DIE ANODISCHE AUFLÖSUNG DER METALLE UND DEREN PASSIVITÄT.

Von O. Sackur.

gelegentlich einer Untersuchung über die Konstitution der Kupfer-Zink-Legierungen¹⁾ habe ich gefunden, dass die Ausfällung von Kupfer und anderen Metallen durch Zink oder dessen Legierungen unter Umständen nur mit kaum merklicher Geschwindigkeit stattfindet, obwohl bei diesem Vorgange die freie Energie des Systems abnimmt. So unterbleibt scheinbar z. B. die Ausfällung des Kupfers aus den Lösungen des Cyanidkomplexes und Rhodanids, des Nickels und Cadmiums aus den Nitraten, des Eisens auch aus dem Sulfat, da man ja bekanntlich Ferrisulfat zur titrimetrischen Analyse quantitativ zu Ferrosulfat durch Zink reduzieren kann, ohne dass eine Ausfällung von metallischem Eisen stattfindet. Aus den Sulfaten und Chloriden von Nickel und Cadmium und auch aus den Nitraten von Blei und Kupfer werden die edleren Metalle dagegen durch Zink momentan gefällt.

Diese Unfähigkeit des Zinks, edlere Metalle aus ihren Lösungen zu verdrängen, ist zweifellos als Passivität anzusprechen; ebenso wie beim Eisen und Chrom wird sie durch die Gegenwart aktivierender Anionen, besonders Halogenen, und freier Säuren aufgehoben. Wie ich in der oben erwähnten Abhandlung gezeigt habe, kann man z. B. durch den Zusatz von Chlornatrium oder freier Säure jeden beliebigen Grad der Ausfällungsgeschwindigkeit und auf diese Weise alle möglichen Zwischenzustände zwischen dem aktiven und passiven Zink herbeiführen. Ganz dasselbe ist von Hittorf²⁾ für Chrom, von Mugdan³⁾ für Eisen und von Le Blanc und Levi⁴⁾ für Nickel bewiesen worden.

Die Passivität des Zinks scheint somit durch zwei Faktoren bedingt zu sein: erstens nämlich durch die Abwesenheit gewisser aktivierender Ionen, zweitens durch die Nähe, in welcher das auszufällende Metall zum Zink in der Spannungsreihe steht, und die hierdurch bedingte Kleinheit der bei der Ausfällung gewonnenen Arbeit. Denn während Nickel und Cadmium aus ihren Nitraten nicht gefällt werden, tritt bei grösserer treibender Kraft, d. h. bei Blei und Kupfer,

sofort die zu erwartende Ausfällung ein. Aus allen diesen Tatsachen geht unzweideutig hervor, dass die Erklärung der Passivität auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen ist, besonders da die bisher entwickelten Passivitätstheorien, nämlich die Oxydtheorie von Faraday und die Wertigkeitstheorien von Finkelstein¹⁾ und Wolf Müller²⁾ auf das Zink nicht anwendbar sind.

Dass die Passivität der Metalle nicht in einer Verminderung ihrer Lösungstension oder ähnlichem, sondern nur in der Kleinheit ihrer Reaktionsgeschwindigkeit besteht, ist zuerst von Le Blanc³⁾ ausgesprochen und auch von Fredenhagen⁴⁾ angedeutet worden. Für diese Anschauung sprechen ausser den oben erwähnten Gründen noch der aktivierende Einfluss der Temperaturerhöhung, die Abhängigkeit des Passivitätsgrades von der Stromdichte bei anodischer Polarisation und vor allem die von sämtlichen Forschern hervorgehobene geringe Reproduzierbarkeit der passiven Erscheinungen⁵⁾. Diese erscheint ohne weiteres einleuchtend, wenn man sich vergegenwärtigt, dass man es stets mit Reaktionsgeschwindigkeiten im heterogenen System Metall-Lösung zu tun hat.

Le Blanc und Levi sehen die Ursache der Passivität in der geringen Geschwindigkeit der Ionenbildung aus dem Metall. Diese Annahme steht jedoch im Widerspruch mit der bisher allgemein anerkannten Anschauung, dass Ionenreaktionen zwar mit endlicher, doch mit sehr grosser Geschwindigkeit verlaufen. Solange daher nicht triftige Gründe, z. B. dafür geltend gemacht werden, warum die Ionenbildungsgeschwindigkeit in so hohem Masse von der Natur der Anionen abhängt — eine Fundamentaltatsache, mit der sich auch die W. Müllersche Theorie nicht abfindet, — muss diese Annahme als Hypothese ad hoc bezeichnet werden. Im folgenden soll daher versucht werden, eine andere Vorstellung über den Reaktionsmechanismus bei der Auflösung von Metallen zu begründen und damit den gesetzmässigen Anschluss der Passivitätserscheinungen an bekannte Tatsachen herzustellen.

1) Dieselbe wird demnächst in den „Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte“ veröffentlicht werden.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 729 (1898); 30, 481 (1900).

3) Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 442 (1903).

4) Boltzmann-Festschrift 1904. 183.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 91 (1901).

2) ib. 48, 577, und Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 588 (1904).

3) Diese Zeitschr. 6, 472, und l. c.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 1 (1903).

5) Vergl. eine Zusammenstellung in meinem Referate in der Chemiker-Zeitung.

Zu diesem Zwecke gehe ich ebenso wie W. Müller von der neueren Theorie der Elektrizitätsleitung in Metallen aus, sowie von der Tatsache, dass eine Passivität nur bei anodischer Auflösung zu beobachten ist. Nach der Drude-Rieckeschen Theorie¹⁾ sind in den Metallen die positiven Elektronen an die Materie gebunden, die negativen dagegen frei beweglich. Daher findet bei Stromdurchgang der Elektrizitäts-transport fast ausschliesslich auf Kosten dieser letzteren statt. In den Elektrolyten dagegen sind beide Arten von Elektronen mit Materie zu Ionen verbunden, und die Stromleitung wird von beiden nach Massgabe ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, die jetzt von derselben Grössenordnung ist, übernommen. Für die Grenzfläche Metall-Lösung fordert die Nernstsche Theorie an der Anode den Uebertritt von im Metall vorgebildeten positiven Ionen in die Lösung; es liegt jedoch ebenso nahe, anzunehmen, dass hier wie im Metall der Elektrizitäts-transport nur auf dem Uebergange der frei beweglichen masselosen negativen Elektronen beruht. Demnach wäre der Anodenvorgang stets primär nur als eine Entladung der Anionen und Fortschaffung der freigewordenen negativen Elektronen im Metall aufzufassen; an der Kathode anderseits findet eine Neutralisation und Ausscheidung der Kationen statt²⁾.

Es entsteht nun die Frage, was mit diesen entladenen Anionen geschieht, und ihre Beantwortung muss alle möglichen Fälle des Anodenvorganges enthalten.

Zunächst nehmen wir an, dass die Anionen im Augenblicke ihrer Entladung mit dem Metall der Elektrode unter Salz-bildung reagieren, dass somit vollständige Depolarisation eintritt. Dies ist der Fall bei allen unedlen Metallen, die sich anodisch quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz auflösen. Die anodische Auflösung von Kupfer in Schwefelsäure wird dann dargestellt durch die Reaktionsgleichungen:

Die Addition von 1, 2 und 3 führt für den Gesamt-vorgang zu der Gleichung:

also zu dem von Nernst thermodynamisch bewiesenen Gesetz, dass die zur Auflösung eines Metalles notwendige Arbeit nur von seiner Natur und Ionenkonzentration, nicht aber von den Anionen abhängig ist. Die neue Anschauung über den Anodenvorgang ist also mit der

Nernstschen Formel durchaus vereinbar, sie überhebt uns ferner der kürzlich von Haber¹⁾ betonten Schwierigkeit, den kleinen Ionenkonzentrationen in Komplexsalzen reale Bedeutung zuzuerkennen. Bei der Auflösung des Metalles findet nicht, wie es die Nernstsche Theorie in ihrer ursprünglichen Form fordert, primäre Bildung der Metallionen statt, sondern der Komplex entsteht unmittelbar aus dem Metall und den entladenen Anionen, wie es auch Haber bei der Aufstellung der ergochemischen Gleichung für diesen Vorgang angenommen hat. Die kleinen Ionenkonzentrationen sind dann lediglich als Rechengrössen aufzufassen, deren reziproke Werte nach der van't Hoff'schen Formel ein Maass für die bei der Komplexbildung gewonnene freie Energie abgeben.

Sind die entladenen Anionen nicht im stande, mit dem Metall der Elektrode unter Salz-bildung zu reagieren, so muss zur Erzwingung eines dauernden Stromdurchganges die zur Entladung der Anionen notwendige freie Energie aufgewendet werden, und die unangreifbare Elektrode (z. B. Pt) zeigt ein edles Potential. Dasselbe ist aber auch der Fall, wenn die Reaktion zwischen Anionen und Metall zwar möglich ist, aber nicht rasch genug vor sich geht, um alle durch den Strom zugeführten Anionen zu depolarisieren. In diesem Falle erscheinen die Metalle passiv. Da das Potential der Elektrode durch den Vorgang bedingt wird, der an ihr eintritt, so kann das Potential eines solchen passiven Metalles alle Werte annehmen, die zwischen seinem aktiven Werte und dem einer unangreifbaren Elektrode liegen, je nachdem, welcher Bruchteil der entladenen Anionen von der Elektrode depolarisiert wird. Besitzt das Metall mehrere Oxydationsstufen, wie z. B. das Chrom, so wird es scheinbar mit seiner höchsten Wertigkeit in Lösung gehen, wenn die primär gebildete niedrigere durch die entladenen Anionen rascher oxydiert wird, als das Metall der Elektrode. Die Gegenwart von Reduktionsmitteln kann, im Falle diese rascher reagieren als das Metall, ganz allgemein das Potential vollständig passiver Metalle erniedrigen und somit aktivierend wirken. (Ferrolösung nach Finkelstein und Mugdan.)

Die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion hängt von der Natur des Metalles und der entladenen Anionen ab. Die Erfahrung lehrt, dass nur eine bestimmte Anzahl von Metallen passiv werden können und nur mit ganz bestimmten Anionen, nämlich vornehmlich solchen, die Sauerstoff entwickeln. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass diese Langsamkeit unter Umständen durch eine schützende Oxydschicht ver-

1) Wied. Ann. 66, 253, 545 (1898), Drudes Ann. 1, 566; 3, 360 (1900); 13, 677 (1904).

2) Die unitarische Auffassung der Elektrizität führt u derselben Deutung des Elektrodenvorganges.

1) Diese Zeitschrift 10, 433; siehe ib. 604, 607, 609, 773.

ursacht wird, doch müsste dieselbe von Fall zu Fall nachgewiesen werden. Dies ist in der Tat zweimal gelungen, nämlich durch Haber und Bruner¹⁾ zur Erklärung der Passivität von Eisen in geschmolzenem Natriumhydroxyd und von Taylor und Inglis²⁾ für Aluminium. Diesen Forschern gelang es nämlich, festzustellen, dass Aluminium in solchen Salzlösungen passiv erscheint, deren Anionen nicht oder nur langsam durch eine Aluminiumoxydhaut hindurchdiffundieren können. Es ist also hier die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion auf eine Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt, wie es für andere Reaktionen schon Nernst und Brunner³⁾ und ich⁴⁾ getan haben. Doch dürfte diese Zurückführung nicht in allen Fällen möglich sein, sondern die Passivität muss dann durch die Langsamkeit der chemischen Reaktion erklärt werden. Auch das Auftreten von Gasbeladungen an passiven Elektroden, wie es von Fredenhagen vermutet wird, ist mit dieser Annahme vereinbar; dieselben sind jedoch nicht als Ursachen, sondern als Folgewirkungen der Passivität aufzufassen.

Die Tatsache, dass bei allen Metallen die Anionen NO_3' , ClO_3' u. s. w. passivierend, dagegen Cl' , Br' aktivierend wirken und die Anionen SO_4'' , CN' , CNS' , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, OH' eine Mittelstellung einnehmen, während die Kationen, mit alleiniger Ausnahme des stets aktivierenden H' , ohne Wirkung sind, legt die Vermutung nahe, dass die anodische Auflösung aller Metalle durch die Geschwindigkeit ein und derselben Zwischenreaktion bestimmt ist. Für diese lässt sich folgende Hypothese begründen:

Zwischen einem z. B. zweiwertigen Metall und jeder wässerigen Lösung stellt sich wahrscheinlich sehr rasch ein Gleichgewichtszustand ein gemäss der Gleichung:

Bei den nicht wasserzersetzenden Metallen, und nur solche können passiv werden, kann sich der entladene Wasserstoff nicht gasförmig entwickeln, weil er nicht Atmosphärendruck, resp. nicht die notwendige Ueberspannung besitzt. Die Metallauflösung unter Ionenbildung kann daher nur bis zur Gleichgewichtskonzentration eintreten, wenn der entladene Wasserstoff (H_2) nicht fortwährend fortgeschafft wird. Geschieht dies durch Reaktion mit den entladenen Anionen, so kann die Metallauflösung stetig fortschreiten. Die Erfahrung an passiven Metallen lehrt nun in Uebereinstimmung mit altbekannten Tatsachen, dass diese Wegfangung des Wasserstoffes rasch vor sich geht durch

entladene Halogenionen; mit dem von den Anionen der Sauerstoffsäuren und Hydroxyl abgespaltenen Sauerstoff, sowie mit Cyan vereinigt sich jedoch der Wasserstoff, wie zu erwarten, unter Umständen nur recht langsam. Eine Vermehrung der Acidität der Lösung muss stets eine Verschiebung des obigen Gleichgewichtes von links nach rechts und daher durch Massenwirkung eine Vergrösserung der Verbrennungsgeschwindigkeit hervorrufen. Wasserstoffionen wirken daher stets aktivierend.

Die Kleinheit der Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes an der Anode kann zwei Ursachen haben, erstens nämlich die geringe Konzentration der aktiven Massen, d. h. des entladenen Wasserstoffes, und zweitens die geringe Kontaktkraft des Elektrodenmetalles. Das erstere ist bei den Edelmetallen (Pt) der Fall, die daher gegen alle Anionen unangreifbar sind, das zweite bei den passiven Metallen. Demnach müsste die Fähigkeit der Metalle, passiv zu werden, im umgekehrten Verhältnis zu ihrer katalytischen Wirksamkeit für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff stehen.

Eine Bestätigung dieser Folgerung in vollem Umfange ist aus den vorliegenden Beobachtungen über die Knallgaskatalyse noch nicht möglich, weil eine systematische Untersuchung für alle Metalle noch aussteht. Aus den Angaben von Bodenstein¹⁾ geht jedoch hervor, dass Kupfer und Silber, die nicht oder nur in geringem Maasse passiv werden können, die Knallgasvereinigung stark katalysieren. Eine weitere wichtige Bestätigung ergibt sich aus den Beobachtungen von v. Name und Gräfenberg²⁾ über die Knallgasdarstellung durch Wechselstrom. Diese Forscher fanden nämlich, dass die Ausbeute an Knallgas bei Benutzung von Eisen- und Nickelelektroden beträchtlich grösser war, als bei Verwendung von Silber und Kupfer. Daraus geht unzweideutig hervor, dass diese Metalle die Wiedervereinigung des gebildeten Knallgases mehr beschleunigen als jene.

Es drängt sich nunmehr die Frage auf, aus welchen Gründen die Reaktionsträgheit der verschiedenen Sauerstoff abgebenden Anionen nicht immer die gleiche ist, sondern NO_3' , ClO_3' stets passivierender sind, d. h. langsamer reagieren als SO_4'' und $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$. Zu ihrer Beantwortung dient vielleicht ein Vergleich mit der Haftintensität, welche in demselben Maasse wie die passivierende Kraft abnimmt. Sieht man nämlich in den Ionen mit Helmholtz und Nernst chemische Verbindungen zwischen den Atomen und den Elektronen, so muss man ihnen auch eine gewisse Dissociation in diese

1) Diese Zeitschrift 10, 697.

2) Proc. Roy. Soc. 18, 301 (1903); Jahrb. f. Elektrochemie 10, 439.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 51, 56 (1904).

4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 27, 205 (1904).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 725 (1903).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 303 (1904).

zuschreiben, deren Betrag in umgekehrtem Verhältnis zur Haftintensität steht. Es ist dann einleuchtend, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der entladenen Anionen mit dem Elektrodenmetall um so grösser ist, je grösser ihre Konzentration schon vor dem Stromdurchgange war, und es ergibt sich der oben festgestellte Zusammenhang zwischen Passivierungsvermögen und Haftintensität. Andererseits ist es aber nicht von der Hand zu weisen, dass gewisse Anionen, bzw. ihre Zerfallprodukte (z. B. Stickoxyde) einen vergiftenden Einfluss auf die katalytische Kraft des Elektrodenmetalles ausüben können. Hierfür scheint die bekannte Tatsache zu sprechen, dass z. B. Eisen, welches in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 passiviert ist, die Passivität in Säure vom spezifischen Gewicht 1,2 behält, in der es sich sonst unter Wasserstoffentwicklung auflöst.

Die Annahme einer intermediären Wasserstoffverbrennung bei der anodischen Auflösung der Metalle bietet bemerkenswerte Vorteile. Einmal nämlich gestattet sie einen Anschluss der rätselhaften Passivitätserscheinungen an bekannte und relativ leicht zu untersuchende Tatsachen wie die Knallgaskatalyse, andererseits erklärt sie die fundamentale Wirkung, die das Wasser bei allen Metalloxydationen spielt. Es soll jedoch ein nahe liegender Einwand nicht verschwiegen werden, der diese Vorzüge illusorisch zu machen scheint, nämlich die Schwierigkeit, mit Hilfe dieser Theorie die Passivität des Eisens in konzentrierter Salpetersäure zu erklären; denn in dieser Säure müsste sich der entladene Wasserstoff auch ohne Depolarisation unter gleichzeitiger Auflösung von Eisen gasförmig entwickeln.

Tatsächlich löst sich jedoch das Eisen auch in verdünnten Säuren infolge seiner, wenn auch geringen, Ueberspannung nur anodisch in Lokalelementen auf. Dies geht z. B. aus der kürzlich von Skrabal¹⁾ mitgeteilten Tatsache hervor, dass sich ganz reines, elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes Eisen nur sehr träge unter Wasserstoffentwicklung am Platin auflöst. Konzentrierte Salpetersäure ist aber ein anderes Lösungsmittel wie Wasser oder verdünnte Lösungen. Daher ist das Gleichgewicht zwischen Eisen und Wasserstoffionen in ihr wahrscheinlich gegen das in diesen verschoben, derart, dass der entladene Wasserstoff nicht mehr die Ueberspannung überwinden kann. Auf diese Weise gelingt es ohne Schwierigkeit, mit Hilfe der oben entwickelten Passivitätstheorie auch das Verhalten des Eisens in Salpetersäure zu erklären.

Zu der Zurückführung der Passivitätser-

scheinungen auf die Knallgaskatalyse bin ich durch meine Untersuchungen über die Angreifbarkeit von Blei und Zinn und ihrer Legierungen durch lufthaltige Säuren¹⁾ geführt worden, und zwar im Anschluss an Bodländer²⁾, der die Auflösung von Gold in lufthaltigem Cyankalium ebenfalls auf intermediäre Wasserstoffverbrennung zurückgeführt hatte. Diese erklärt auch in einfacher Weise die Versuche von Mugdan³⁾ über das Rosten des Eisens. Mugdan fand nämlich, dass das Eisen in solchen Lösungen auch bei Gegenwart von Luft nicht rostet, in denen es ein edles Potential besitzt, also passiv ist. Dies ist z. B. in den Lösungen von Nitraten und Chloraten der Fall. Bei Gegenwart von Halogen-salzen dagegen zeigt es die seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechende elektromotorische Kraft, und gleichzeitig tritt eine rasche Oxydation unter Bildung des rotbraunen Oxydes ein. Mugdan hatte aus diesen Versuchen gefolgert, dass Eisen nicht rostet, wenn es passiv ist; im Sinne der oben entwickelten Theorie muss man jedoch umgekehrt sagen, es ist passiv, wenn es nicht rostet, d. h. sich nicht rasch genug auflösen kann. Die aktivierenden Ionen spielen offenbar die Rolle eines katalytischen Sauerstoffübertragers, indem sich z. B. der atmosphärische Sauerstoff mit dem Chlorion in das Gleichgewicht setzt und das hierdurch entladene Chlor primär mit dem am Eisen entwickelten Wasserstoff verbindet u. s. f. Auf ganz dieselbe Weise sind wohl die Versuche von Taylor und Inglis⁴⁾ über die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums und von Kahlenberg⁵⁾, Roberts und Brown⁶⁾ und anderer über die des Magnesiums zu erklären.

Die Zurückführung der Passivität der Metalle auf ihre katalytische Wirksamkeit gegenüber der Wasserstoffverbrennung steht, soweit ich es beurteilen kann, mit keiner bisher bekannten Tatsache im Widerspruch; sie vermag vielmehr eine grosse Anzahl rätselhafter Erscheinungen aufs einfachste zu erklären und ist daher mindestens als Arbeitshypothese berechtigt. Ob ihr jedoch eine abschliessende Bedeutung zukommt, kann erst durch eine eingehende systematische Untersuchung des Einflusses positiver und negativer Katalysatoren auf die Knallgasvereinigung gezeigt werden, an deren Ausführung ich zur Zeit aus äusseren Gründen verhindert bin.

London, Oktober 1904.

(Eingegangen: 3. Oktober.)

1) ib. 10, 522; Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 22, 205.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 583.

3) Diese Zeitschrift 9, 442 (1903).

4) l. c.

5) Journ. of Amer. Soc. 25, 380 (1903).

6) ib. 25, 801; siehe Jahrb. d. Elektrochemie 10, 115.

1) Diese Zeitschrift 10, 749 (1904).