ 0,77
— 0,23	Kathode in Kalilauge	3 Min.	+ 0,62
— 0,30	„ „ Salmiaklösung	3 „	+ 0,69
—	Abgeschmirgelt	—	+ 0,42

Tabelle Nr. 12.

2. Passivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,11	Salpetersäure 40%	5 Min.	— 0,96
+ 0,51	Konzentrierter Chromsäure	14 Stund.	— 1,68
+ 0,71	Überchlorsäure	1 „	— 0,34
— 0,01	Kaliumpermanganat	1 „	— 1,19
+ 0,34	Ceriummonnitrat	5 „	— 1,12
— 0,31	Rhodianwasserstoffsäure	10 Min.	— 0,77
— 0,46	Anode in Cyankalium	2 „	— 1,09
+ 0,21	„ „ Chromsäure	8 „	— 1,42
— 0,12	Schwefelsäure 16%	10 „	— 0,49
+ 0,09	Anode in Salzsäure	2 „	— 1,66

Maximale Werte $\left. \begin{array}{l} + 0,77 \\ - 1,68 \end{array} \right\} 2,45 \text{ Volt.}$

Tabelle Nr. 13.

Vanadin.¹⁾

Potentialsprung des frischen Stückes: — 0,41 Volt.

1. Aktivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,41	Konzentrierter Kalilauge	18 Stund.	+ 0,34
— 0,56	Kathode in Salmiaklösung	2 Min.	+ 0,15
— 0,43	" " Zitronensäure	2 "	— 0,01
— 0,88	" " Kalilauge	10 "	+ 0,43
+ 0,43	" " "	10 "	+ 0,46

Tabelle Nr. 14.

2. Passivierung.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
+ 0,15	Konzentrierter Salpetersäure	2 Sek.	— 0,56
+ 0,10	Salpetersäure 60%	3 Min.	— 0,76
— 0,44	Chromsäure 20%	30 "	— 0,81
— 0,31	Schwefelsäure 16%	10 "	— 0,48
+ 0,20	Konzentrierter Chromsäure	9 Stund.	— 0,92
+ 0,19	Anode in Chromsäure	10 Min.	— 0,88
+ 0,33	" " Rhodankali	5 "	— 0,54
+ 0,32	" " Cyankali	5 "	— 0,62
+ 0,01	" " Salzsäure	1 "	— 0,66

Maximale Werte $\left. \begin{array}{l} + 0,46 \\ - 0,92 \end{array} \right\} 1,38 \text{ Volt.}$

¹⁾ In einer jüngst erschienenen Abhandlung hat Marino (Zeitschrift für anorg. Chemie, Bd. 39, 2) einige Potentialwerte für das Vanadin angegeben und die Behauptung aufgestellt, dass Vanadin nicht zu den passivierbaren Metallen gehöre. Die Differenz zwischen unseren Resultaten und den von Marino erhaltenen erklärt sich daraus, dass die von Marino untersuchten Stücke nicht aus Vanadin, sondern aus einem Karbid desselben bestanden. Metallisches Vanadin hat ganz andere Eigenschaften als Marino angibt, ist ausserordentlich hart, sehr schwer zu zerkleinern,

Zu obigen Tabellen möchten wir bemerken, dass beide Metalle durch chemische Agentien nur sehr schwierig angegriffen werden und eine polierte Oberfläche selbst nach öfterer Behandlung mit oxydierenden Agentien sich vollkommen glänzend erhält, nur bei Niob war nach längerer Behandlung ein eigenartig bläulicher Anflug wahrzunehmen. Dieser Überzug, der offenbar von einer Oxydhaut herrührt, beeinflusst das elektromotorische Verhalten des Metalles nicht im mindesten. Es verschwand der Anflug auch nicht beim kathodischen Aktivieren in Kalilauge. Das Niob ist deshalb besonders interessant, weil die Differenz zwischen aktivsten und passivsten Wert grösser ist, als bei irgend einem anderen der untersuchten Metalle. Wenn man zwei Stücke Niob, das eine aktiviert, das andere passiviert, mit den beiden Elektroden einer mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Zelle verbindet und die beiden Niobstücke in Chlorkaliumlösung eintaucht, so tritt an dem mit dem aktiven Metallstück verbundenen Platinblech momentan lebhaft Wasserstoffentwicklung ein, die allerdings nach sehr kurzer Zeit aufhört.

Eine Kette $\text{Nb} | \text{H}_2\text{CrO}_4 | \text{KOH} | \text{Nb}$ zeigt im Moment des Stromschlusses eine Spannung von 2,4 Volt, die infolge der Polarisierung ebenfalls sehr rasch zurückgeht. Entsprechend der von Nernst für Platinelektroden entwickelten Vorstellung kann man sich auch hier denken, dass das Metall im Oxydationsmittel sich mit Sauerstoff belädt und zwar unter einem für das betreffende Oxydationsmittel charakteristischen Druck. Erwähnenswert ist, dass beim Niob das Potential über das von Platin in Chromsäure beobachtete von $-1,4$ Volt beträchtlich hinausgeht.

während die von Marino verwendeten Stücke fast 9% Kohlenstoff enthielten, leicht zerbröckelten und eine makrokristallinische Struktur zeigten. Es besteht deshalb für uns keine Veranlassung auf die Arbeit einzugehen, doch möchten wir darauf hinweisen, dass Marino seine Potentialwerte immer durch direkte Messung gegen die betreffenden Agentien erhalten hat und daher ein Verfahren verwendete, welches, wie wir später ausführlich zeigen werden, zur Beurteilung der Passivierbarkeit der Metalle wenig geeignet ist.

Tantal.

Ein Stückchen von metallischem Tantal, das durch Reduktion von Tantalsäure mit Mischmetall erhalten wurde, eignete sich nicht zum Studium des elektromotorischen Verhaltens, da es vollkommen von Schlacke des zusammengesetzten Ceritoxides durchsetzt war. Das Metallstückchen zeigt auf frischem Bruch gegen normale Kaliumchloridlösung einen Potentialsprung von etwa $-0,5$ Volt.

Ruthenium.

Dieses Metall schliesst sich in Bezug auf das elektromotorische Verhalten an die vorher behandelten Metalle an. Es lässt sich sowohl aktivieren als auch passivieren, wenn auch die maximalen Potentialsprünge weit unter den Werten bleiben, die bei den oben beschriebenen fünf Metallen beobachtet wurden. In nachfolgender Tabelle geben wir unsere beobachteten Werte; wie man sieht, beträgt die Differenz zwischen dem aktivsten und passivsten Zustande $0,86$ Volt. Ruthenium behält den einmal angenommenen Zustand ziemlich lange bei, es erfolgt auch das Einstellen auf den Mittelwert ziemlich langsam.

Tabelle Nr. 15.**1. Aktivierung.**Luftpotential $-0,663$ Volt.

Potential- sprung vor dem Versuch	Art der Behandlung	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
$-0,96$	Kathode in Schwefelsäure	10 Min.	$-0,72$
$-0,97$	„ „ Zitronensäure	10 „	$-0,53$
$-0,96$	„ „	20 „	$-0,85$
$-0,72$	„ „ Kalilauge	10 „	$-0,44$

Bd. 8.

welche sorgfältig gereinigte Oberflächen im ersten Moment zeigen, bei der Einwirkung der Luft geradezu rapid zurückgehen.

Wir haben in dieser Hinsicht besonders das Nickel eingehenden Untersuchungen unterworfen und möchten zunächst die Versuche beschreiben, die wir mit diesem Metalle ausgeführt haben, weil dieselben am besten geeignet sind, ein Licht auf diese komplizierten Verhältnisse zu werfen. Ein Stab von sehr reinem Nickel zeigte zunächst einen Potentialsprung von $-0,26$ gegen NiSO_4 von $-0,30$ gegen Chlorkaliumlösung. Wir haben nun versucht diesen Stab mechanisch zu reinigen in der Weise, dass der bei der Messung in den Elektrolyten eintauchende Teil seiner Oberfläche vor der Messung auf einer schnell rotierenden Schmirgelscheibe sorgfältig abgeschliffen wurde. Es stellte sich heraus, dass nach jedesmaligem Abschleifen das Potential bedeutend in die Höhe gegangen war, allerdings konnte ein konstanter Wert nach dieser Methode nicht erhalten werden. Unsere Messungen ergaben Zahlen, die zwischen $-0,2$ und einer höchsten Grenze schwankten, welche bei $+0,21$ für Nickelsulfat und $+0,51$ für Kaliumchlorid liegt. Bei wiederholten Versuchen bemerkten wir sehr bald, dass der Wert um so niedriger ausfiel, je längere Zeit verging zwischen dem Abreiben der Oberfläche und der Messung. Wir haben deshalb diese Zeit möglichst abgekürzt, in der Weise, dass die Drehbank direkt neben dem Messapparat aufgestellt und der Nickelstab nach dem Abschleifen mit möglichster Beschleunigung in den Elektrolyten hineingebracht wurde. Auf diese Weise erhielten wir die oben angegebenen höchsten Werte. Lässt man den frisch abgeschmirgelten Nickelstab auch nur eine halbe Minute in der Luft verweilen, so ist sein Potential sehr bedeutend gesunken und zwar im allgemeinen um etwa $0,3$ Volt. Die Tatsache, welche wir beim Chrom und Niob festgestellt haben, gilt also auch für das Nickel:

Die Luft ist ein ausserordentlich energisch und rapide wirkendes Passivierungsmittel.

Eine Beobachtung, die wir bei unseren Versuchen häufig machten und noch nicht vollständig aufgeklärt ist, möchten

wir an dieser Stelle ebenfalls erwähnen. Die Geschwindigkeit, mit der die Luft passivierend wirkt, ist ausserordentlich verschieden und hängt von Umständen ab, die wir noch nicht völlig feststellen konnten. Soviel können wir indessen sagen, dass das Nickel in reiner, trockener Luft, bei hohem Barometerstand viel länger aktiv bleibt, als in feuchter Luft bei tiefem Barometerstand. Wir haben an klaren, kalten Wintertagen etwa eine Minute nach dem Abschleifen noch häufig ein Potential von über 0,2 Volt gegen Normal-Chlorkaliumlösung gemessen, während an Gewittertagen eine Aktivierung durch Abschleifen scheinbar überhaupt nicht möglich war und zwar aus dem Grunde, weil man das abgeschliffene Stück nicht schnell genug in den Elektrolyten hineinbringen kann. Wir sind zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, die Aufklärung darüber geben sollen, inwiefern die Geschwindigkeit der Passivierung durch den Luftsauerstoff mit dem Zustande der Luft zusammenhängt.

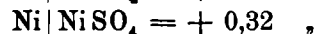
Was wir oben vom Nickel gesagt haben, gilt unitatis mutandis auch für die beiden anderen Metalle der Gruppe. Ein sehr reines, nach der Methode von Goldschmidt dargestelltes Eisen zeigte eine überaus grosse Luftempfindlichkeit. Die Potentialwerte, die wir mit diesem Material erhielten, waren dieselben, welche an einem Stahlstab beobachtet wurden. Der Kohlenstoff des Eisens beeinflusst also nicht die Potentialwerte wohl aber die Beständigkeit derselben, was übrigens auch schon von früheren Beobachtern festgestellt wurde.¹⁾ Ein blanker Stahlstab zeigt nach längerem Liegen an der Luft ein Potential von + 0,01 Volt. Durch Abschleifen konnten wir dieses Potential auf + 0,25 Volt in die Höhe bringen. Diese Messungen erfolgten gegen normale Ferrosulfatlösung; da der Stahl seinen Zustand länger beibehält als das Nickel, so sind die Messungen hier leicht auszuführen.

Wir möchten vorschlagen, diejenigen Potentialsprünge, auf welche sich die Metalle beim Liegen an der Luft einstellen, die „Luftpotentiale“ zu nennen und wir werden uns dieses Aus-

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie, Bd. IX, 1903, S. 442.

drucks auch im folgenden bedienen. Diese wichtigen Werte stellen sich übrigens nicht nur in Luft, sondern vielfach in Flüssigkeiten ein, welche Luft gelöst enthalten. Sie sind nicht völlig, doch ziemlich konstante Grössen, die mit der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle und der Beschaffenheit der Luft etwas variieren. Die Schwankungen bei den Luftpotentialen sind natürlich um so grösser, je leichter sich die betreffenden Metalle aktivieren oder passivieren lassen. Wir werden weiter unten darauf bezügliche Zahlenwerte bringen.

Wie bei den schon beschriebenen Metallen, haben wir kein Mittel unversucht gelassen, die höchsten, also die dem wahren Lösungsdruck entsprechenden Potentialsprünge zu erhalten. Die besten Resultate erhielten wir auf folgende Weise: Es wurden Platinspitzen oder Stäbe der betreffenden Metalle in einer Sulfatlösung nach den Vorschriften der Elektroanalyse mit einer Metallschicht überzogen, dann sorgfältig abgespült und in sehr reines Wasser gehängt, in dem sich ausserdem eine Platinelektrode befand. Die Aktivierung geschah nun in der Weise, dass unter Benutzung des Metalles als Kathode und des Platins als Anode ein Strom hindurchgeschickt wurde, derart, dass soeben das Auftreten von Glasbläschen zu beobachten war. Die dazu aufgewendete Spannung betrug 60 Volt, die Stromstärke weniger als 1 Milli Ampère. Nach 30 Minuten langer Elektrolyse wurden dann die Potentialsprünge möglichst schnell gemessen. Die Verwendung reinen Wassers hat den Vorteil, dass man die Metalle nach dem Aktivieren nicht abzuspülen braucht, und dadurch der Zeitraum zwischen Aktivieren und Messen ein sehr kleiner wird. Die durch zahlreiche Versuche auf diese Weise erhaltenen höchsten Werte waren folgende:



Es liegt natürlich der Gedanke nahe, dass bei diesem Potentialwert der Wasserstoff eine Rolle spielt. Dagegen spricht jedoch, dass die Differenz zwischen diesen Werten und den durch mechanische Reinigung erhaltenen höchsten Werten bei beiden Metallen so ziemlich dieselben und nicht sehr gross sind. Würde

hingegen der Wasserstoff bei der Ausbildung dieser hohen Potentiale eine Rolle spielen, so müsste der Potentialsprung von der Natur des Metalles bis zu einem gewissen Grade unabhängig sein, was offenbar nicht der Fall ist. Doch dürfte es kaum möglich sein, durch Wasserstoffbeladung so hohe Potentiale zu erzielen, wie das bei uns der Fall war. Eine platiniierte Platinspitze stellte sich bei gleicher Behandlung maximal auf ein Potential von $-0,32$ Volt ein.

Fällt die Aktivierung in destilliertem Wasser aus, d. h. bringt man die frisch niedergeschlagenen Metalle sofort zur Messung, so bekommt man Zahlen, die nur wenig unter den oben angegebenen liegen. Wir haben unsere zwei Metalle in den Sulfatlösungen mit frischen Metallschichten elektrolytisch überzogen unter Anwendung einer Spannung von 8 Volt und dann sofort gegen neutrale Sulfatlösung gemessen. Die Werte waren folgende

$$\text{Fe}|\text{FeSO}_4 = + 0,34$$

$$\text{Ni}|\text{NiSO}_4 = + 0,29.$$

Diese Werte liegen also den oben angegebenen sehr nahe. Da wir durch zwei ganz unabhängige Methoden zu denselben Zahlen für die wahren Potentialsprünge von Eisen und Nickel gekommen sind, so dürften die bis jetzt angegebenen Zahlen durch unsere Potentiale zu ersetzen sein, mit dem Vorbehalt jedoch, dass jene Zahlen Minima sind und dass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass die wahren Werte um einige hundertel Volt höher liegen.

Das Kobalt verlangt eine besondere Beschreibung, da bei diesem Metall diese Methoden zur Erreichung des höchsten Potentials scheiterten, weil es zu empfindlich gegen die Luft ist und nach der Aktivierung bei Gegenwart von freiem Sauerstoff das wahre Potential fast momentan auf das Luftpotential zurückgeht. Nach dem Aktivieren in reinem Wasser kamen wir auf einen Potentialsprung von $+ 0,07$ und denselben Wert erhielten wir auch, als bei einer Spannung von 8 Volt ein Kobaltstab in einer Kobaltsulfatlösung elektrolytisch überzogen und dann sofort gegen normales Kobaltsulfat gemessen wurde.

Durch Abschleifen eines Kobaltstabes, der zunächst ein Luftpotential von $-0,24$ Volt zeigte, kamen wir nur zu einem Potentialsprung von $-0,01$ Volt, der beim Liegen an der Luft nach wenigen Sekunden wieder auf $-0,2$ Volt zurückgegangen war. Alle Werte von Kobalt sind offenbar viel zu niedrig, sie liegen unter dem von Le Blanc angegebenen von $+0,17$ Volt, während unsere für Eisen und Nickel erhaltenen höchsten Werte weit über denjenigen liegen, die nach der Le Blanc'schen Methode zu erhalten sind. Wir haben um diese scheinbaren Anomalien aufzuklären auch genau nach der Vorschrift von Le Blanc gearbeitet, die bekanntlich darin besteht, dass man eine normale Sulfatlösung bei der Zersetzungsspannung eine Zeit lang elektrolysiert und sodann ohne Unterbrechung des Stromes den Potentialsprung des kathodisch niedergeschlagenen Metalles misst. Bei Eisen und Nickel erhält man auf diese Weise äusserst schwankende Werte, der beim letzten Metall erhaltene höchste Wert betrug $+0,23$ Volt und bei Kobalt erhielten wir $+0,17$, welche letztere Zahl mit dem Le Blanc'schen Wert übereinstimmt. Es ist auffallend, dass die Le Blanc'sche Methode, die bei anderen Metallen so vorzügliche Dienste leistet, in der Eisengruppe versagt. Der Grund dafür liegt in einer passivierenden Wirkung der Schwefelsäure, welche beim Arbeiten nach Le Blanc, immer, wenn auch nur in kleiner Menge entsteht. Wir werden darauf bald zu sprechen kommen. Bis auf weiteres ist für das Kobalt der Le Blanc'sche Wert von $+0,17$ Volt als der richtigste anzunehmen, weil er der bis jetzt erreichte Maximalwert für Kobalt ist.

Dass freie Schwefelsäure den Potentialsprung der Metalle der Eisengruppe herunterdrückt, ist eine Tatsache, die wir uns nicht erklären können; dasselbe findet übrigens auch bei Molybdän, Wolfram, Vanadin und Niob statt, nur Chrom bildet eine Ausnahme. Man kann diese Wirkung der Schwefelsäure leicht in der Weise demonstrieren, dass man nach der Messung des Potentialsprunges von aktivem Nickel dem Elektrolyten einen Tropfen Schwefelsäure zusetzt. Das Potential geht dann momentan um mehrere Zehntel Volt zurück. Die Potentialsprünge

unserer Metalle gegen verdünnte Schwefelsäure tragen den Charakter von Oxydationspotentialen, wie aus folgenden Messungen hervorgeht, denen wir zum Vergleich noch die Werte hinzufügen, welche gegen denselben Elektrolyten für Mangan, Zink und Platin erhalten wurden:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eisen} \quad + 0,03; \text{Nickel} - 0,25; \text{Kobalt} - 0,15 \\ \text{Mangan} + 0,58; \text{Zink} \quad + 0,58; \text{Platin} - 1,6 \end{array} \right\}$$

gegen 16% Schwefelsäure.

Diese Werte gewinnen an Interesse, wenn man sie vergleicht mit anderen Zahlen, die direkt gegen das betreffende Agens gemessen wurden. Wir haben eine Reihe von derartigen Messungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle Nr. 17 a.

Metall	KOH (1 : 3)	H ₂ CrO ₄ 30%	H ₂ SO ₄ 10%	HNO ₃ 34%
Eisen	- 0,2	- 1,45	+ 0,03	- 0,61
Nickel	- 0,13	- 1,27	- 0,25	- 0,50
Kobalt	- 0,25	- 0,73	- 0,15	- 0,50
Mangan	- 0,25	+ 0,29	+ 0,58	+ 0,27
Kupfer	- 0,08	- 0,86	—	—
Aluminium	+ 1,17	- 0,36	—	—
Zink	+ 1,03	+ 0,14	+ 0,51	+ 0,37
Platin	+ 0,04	- 1,49	- 1,6	—

Tabelle Nr. 17 b.

Metalle	Anodisch gegen KCg (4 Volt)	Anodisch gegen KSN (4 Volt)	Anode in HCl
Eisen	- 1,52	- 0,23	- 1,25
Nickel	- 1,66	- 0,68	- 0,60
Kobalt	- 1,56	- 0,46	- 0,62
Mangan	—	+ 0,32	—
Zink	+ 0,03	+ 0,03	—

Diese Messungen wurden hauptsächlich deshalb ausgeführt, weil von Fredenhagen vorgeschlagen worden ist, bei der Beurteilung der Passivierbarkeit direkt gegen die betreffenden Agentien zu messen. Es hat sich aber herausgestellt, dass diese Methode nicht gestattet Schlüsse über den Grad der Passivierbarkeit zu ziehen, ja, dass sie sogar manchmal in rein qualitativer Hinsicht versagt. Wir möchten bei dieser Gelegenheit hervorheben, dass das Charakteristikum des passiven und aktiven Zustandes darin liegt, dass derselbe eine Zeit lang andauert und darüber geben Messungen nach Fredenhagens Vorschlag naturgemäss keinen Aufschluss. Auch Metalle von unveränderlichem Potential, wie das Zink, zeigen selbstverständlich gegen verschiedene Agentien ganz verschiedene Werte, weil die Oxydations- bzw. Reduktionspotentiale hier mit in die Erscheinung treten. Wir haben, wie man sieht, auch das Mangan mit in die Tabelle aufgenommen, das uns in einem sehr reinen Stück zur Verfügung stand. Dasselbe verhält sich im Allgemeinen dem Zink analog, es gehört zu den Metallen von unveränderlichem Potential und sein Potentialsprung gegen normal Manganchlorid beträgt $+0,82$ Volt. In den nachfolgenden Tabellen endlich geben wir eine Reihe von Potentialmessungen, welche nach der Behandlung mit verschiedenen Agentien gegen Normallösungen der betreffenden Metallsulfate erhalten wurden.

Tabelle Nr. 18.

Eisen | Eisensulfat. Luftpotential = $+0,01$.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
$+0,01$	Kathode in Kalilauge	10 Min.	$-0,06$
$-0,06$	Konzentrierter Chromsäure	3 Tage	$-0,03$
$+0,01$	Anode in Rhodankali	5 Min.	$-0,01$
$-0,03$	„ „ Cyankali	5 „	$-0,06$
$+0,01$	Kalilauge 25%	20 „	$-0,06$
$+0,35$	Elektrolytisch überzogenes Fe	5 „	$-0,06$
—	Anode in KOH	30 „	$-0,16$
	„ „ destill. H_2O (60 Volt)		

Tabelle Nr. 19.

Nickel | Nickelsulfat. Luftpotential — 0,26.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,26	Kathode in Kalilauge	4 Min.	— 0,13
— 0,13	Konzentrierter Chromsäure	18 Stund.	— 0,62
— 0,14	Anode in Rhodankali	3 Min.	— 0,20
— 0,20	„ „ Cyankali	3 „	— 0,21
—	Elektrolyt. überzogenes Nickel	30 „	— 1,43
	Anode in dest. Wasser (60 Volt)		

Tabelle Nr. 20.

Kobalt | Kobaltsulfat. Luftpotential — 0,24.

Potential- sprung vor dem Versuch	Behandelt mit	Zeit	Potential- sprung nach dem Versuch
Volt			Volt
— 0,24	Kathode in Kalilauge	4 Min.	— 0,04
— 0,22	Konzentrierter Chromsäure	18 Stund.	— 0,35
— 0,29	Anode in Rhodankali	3 Min.	— 0,17
— 0,30	„ „ Cyankali	3 „	— 0,20
— 0,23	„ „ dest. Wasser (60 Volt)	30 „	— 0,20
— 0,25	„ „ Kalilauge	30 „	— 1,02

elektrolyt.
gefülltes
Kobalt

Zu diesen Tabellen ist wenig zu bemerken. Die anodische Behandlung in Kalilauge hat zur Folge, dass die Metalle sehr niedere Potentiale annehmen. Auf das anodische Verhalten in destilliertem Wasser werden wir weiter unten zurückkommen.

Überblicken wir die oben geschilderten Beobachtungen, so kommen wir zunächst zu dem Schluss, dass eine Passivierung nur dann stattfindet, wenn in irgendwelcher Form Sauerstoff zugegen ist und als besonders wertvolle Erkenntnis betrachten wir die Tatsache, dass auch der zweiatomige Sauerstoff, sowohl in gasförmigem Zustande als auch in gelöster Form passivierend wirkt. Zweifellos muss man demnach den Sauerstoff als die

Ursache der Passivität der Metalle betrachten und es fragt sich nur noch, in welcher Weise dieses Element die besprochenen eigentümlichen Erscheinungen hervorruft. Die älteste Hypothese, welche eine schützende Oxydhaut annimmt, ist ohne weiteres zu verwerfen. Eine solche Oxydhaut müsste, wie schon eingangs bemerkt, höchst merkwürdige Eigenschaften besitzen. Ein Umstand, der die Annahme einer Oxydhaut direkt widerlegt, ist das Verhalten der Metalle gegen Luft. Ein passives Metall stellt sich an der Luft auf einen mittleren Wert, d. h. auf sein Luftpotential ein; man müsste also annehmen, dass jene hypothetische Oxydhaut durch den Luft-sauerstoff teilweise reduziert würde oder auf irgend eine andere Weise ihre Eigenschaften teilweise einbüßen müsste, was doch im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Auch Hittorf hat schon eine Reihe von Gründen angeführt, die gegen die Annahme einer Oxydhaut sprechen.

Fredenhagen hat das Problem der Passivität des Eisens auf dasjenige der Ausbildung von Gasbeladungen an angreifbaren Elektroden zurückzuführen versucht. Er hat eine Eisenspitze in Schwefelsäure, ferner auch in Salpetersäure anodisch polarisiert unter Einschaltung steigender Polarisationsspannungen und gleichzeitiger Messung der Stromstärke zwischen Eisenanode und platinierter Platinkathode sowie der Potential-sprünge der polarisierten Eisenanode gegenüber der Kalomel-elektrode. Er fand dabei sehr interessante Kurvenbilder und konnte feststellen, dass von einem gewissen Potential der Eisenelektrode (von $-0,28$ Volt) ab, die Stromstärke ziemlich plötzlich auf 0 herabsinkt und der noch bestehende Reststrom allein durch Abscheidung von Anionen der Säure erhalten wird. Eisenionen gehen nicht mehr in Lösung, die Elektrode ist unangreifbar geworden durch die anodische Polarisation.

Fredenhagen kommt also zu dem Schluss, dass es sich bei der Passivität um eine Gasbeladung handelt (in der verdünnten Schwefelsäure um eine Sauerstoffbeladung). Er konstatiert auch für das Wesen des passiven Zustandes in Salpetersäure eine Gasbeladung und zwar schloss er auf Beladung mit Stickoxyden

und erklärte sich daraus das verschiedene Verhalten von in Schwefelsäure und in Salpetersäure passiviertem Eisen. Heathcote zeigte, dass in Salpetersäure passiviertes Eisen diesen Zustand längere Zeit behält. Fredenhagen stellte fest, dass eine passive Eisenanode in dem Moment, wo sie aus der Schwefelsäure genommen wird, in den aktiven Zustand übergeht und folgerte hieraus, dass die in Salpetersäure bzw. Schwefelsäure erzielte Passivität wesentlich verschieden ist. — Dieses momentane Aktivwerden der passiven Eisenanode beim Herausnehmen aus der Schwefelsäure rührt aber nach unseren Untersuchungen von der aktivierenden Wirkung der hängenbleibenden Schwefelsäure her, die man nicht schnell genug wegspülen kann. Ein in Salpetersäure passiviertes Eisen verliert seine Passivität ebenso schnell, wenn es einen Moment in verdünnte Schwefelsäure gebracht wird. Die Natur der Passivität ist in beiden Fällen sicher die gleiche, wenn auch der Grad und die Beständigkeit etwas verschieden sein mögen.

Die Vorstellung, welche wir uns über die Rolle machen, die der Sauerstoff bei der Passivierung spielt, kommt derjenigen Fredenhangens sehr nahe; doch möchten wir dieselbe mit Rücksicht auf die passivierenden Eigenschaften der Luft etwas modifizieren. Man kommt einer plausiblen Erklärung wohl am nächsten, wenn man annimmt, dass der Sauerstoff sich in dem passiven Metall direkt auflöst, so dass man also ein passives Metall zu betrachten hätte als eine Auflösung von Sauerstoff in dem betreffenden Metall. Es lässt sich für diese Ansicht sehr vieles anführen. Der Grad der Passivität muss abhängen von der Menge des Sauerstoffes, welcher im Metall gelöst ist und diese wiederum ist eine Funktion des Druckes, unter dem der Sauerstoff in das Metall hineingetrieben wird. Daraus erklärt sich ungezwungen das verschiedenartige Verhalten ein und desselben Metalles gegen verschiedene Oxydationsmittel, die ja nach Nernsts Vorstellung den Sauerstoff unter sehr verschiedenen Drucken auf andere Substanzen übertragen. Der in Metall gelöste Sauerstoff verhindert das Austreten der Metallionen in den Elektrolyten, wirkt also dem Lösungsdruck ent-

gegen. Man kann sich den Sauerstoff in gewöhnlicher Form oder ionisiert im Metall denken und kann schliesslich das Potential des passiven Metalles betrachten als ein Legierungspotential, das bei gewissen Konzentrationen dem Potential des reinen Sauerstoffes sehr nahe kommen muss. Solche Sauerstoff-Metallegierungen sind mit den Superoxyden zu vergleichen, die auch ein sehr niedriges Potential zeigen; die Kette passives Niob | Elektrolyt | aktives Niob zeigt in ihrem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit der Kette Bleisuperoxyd | Elektrolyt | Blei. Wir wollen uns auf nähere Erklärungen nicht einlassen, weil Versuche im Gange sind, die Aufklärung geben sollen. Man könnte zu der Annahme hinneigen, dass der aktive Zustand der Metalle durch eine Wasserstoffbeladung, ganz ähnlich wie der passive Zustand durch den Sauerstoff bedingt wird. Dem widerspricht aber der Umstand, dass die durch Abschmirgeln gereinigten Metalloberflächen Potentiale zeigen, welche nur wenig verschieden sind von den durch kathodische Polarisation erreichten höchsten Werten. Es bilden sich zwar in letzterem Falle Wasserstoffbeladungen auf der Metalloberfläche aus, die aber das Potential weder bedingen noch beeinflussen. Nur der Sauerstoff scheint befähigt zu sein, modifizierend auf das Potential der untersuchten Metalle einzuwirken. Die von Hittorf hervorgehobene Tatsache, dass im passiven Zustande beim Lösungsprozess die Metalle ihre höchste Oxydationsstufe bilden, dürfte auch mit der Aufnahmefähigkeit derselben für den Sauerstoff zusammenhängen. Schliesslich erklärt diese Hypothese auch die Beobachtung, dass die Metalle vom aktiven Zustand aus sich viel schneller auf das Luftpotential oder auf den „mittleren Wert“, wie Hittorf sich ausdrückt, einstellen, als vom passiven Zustand aus. Die Bildung einer Metallsauerstofflegierung erfolgt an der Luft sehr schnell, während der durch ein Oxydationsmittel unter hohem Druck in das Metall hineingepresste Sauerstoff nur langsam wieder abgegeben wird.

Interessante Zahlen erhielten wir dadurch, dass wir unsere Metalle kathodisch und anodisch in destilliertem Wasser bei einer Spannung von 60 Volt behandelten. In untenstehenden

zwei Tabellen sind die Potentialwerte aufgeführt, welche sich nach einer Behandlungsdauer von 30 Minuten ausgebildet hatten.

Tabelle Nr. 21.

Gemessen gegen normal Chlorkalium.

Kathodisch		Anodisch	
Chrom	= + 0,02	Chrom	= - 1,26
Wolfram	= + 0,42	Wolfram	= - 0,97
Molybdän	= + 0,36	Molybdän	= - 0,76
Niob	= + 0,49	Niob	= - 1,01
Vanadin	= + 0,43	Vanadin	= - 0,67

Tabelle Nr. 22.

Gemessen gegen die normalen Sulfatlösungen.

Kathodisch		Anodisch	
Eisen	= + 0,38	Eisen	= - 0,16
Nickel	= + 0,32	Nickel	= - 1,43
Kobalt	= + 0,07	Kobalt	= - 0,20

Wie man sieht, erreicht man durch die kathodische Behandlung in allen Fällen sehr hohe Potentiale; die anodische hat energische Passivierung zufolge, ausgenommen indessen bei Kobalt, dessen Luftpotential auf diese Weise kaum heruntergedrückt werden kann. Der Grund dafür lässt sich darin suchen, dass das Kobalt bei dieser Behandlung als Hydroxyd gelöst wird. Der Sauerstoff, der sich anodisch abscheidet, wird nicht vom Metall gelöst, sondern tritt sofort in Reaktion. Man erhält beim Kobalt durch anodische Behandlung in destilliertem Wasser keine Sauerstoffbeladung. Ganz anders verhält sich das Kobalt merkwürdigerweise gegen Kalilauge. Polarisiert man elektrolytisch überzogenes Kobalt anodisch in Kalilauge mit einer Spannung von etwa 4 Volt, spült sorgfältig ab und misst dann gegen normale Kobaltsulfatlösung, so kann man beim raschen Arbeiten eine Spannung von - 1,02 Volt messen, also ein Potential erhalten, das vom tiefsten Potential des Nickels

nur wenig verschieden ist. Eine sichere Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten des Kobalt gegen Wasser und Kalilauge fehlt uns vorläufig noch. Eisen und Nickel verhalten sich gegen beide Elektrolyten vollständig gleichartig.

Zum Schlusse möchten wir noch in einigen Tabellen die wichtigsten der erhaltenen Resultate übersichtlich zusammenstellen, sowie die von uns gefundenen Resultate in kurzen Worten zusammenfassen.

In Tabelle Nr. 23 und 24 haben wir die Luftpotentiale, sowie die höchsten und tiefsten Potentiale der untersuchten neun Metalle zusammengestellt. Tabelle Nr. 25 endlich enthält Anhaltspunkte über die Geschwindigkeit, mit der einige der beschriebenen Metalle ihr Potential beim Liegen an der Luft verändern.

Tabelle Nr. 23.
Gemessen gegen normale Chlorkaliumlösung.

Metalle	Luft-potential	maxim. aktives Potential	Art der Behandlung	maxim. passives Potential	Art der Behandlung
Chrom	- 0,24 - 0,43 - 0,36	+ 0,35	Kathode in stark gekühlt. Kalilauge	- 1,47	Konzentr. Chromsäure
Molybdän	- 0,54 - 0,26	+ 0,46	Kathode in stark gekühlt. Kalilauge	- 0,94	Konzentr. Chromsäure
Wolfram	- 0,63 - 0,25	+ 0,42	Kathode in reinem Wasser	- 1,16	Konzentr. Chromsäure
Niob	- 0,13 - 0,44	+ 0,77	Konzentr. Kalilauge	- 1,68	Konzentr. Chromsäure
Vanadin	- 0,41	+ 0,46	Kathode in Kalilauge	- 0,92	Anode in Chromsäure
Ruthenium	- 0,66	- 0,35	Kathode in Zitronensäure	- 1,21	Rauchende Salpetersäure

Tabelle Nr. 24.

Gemessen gegen die normalen Sulfatlösungen.

Metalle	Luft-potential	maxim. aktives Potential	Art der Behandlung	maxim. passives Potential	Art der Behandlung
Eisen	+ 0,01	+ 0,38	Kathode in destill. H ₂ O	- 0,16	Anode in destill. Wasser
Nickel	- 0,26	+ 0,32	Kathode in destill. Wasser	- 1,43	Anode in destill. Wasser
Kobalt	- 0,24	+ 0,17	nach Le Blanc	- 1,02	Anode in Kalilauge

Tabelle Nr. 25.

Metalle	Potential	Behandelt mit	Zeit	Potential
	Volt			Volt
Molybdän	- 0,07	Luft	45 Min.	- 0,24
Wolfram	- 1,01	"	2 Tage	- 0,91
Chrom	- 0,86	"	2 "	- 0,39
Ruthenium	- 1,21	"	14 "	- 0,82
Niob	+ 0,05	"	2 "	- 0,07
Niob	+ 0,12	"	14 Std.	- 0,38
Molybdän	+ 0,22	Äther	14 "	- 0,20
Molybdän	- 0,65	"	20 "	- 0,45
Wolfram	+ 0,29	Chloroform	14 "	- 0,19
Chrom	- 1,24	Kupferchloridlösung	5 "	- 1,00
Molybdän	- 0,74	"	5 "	- 0,71
Wolfram	- 0,96	"	5 "	- 0,92
Wolfram	+ 0,34	Flüssiger Luft	4 "	+ 0,2
Wolfram	+ 0,2	Luft	1 "	- 0,15
Chrom (abgeschmirgelt)	+ 0,15	"	2 Min.	- 0,10
Niob	+ 0,42	"	1/2 "	+ 0,05
Nickel	+ 0,21	"	2 "	- 0,25
Nickel (Kathode in H ₂ O)	+ 0,32	"	5 "	+ 0,02
Nickel (frisch gefällt)	+ 0,29	"	2 Std.	- 0,18
Kobalt	+ 0,07	"	2 "	- 0,13
Eisen	+ 0,34	"	2 "	+ 0,01
Kobalt	- 1,02	"	15 Min.	- 0,49
Vanadin	- 0,56	Wasser von 100°	1/2 "	- 0,32
Molybdän	+ 0,28	"	1/2 Std.	- 0,36
Wolfram	- 0,91	Bromkaliumlösung	40 "	- 0,43
Chrom	+ 0,35	Luft	5 Min.	- 0,03

Zusammenfassung der Resultate.

1. Zu den passivierbaren Metallen gehören, ausser den schon bekannten Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom noch die Metalle Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob und Ruthenium. Nicht passivierbar sind Uran und Mangan.

2. Luftsauerstoff wirkt passivierend, wenn auch nicht in dem Grade, wie starke Oxydationsmittel. Alle passivierbaren Metalle nehmen beim Liegen an der Luft Mittelwerte an, die wir Luftpotentiale nennen.

3. Die Passivität ist wahrscheinlich bedingt durch in dem betreffenden Metall aufgelösten Sauerstoff.

4. Die höchsten aktiven Potentialwerte erhält man durch Messen an Metalloberflächen, die durch mechanisches Abschleifen oder durch chemische Mittel von Sauerstoff möglichst befreit worden sind. Diese höchsten Werte liegen also dem wahren Potential des Metalls am nächsten.

5. Eine Wasserstoffbeladung wirkt konservierend auf das aktive Potential, ohne dasselbe zu bedingen oder zu beeinflussen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [1904](#)

Autor(en)/Author(s): Muthmann Wilhelm, Fraunberger Fritz

Artikel/Article: [Über Passivität der Metalle 201-241](#)