

Zur Passivität der Metalle.

Von

Wolf Johannes Müller.

Ueber die Ursache des passiven Verhaltens mancher Metalle¹ sind zwei Haupthypothesen aufgestellt worden, die eine (von FARADAY, BEEZ u. a. vertreten) sucht den Grund im Auftreten nicht-metallischer Schichten, seien es Oxyd, Superoxyd- oder Gasschichten, die andere (von SCHÖNBEIN, BERZELIUS, HITTORF) nimmt die Bildung einer besonderen metallischen Oberflächenschicht, einen „Zwangszustand der Moleküle“ zur Erklärung an.

Der Hauptgrund HITTORFS für die zweite Auffassung war der, dass sich beim Chrom keine Spur einer Oxydschicht zeigt und es als Chromsäure unter allen Umständen in Lösung geht, der zweite der, dass speziell beim Eisen kein Oxyd sich auffinden liess, welches unter den Umständen, unter denen Passivität eintritt, beständig wäre.

Es soll nun hier unter Zugrundelegung einer einfachen Anschauung gezeigt werden, dass in jedem Falle, wo ein Metall ein passives Verhalten zeigt, primär eine Aenderung des Metalles selbst eintreten muss, gleichgültig, ob sekundär eine Oxyd-, Gas- oder andere Schicht sich bildet, dass also in allen Fällen von Passivität die SCHÖNBEINsche Auffassung die richtige ist.

Die Anschauung, die hier zu Grunde gelegt wird, ist die, dass ein Metall besteht aus dem Atom oder Molekül, verbunden mit

¹ Die Literatur über Passivität findet sich zum grössten Teil in OSTWALD, Elektrochemie S. 696 ff., und FINKELSTEIN, Passivität des Eisen (Diss. Göttingen 1902) zusammengestellt. Ich beabsichtige an anderer Stelle eine möglichst vollständige Zusammenstellung zu geben, die aber für den vorliegenden Zweck keinen Wert hat.

einer Anzahl positiver und negativer elektrischer Elementarquanten, Elektronen. Geht ein Metall in Lösung, so verliert es dabei so viele negative Elektronen, als seiner Wertigkeit entspricht, und besteht dann als positiv geladenes Ion weiter, das also eine Verbindung des Metallatoms bzw. Moleküls mit positiven Elektronen darstellt, wird das Metallion entladen, d. h. scheidet sich das Metall ab, so verbindet sich das positive Ion mit der entsprechenden Anzahl negativer Elektronen und man erhält wieder das elektrisch neutrale Metall. Diese Vorstellung ist in ganz ähnlicher Form zuerst von NERNST¹ ausgesprochen, auch die Valenzen und Kontravalenzen ABEGGS² finden sich in ihr wieder, wenn auch die Sache bei diesen Autoren etwas anders gefasst ist.

Die Berechtigung dieser Vorstellung liegt darin, dass sowohl die Existenz freier Ionen, wie auch die Existenz freier negativer Elektronen nachgewiesen ist. Dass ein Nachweis freier positiver Elektronen bis jetzt nicht gelungen ist, liegt eben in der ausserordentlich grossen Verwandtschaft der positiven Elektronen zu den Metallen, wenn es möglich wäre, *Cl*, *Br*, *J* u. s. w., die negativ geladene Ionen bilden, zur Aussendung von Anodenstrahlen zu bringen. So würden diese jedenfalls freie positive Elektronen darstellen, die experimentellen Schwierigkeiten lassen aber kaum erwarten, dass dieses Ziel je erreicht wird.

Unter obiger Vorstellung können wir uns jetzt den Vorgang der Elektrolyse einer Salzlösung zwischen löslichen Elektroden (z. B. $ZnSO_4$ zwischen *Zn* Elektroden) folgendermassen darstellen.

An der Anode geht eine gewisse Menge Zink in Ionenform über, d. h. sie nimmt eine bestimmte Menge positive Elektronen mit. Die entsprechende Menge negativer Elektronen wird frei und muss durch die angelegte E. M. K. fortgeschafft werden, mit andern Worten, die Leitung im Metall³ geschieht fast ausschliesslich durch die negative Elektronen (diese Vorstellung ist formal vollständig berechtigt, auch sachlich ist sie sehr wahrscheinlich, da man aus den oben erwähnten Gründen kaum freie positive Elektronen im Metall annehmen kann, auch wenn sie vorhanden wären, würde

¹ NERNST, Hamburger Vortrag 1902.

² ABEGG, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. No. 12. Kristiania Videnskabselskabets Skrifter I, Math. naturw. Klasse, 1902.

³ Die Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung in Metallen ist von RICKER (Wied. Annal. 66, 1898, p. 253, 545) und DRUDE (Drudes Annalen 1, 1900, p. 566, 3, 1900, p. 360) gegeben.

sich das Schema nur so verändern, dass die positiven und negativen Elektronen mit gewissen Geschwindigkeiten an der Leitung teilnehmen). Die positiv geladenen Ionen bewegen sich jetzt von der Anode weg nach der Kathode, die Leitung in der Flüssigkeit vollzieht sich nach den Beweglichkeiten, an der Kathode muss nur eine äquivalente Menge Ionen entladen werden, d. h. sie vereinigen sich mit der Menge negativer Elektronen, welche auf dem andern Wege durch das Metall transportiert wurden.

Haben wir dagegen eine Anode, die nicht in Lösung geht, ist der Vorgang ein anderer. Hier müssen aus dem Metall direkt positive Elektronen austreten, welche dann sekundär entweder Oxydationen bewirken oder die ankommenden Anionen entladen und auf diese Art entweder Sauerstoff oder ev. Halogene entwickeln. An einer Elektrode, welche in Lösung geht, erhalten wir also keine Oxydationswirkung, wenn eine solche vorhanden ist, muss eine Elektrode vorhanden sein, welche nicht in Lösung geht; oder, was für den Effekt gleichwertig ist, eine Elektrode, welche mit höherer Wertigkeit in Lösung geht (z. B. Chrom), weil die höherwertigen Ionen selbst ein Oxydationspotential haben.

Nimmt man als Ursache der Passivität eine nichtmetallische (Oxyd-, Gas- etc.) Schicht an, so würde daraus folgen, dass an einer Elektrode, die in Lösung geht, trotzdem eine Oxydationswirkung stattfinden muss, eine Konsequenz, die theoretisch nicht wahrscheinlich ist und die sich leicht prüfen lässt. Theoretisch lässt sich sagen, dass ein Nebeneinanderinlösunggehen von Ionen und Elektronen bei der geringen Menge der im Metall abdissoziierten Ionen nicht wahrscheinlich ist. Würde es aber doch vor sich gehen, so müsste unter Verwendung der gleichen Lösung bei der gleichen Stromdichte immer das gleiche Verhältnis zwischen Ionen und Elektronen stattfinden, d. h. bei einer ganz bestimmten Stromdichte könnte Oxydation und damit Passivierung eintreten. Das ist aber nicht der Fall, denn beim Eisen kann man bei der gleichen Stromdichte passives oder aktives Metall erhalten. Dass bei einem in Lösung gehenden Metall aber die positiven Elektronen auch bei hohen Stromdichten nicht in Lösung gehen, zeigt der folgende Versuch. Ich habe zu diesem Zweck eine Zinkanode in einer Lösung von Mangansulfat bis zu Stromdichten von 1 Amp. pro cm^2 untersucht und dabei keine Spur von Oxydation, die neben dem Inlösunggehen erfolgt, gefunden. Nimmt man nun Eisen, so findet schon bei einer geringen Stromdichte (o. o 1 Amp. pro cm^2) Pas-

sivierung statt, es steigt Sauerstoff auf und wird gleichzeitig eine Oxydation zu Mangansuperoxyd bewirkt. Da wir nun gesehen haben, dass eine Elektrode, die in Lösung geht, keine Oxydationswirkung hat, kann auch hier primär keine Oxydation zu einer schützenden Schicht stattgefunden haben, sondern es muss sich das Eisen selbst zu einer unangreifbaren Elektrode umgewandelt haben. Es geht aus dieser Auffassung also die Richtigkeit der SCHÖNBEIN'SCHEN Theorie eines metallischen Passivitätszustandes hervor, die nach dem HITTORF'schen Standpunkt weiter dahin präzisiert werden kann, dass es sich immer um Bildung einer höherwertigen Metallstufe handelt.

Die weitere Frage, die jetzt zu behandeln ist, ist also die: Wie haben wir uns die Bildung und das Verhalten einer höherwertigen Metallstufe bei der Anode zu denken und wie verhalten sich die verschiedenen mehrfachwertigen Metalle als Anoden? Wir wollen diese Fragen an den gut studierten Fällen erörtern und dann auf die schwierigeren Passivitätsprobleme anwenden.

Bei einem Metall, das hochwertig ist, können als Anode zwei Fälle, die sich wieder teilen, eintreten. Entweder geht das Metall in Lösung oder nicht.

Im ersten Fall, der am typischsten durch das elektromotorische Verhalten des Chroms, das von HITTORF entdeckt und studiert wurde, repräsentiert ist, geht das Chrom sechswertig in Lösung, das sechswertige Chromion ist aber so nicht beständig, sondern reagiert sofort mit Wasser unter Bildung von Chromsäure und sechs Wasserstoffionen, welche dann den Elektrizitätstransport in der Lösung übernehmen, die Chromsäure bleibt in Lösung. Da aber zum Inlösengehen des Chroms Energie aufgewandt werden muss, steht das passive Chrom in seiner E. M. K. in der Gegend des Platins, es löst sich also nicht in Säuren.

Einen zweiten Typus repräsentiert das Blei. In Schwefelsäure bildet sich bekanntlich auf Blei als Anode Bleisuperoxyd, in konzentrierter Schwefelsäure geht es als Bleidisulfat (ELBS und FISCHER)¹ in Lösung. In der verdünnten Säure ist also das vierwertige Bleion auch nicht beständig, die Hydrolyse geht aber nur bis zur Bildung von Bleisuperoxyd, weil die entsprechende Bleisäure, die sich bilden könnte, zu schwach ist, um in dieser Lösung zu existieren.

Den dritten Typus repräsentieren die Edelmetalle, welche überhaupt nicht in Lösung gehen. Hier können wir uns den Vorgang

¹ Zeitschrift für Elektrochemie 7, p. 343, 1900/01.

so vorstellen, dass die Energie, welche zum Inlösunggehen notwendig ist, so gross ist (oder anders ausgedrückt, die Spannung, welche zum Inlösunggehen als Ion erforderlich ist), dass bei der Entladung eher eine Abspaltung von positiven Elektronen vom Metall als ein Inlösunggehen stattfindet. Diese Elektronen wirken dann in der oben beschriebenen Weise oxydierend.

Ein vierter, denkbarer Fall ist der, dass das hochwertige Metall ein niedrigerwertiges Ion, das aber eine hohe Spannung zur Abscheidung braucht, in Lösung sendet. Dies ist wahrscheinlich der Fall bei der Zerstäubung von Kupferanoden, die von WOHLWILL und später von F. FISCHER¹ beobachtet und von letzterem auf Inlösunggehen von einwertigen *Cu*-Ionen, die dann in zweiwertige und *Cu* zerfallen, zurückgeführt wurde. Nach BODLÄNDER verhält sich tatsächlich Kupfer edler, wenn es einwertig in Lösung geht.

Wir sprechen nun immer dann von Passivität, wenn ein Metall unter verschiedenen Umständen verschiedenwertig in Lösung geht, sei es für sich, sei es als Anode eines galvanischen Stromes. Die Grundbedingung für ein solches verschiedenwertiges Inlösunggehen ist nach dem Gesagten ein verschiedenwertiges Metall, es muss also jetzt untersucht werden, wie eine solche Verschiedenwertigkeit der Metalloberfläche sich äussern kann. Das sicherste Kriterium ist hier wieder die elektromotorische Kraft, die auch HITTORF immer gemessen hat, und zwar ist die elektromotorische Kraft um so höher, je höherwertig das Metall ist. Wird ein solches Metall anodisch polarisiert, so erhält man entweder, wie oben gesagt, ein Inlösunggehen (Chrom) oder aber es gibt positive Elektronen ab, die sekundär oxydierend wirken, es bildet sich eine Gaselektrode aus. (Die optische Untersuchung der Reflexion² hat zu keinen sicheren Resultaten geführt, bei der Schwierigkeit der Messung wäre eine Wiederholung schon wünschenswert, rein makroskopisch erscheint ja die Oberfläche eines passiven Metalls [Eisen, Chrom] immer viel glänzender als dieselbe Oberfläche im aktiven Zustande.)

Es zeigt sich nun ganz allgemein, dass die Passivierung von dem Elektrolyten bzw. von dem Anion abhängig ist, und zwar gibt es passivierende und nichtpassivierende Anionen, die sich bei HITTORF zusammengestellt finden.

¹ WOHLWILL, Zeitschrift für Elektrochemie 9, p. 312, 1903. FISCHER, Zeitschrift für Elektrochemie 9, p. 567, 1903.

² Leider konnte ich das Referat über die einzige diesbezügliche Arbeit nicht auffinden.

Auch das lässt sich nach unserer Anschauung leicht einsehen. Da es sich bei der Passivität meistens um sehr labile Zustände handelt, ist es von vornherein möglich, dass der Anprall bestimmter Anionen an die passive Elektrode einen aktivierenden Einfluss hat, und zwar werden diejenigen Anionen, welche zu stark rein chemisch angreifenden Stoffen entladen werden (*Cl Br*), am ehesten einen aktivierenden Einfluss haben, was für schwach passive Metalle: Eisen, Blei, ja auch gilt.

Die sehr stabile Passivität des Chroms dagegen bleibt auch in Salzsäure bestehen. Da man es hier mit Gleichgewichten zwischen festen Phasen zu tun hat, werden natürlich die einen Zustände immer labil sein. Es muss also bei Untersuchung anderer Metalle 1. darauf geachtet werden, dass der passive Zustand unter Umständen so labil sein kann, dass er sich nur bei einer gewissen anodischen Beladung hält, 2. dass in diesen Fällen von schwacher Passivität die Untersuchung nur bei Anwendung stark passivierender Elektrolyte ein Resultat geben kann. So habe ich gefunden, dass Mangan eine ausserordentlich labile Passivität besitzt, die sich am besten zeigt, wenn Mangan als Anode in phosphorsauren Lösungen benutzt wird, es geht dann dreiwertig als Mangansalz in Lösung. Ich komme in einer Arbeit, die bald folgen soll, auf diese Verhältnisse eingehend zurück.

Im Gegensatz zu der anodischen Passivierung steht die schon früh erkannte kathodische Aktivierung, die auch beim Chrom durch HITTORF ausdrücklich festgesetzt wurde. Nach der Elektronenvorstellung erklärt sich dies leicht folgendermassen: An einer Kathode, an der sich Wasserstoff abscheidet, haben wir immer eine gewisse erhöhte Konzentration der negativen Elektronen. Dadurch wird im Metall ein Zustand begünstigt, bei dem eine möglichst geringe Dissoziation von negativen Elektronen eintritt, das ist also ein niedrigwertiger, der zugleich aktiv ist.

Der Vorgang ist gerade der umgekehrte wie an der Anode, an welcher die entstehende Unterbilanz an negativen Elektronen einen Zustand begünstigt, bei dem eine möglichst weitgehende Abdissoziation von negativen Elektronen möglich ist, d. h. einen hochwertigen passiven. Es ist hier mit Absicht von jeder Spezialisierung der Anschauung über die Art der Verbindung Elektronen—Metall abgesehen. Will man sich eine solche machen, so ist vielleicht der Vergleich mit kristallwasserhaltigen Salzen das gegebene. Bei einer bestimmten Tension haben wir ein bestimmtes

Salz, ändern wir die Tension, z. B. durch Zugabe einer Lösung von niederer Tension, so erhalten wir ein anderes instabiles, das aber beim Wiederherstellen der normalen Tension sich wieder in das stabile zurückverwandelt. Ebenso haben wir bei einer bestimmten (normalen) Elektronentension im Metall das stabile (aktive oder passive); ändern wir diese — und das geschieht ja in der Grenzfläche, wo die grosse Leitfähigkeit des Metalls in die viel kleinere des Elektrolyten übergeht — erhalten wir eine andere Modifikation, die dann, wenn die normalen Verhältnisse wiederhergestellt sind, von selbst in die stabile übergeht.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Versuche von RUER¹ über die Auflösung von Platin durch Wechselstrom, so folgt eine ausserordentlich einfache Auffassung: Das Platin wird durch den negativen Stromstoss aktiviert (niedrig = zweiwertig), beim positiven Stromstoss löst es sich im ersten Moment auf, um dann wieder passiviert (hoch = vierwertig) zu werden, und durch dieses Spiel tritt eine sehr schwache Auflösung ein, die bei Anwendung aktivierender Anionen (*C*) den grössten Wert annimmt. Lagert man aber einen Gleichstrom über den Wechselstrom, so bewirkt dieses ein stärkeres Inlösunggehen des niedrigwertigen Platins und man erhält beträchtliche Auflösungsgrade, weil jetzt die aktivierende Wirkung des negativen und die passivierende des positiven Stromstosses sich nicht mehr aufheben, sondern das aktive Platin während der stärksten Aktivierung gleichzeitig gelöst wird. Zusatz von Oxydationsmitteln wirkt wie die Ueberlagerung schwachen Gleichstroms, denn im Moment der stärksten Aktivierung bildet sich ein Element aktives Pt. H_2SO_4 H_2CrO_4 aqu. pass. Pt, in welchem das aktive Platin in Lösung geht. In genau der gleichen Weise erklären sich die Versuche RUERS mit Blei und Eisen, auch hier ist das Wesentliche die Aktivierung des Metalls durch den negativen Stromstoss.

Diese Interpretation erscheint einfacher als diejenige, welche RUER selbst seinen Versuchen gegeben hat.

Zum Schluss wollen wir jetzt die gewonnenen Anschauungen auf die Passivität des Eisens anwenden, deren Phänomene sich durch sie leicht darstellen lassen.

Die erste Frage ist nun die: welche Wertigkeit haben wir dem passiven Eisen zuzuschreiben? Der Oxydtheorie liegt nach

¹ Zeitschrift für phys. Chem. Bd. 34, 1903 p. 81.

unsern Anschauungen zu Grund, dass das passive Eisen dem dreiwertigen Zustand entspricht, diese Theorie hat schon FINKELSTEIN auch für das Metall selbst aufgestellt.

FINKELSTEIN sucht die hohe E. M. K. des passiven Eisens dadurch zu erklären, dass er sagt, das dreiwertige Eisen muss den Endoxydationspotential dreiwertiger Eisenionen an einer Eisen-elektrode zeigen. Da er dieses Potential aber nicht herstellen konnte, sondern extrapolierte, ist dieser Schluss nicht bündig. Vergleicht man hier wieder mit den Verhältnissen beim Chrom, so sieht man leicht, dass das aktive Eisen dem aktiven Chrom, das passive Eisen dem passiven Chrom in elektromotorischer Beziehung ähnlich ist. Nun geht aber das passive Chrom sechswertig in Lösung, nur einmal hatte HITTORF ein Stück Chrom, das zwei Tage lang dreiwertig in Lösung ging und dabei eine E. M. K. zeigte, welche zwischen der des aktiven und passiven Chroms stand. Bei der grossen Aehnlichkeit von Chrom und Eisen wäre also zu erwarten, dass dreiwertiges Eisen ebenso wie das dreiwertige Chrom mit einer niedrigeren E. M. K., als niederem passiven Eisen zukommt, in Lösung ginge. Es spricht also dieser Vergleich für eine höhere (etwa sechs-) wertige Eisenstufe. Diese verhält sich aber vollkommen edel, d. h. sie gibt ihre positiven Elektronen ab, ohne merklich in Lösung zu gehen. Der einzige Fall, in dem ein merkliches Inlösengehen passiven Eisens zu erwarten ist, ist der, dass man ihm Gelegenheit gibt, sich sofort mit *OH*-Ionen zu Eisensäure umzusetzen, das ist bei stark alkalischer Anodenflüssigkeit der Fall; das Experiment zeigt, dass das Eisen hier tatsächlich in Lösung geht. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass das passive Eisen sechswertiges Metall darstellt.

Die Passivitätsverhältnisse bei direkter Passivierung durch Salpetersäure, über $1 \cdot 3$ spez. Gew., die Pulsationen u. s. w., lassen sich leicht auf die Bildung von Lokalelementen zurückführen. Wird ein Eisenteilchen zufällig Anode, geht es zuerst in Lösung, dabei tritt aber genau wie oben Passivierung (Umwandlung in passives Eisen durch die vielen abfliessenden negativen Elektronen) ein, dieser Vorgang kann sich dann umkehren, und man hat so Pulsationen, die je nach der allgemeinen Disposition mit dem aktiven oder dem passiven Zustand enden, über $1 \cdot 3$ spez. Gew., wo die Salpetersäure sehr stark depolarisiert, meist mit dem passiven, unter $1 \cdot 3$, wo die Depolarisation schwächer ist, mit dem aktiven.

Auch die von OSTWALD¹ und BRAUER² untersuchten Pulsationen des Chroms rechnen sich in dieselbe Reihe der Erscheinungen ein.

Die schützende Wirkung von Bleisuperoxyd und anderer starker Depolarisatoren am Eisen, auch in schwächerer Salpetersäure, erklärt sich so, dass das Eisen Anode wird, als solches passiv, während aber ohne die Schutzfläche irgend eine Eisenstelle dann Kathode und folglich aktiv wird, wird das Bleisuperoxyd Kathode und es ist nirgends ein Grund für Aktivierung vorhanden, weil daran eine vollständige Depolarisation stattfindet.

Fassen wir zum Schluss die gewonnenen Ergebnisse kurz zusammen, so zeigt sich:

1. Mit der Elektronenvorstellung ist die Annahme einer nicht metallischen Schicht als Ursache der Passivität nicht verträglich, es ist also, wenn wir diese Vorstellung annehmen, die SCHÖNBEINSche Ansicht vom Wesen der Passivität die richtige.

2. Es ergibt diese Theorie als notwendige Folge, die einer experimentellen Prüfung zugänglich ist, dass jedes Metall, das mehrfachwertig auftritt, d. h. Ionen von verschiedener Wertigkeit bildet, unter geeigneten Umständen Passivitäts- bzw. Aktivitätsphänomene zeigen muss.

3. Das Verhalten der verschiedenen Typen von Passivität, Chrom, Blei, Eisen ist vollständig im Einklang mit den Folgerungen aus unserer Theorie.

4. Die von RUER bzw. MARGULES gefundene Aktivierung des Platins durch Wechselstrom bestätigt ebenfalls unsere Folgerungen aus der Elektronentheorie.

¹ OSTWALD, Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 35, p. 33, 204, 1900.

² BRAUER, Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 38, p. 441, 1901.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Wolf Johannes

Artikel/Article: [Zur Passivität der Metalle. 190-198](#)