

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VI

Über die Passivierung des Chroms bei niedrigen Stromdichten

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

In der Arbeit des einen von uns mit Erich Noack¹ wurde gezeigt, daß die Passivierung des Chroms ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist, was nur dadurch erklärt werden kann, daß der primäre Vorgang, welcher der chemischen Passivierung vorausgeht, die Bedeckung mit einem Chromsalz oder Chromhydroxyd ist. Aus dem chemischen Verhalten des Chroms wurde geschlossen, daß diese Bedeckung wahrscheinlich aus Chrom-(3)-Hydroxyd besteht, welches durch Oxydation und Hydrolyse des primär gebildeten Chrom-(2)-Ions entsteht.

In unserer Arbeit² „Eine Theorie der Polarisation bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen“ haben wir versucht, eine Strom-Zeitkurve für Chrom nach dem dort gegebenen Gesetz der Oberflächenbedeckung auszuwerten, doch ergaben die Auswertungen eine stark ansteigende Konstante. In der Zwischenzeit haben wir in unserer Arbeit „Die Stromdichte-Zeitkurve im Falle der Bedeckungspassivität“³ gezeigt, daß bei weit fortgeschrittener Bedeckung nicht das Oberflächenbedeckungsgesetz, sondern ein Tiefenwachstumsgesetz von der Form $t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right)$

gelten muß. Betrachtet man die beistehende Figur 1, welche der Arbeit mit Noack entnommen ist, so fällt darin auf, daß die Zeitdauer des horizontalen Verlaufes dieser Kurve außerordentlich verschieden lang ist und daß irgendein Zusammenhang zwischen Anfangsstromstärke und Dauer des horizontalen Stückes nicht zu erkennen ist. Nach unserer heutigen Kenntnis ist dies

¹ W. J. Müller und E. Noack, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 293, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 293.

² W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 711, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 711.

³ W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 861.

nur so zu deuten, daß das Chrom bei den verschiedenen Versuchen in unkontrollierbarer Weise schon anfänglich durch eine Oxydschicht mehr oder minder abgedeckt war; diese ändert selbstverständlich die Konstante C .

Der außerordentlich steile Abfall der Kurve beweist, wie schon in unserer ersten Arbeit auseinandergesetzt wurde, daß die Dicke der sich bildenden Schutzschicht sehr klein ist, wodurch für den ersten Abfall, wie wir in unserer Arbeit ⁴ über Aluminium gezeigt haben, der horizontale Teil der Kurve verschwindet. Bei niederen Stromdichten wächst die Deckschicht nicht mehr in der Fläche, sondern in die Tiefe. Das Eigenpotential des Metalles wird hiedurch nicht geändert. Wir können die Gültigkeit der Bedeckungsgesetze als Kriterium benutzen, ob ein Metall trotz Bedeckung noch aktiv ist oder ob es in den passiven Zustand übergegangen ist.

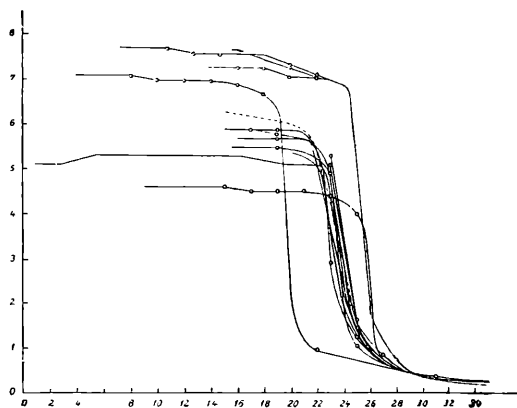


Fig. 1.

Wir haben das in der Arbeit mit über N o a c k das Chrom vorliegende Material ausgewertet und geben im nachstehenden die Resultate dieser Berechnung: In den Tabellen 1—11 sind Abfallkurven von -0.28 Volt bis $+1.0$ Volt angelegter Spannung aufgenommen; die Bedeutung der einzelnen Kolonnen ist aus den Überschriften erkenntlich.

Tabelle 1.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	
	0.00030	0.090	11.1	3.8	} 17
	26	0.076	14.9	10.1	
Differenz	20	0.040	25.0	6.3	
2''	18	0.032	31.3	40.2	
	12	0.014	71.5	12.0	
	11	0.012	83.5	16.5	
	10	0.010	100.0		
— 0.28 Volt		$B = 1.2 \cdot 10^{-7}$			

⁴ W. J. Müller und K. Konopický, Z. physikal. Chem. A, 141, 1929, S. 343.

Tabelle 2.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
— 0·27 Volt	0·0012	1·44	0·69	
	10	1·00	1·00	
	08	0·64	1·56	
	05	0·25	4·00	
	033	0·108	9·3	5·3
Differenz 2''	023	0·053	18·9	9·6
	019	0·036	27·8	8·9
	014	0·020	50·0	22·2
	010	0·010	100·0	50
	010	0·010 (9)	111·1	11·1
	009	0·008	125	14·1

$$B = \frac{2}{17 \cdot 3 \cdot 10^6} = 1 \cdot 15 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 3.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
Differenz 2''	0·0020	4	0·25	
	09	0·81	1·23	
	055	0·30	3·34	
	040	0·16	6·25	2·9
	033	0·11	9·1	2·9
	030	0·09	11·1	2·0
	025	0·0625	16·0	5·0
	021	0·044	22·8	6·8
	020	0·040	25·0	2·2
	019	0·036	27·8	2·8
	018	0·032	31·3	3·5

3·5

— 0·23 Volt

$$B = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 4.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
Differenz 2''	0·0016	2·55	0·39	
	08	0·64	1·56	
	05	0·25	4·0	2·4
	04	0·16	6·25	2·3
	03	0·09	11·1	4·8
	028	0·078	12·8	1·7
	022	0·048	20·8	8·0
	020	0·040	25·0	4·2

3·9

— 0·23 Volt

$$B = 5 \cdot 1 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 5.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
Differenz 2''	0·0010	1·00	1	
	06	0·36	2·78	
	04	0·16	6·25	3·4
	033	0·108	9·25	3·0
	028	0·078	12·8	3·5

3·3

— 0·18 Volt

$$B = 6 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 6.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
	0.00410	16.7	0.06	
	300	9.0	0.11	
	120	1.44	0.69	0.5
Differenz	075	0.56	1.8	1.1
2"	055	0.30	3.3	1.5
	043	0.185	5.4	2.1
	038	0.144	6.8	1.4
	030	0.090	11.1	4.3

— 0.18 Volt

$$B = 12 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 7.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
	0.00006	0.36	2.78	3.3
	4	0.160	6.25	1.9
	35	0.122	8.2	3.7
	29	0.084	11.9	7.0
Differenz	23	0.053	18.9	6.1
2"	20	0.040	25.0	2.8
	19	0.036	27.8	3.5
	18	0.032	31.3	3.2
	17	0.029	34.5	4.0
	16	0.026	38.5	

— 0.16 Volt

$$B = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 8.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
	0.0013	1.69	0.59	
Differenz	07	0.49	2.04	
2"	05	0.25	4.0	2
	035	0.122	8.2	4.2

— 0.12 Volt

$$B = 6 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 9.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
	0.0121	144	0.007	
	078	62	0.016	
	011	1.2	0.83	
	004	0.16	6.25	
	002	0.04	25.0	18.7

0 Volt

$$B = 8 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 10.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
	0.0256	655	0.00015	
	236	555	0.00018	
Differenz	101	102	0.00098	
15"	009	0.81	1.23	
	006	0.36	2.78	
	003	0.09	11.2	9.4

0 Volt

$$B = 15.5 \cdot 10^{-7}.$$

Tabelle 11.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-4}$	$i^{-2} \cdot 10^4$	$D \cdot 10^6$	
1.0 Volt	0.0394	15.50	0.065		} 2.82
	268	7.03	0.142		
	158	2.50	0.4		
	097	0.94	1.06	0.66	
Differenz	067	0.448	2.23	1.17	
0.0555"	045	0.202	4.95	2.72	
	036	0.129	7.75	2.80	
	030	0.090	11.1	3.35	
	027	0.074	13.5	2.4	
$B = \frac{5.55 \cdot 10^{-2}}{2.82 \cdot 10^4} = 1.97 \cdot 10^{-6}.$					

Bei der Beurteilung der Genauigkeit muß beachtet werden, daß die Stromstärken an der Grenze der Meßbarkeit des benutzten Instrumentes lagen und daß infolgedessen Schwankungen in der Konstante bis zu einer Zehnerpotenz ohne weiteres vorkommen können. Für manche Versuche war das Zahlenmaterial ein sehr beschränktes, so daß nur wenige Werte ermittelt werden konnten. Recht gute Werte ergeben sich in den Tabellen 3, 5, 7, 11. Sehr interessant und aufschlußgebend ist die Tatsache, daß auch bei 1 Volt angelegter Spannung das Gesetz sehr gut gilt.

Um einen Überblick zu gewinnen, haben wir in nachstehender Figur sämtliche ermittelten Werte eingetragen und eine Mittelkurve gelegt. Hierbei ist als Abszisse die Konstante B , als Ordinate die Spannung aufgetragen. Zu der angelegten Spannung wurde die Eigenspannung der Kombination Chrom-Platin unter Berücksichtigung des Vorzeichens zugezählt, welche Spannung somit in den Stromkreis wirksame elektromotorische Kraft be-

deutet. Nach der Formel für die Konstante B ($B = \frac{t_2 - t_1}{\frac{1}{i_2} - \frac{1}{i_1}}$) sollte diese, falls keine Änderung der in der Formel stehenden Konstanten eintritt, der wirksamen elektromotorischen Kraft proportional gehen. Nun hängt aber nach den in der Arbeit mit Noack angestellten Überlegungen die Schichtbildung von der Hydrolyse des primär gehenden Chrom-(2)-Ions ab und diese Hydrolyse wiederum von der H-Ionenkonzentration in der Porenschicht. Bei diesem komplizierten Zusammenhang ist nicht zu erwarten, daß der Zusammenhang von B und E ein linearer ist, sondern er wird mit der Stromstärke veränderlich sein. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit unseren Untersuchungen am Blei⁵; solange das Blei 2-wertig in Lösung geht und daher keine Hydrolyse möglich ist, bleibt der Zusammenhang zwischen B und E ein linearer, während bei höher angelegten Spannungen das Blei 4-wertig in Lösung geht, zu Bleisuperoxyd hydrolysiert und ebenfalls ein überlineares Ansteigen der Konstanten B mit der ange-

⁵ W. J. Müller und K. Konopicky, Über das anodische Verhalten des Bleies, Monatsh. Chem., im Druck; auch J. W. Müller, Kinetik der Ponivitätserscheinungen, Z. Elektrochem., im Druck.

legten Spannung zeigt. Für die wirksame elektromotorische Kraft $E = 0$ muß B ebenfalls Null werden. Da als Kathode wasserstoffbeladenes Platin diente, dessen Potential ± 0 Volt betrug, ergibt die Auftragung in Fig. 2 für $B = 0$ das E_h des Chroms. Man findet -0.32 Volt, ein Wert, den wir für aktives Chrom in normaler Schwefelsäure experimentell bestätigen konnten.

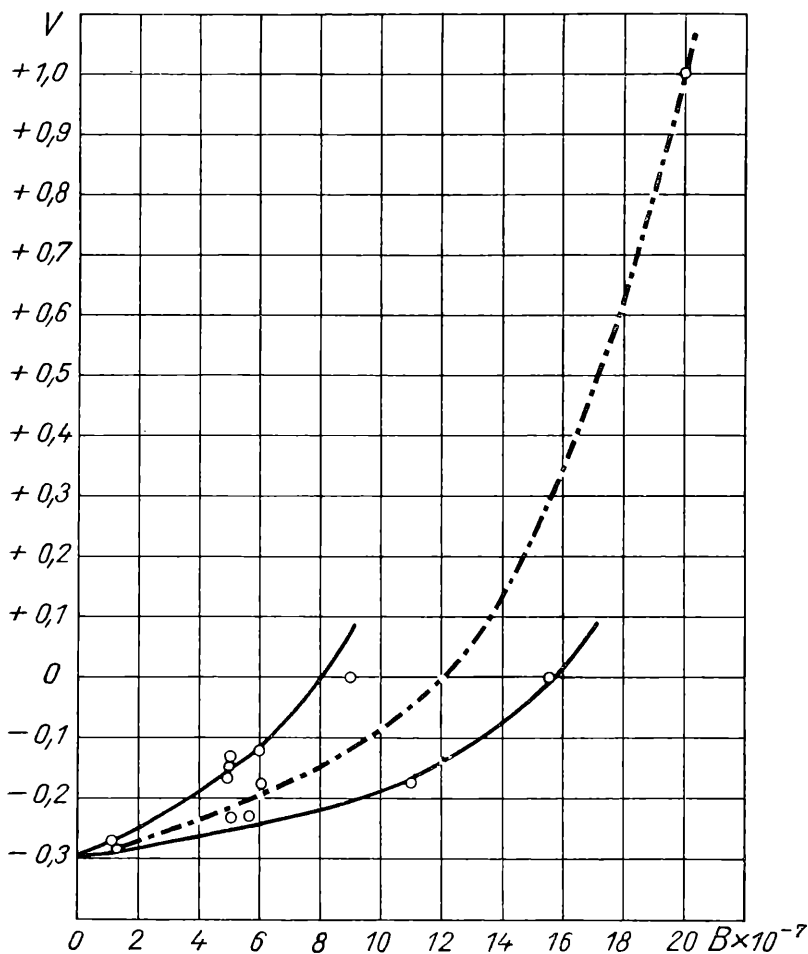


Fig. 2.

Die Bedeutung dieses Befundes liegt darin, daß die Passivierung des Chroms mit kleinen Stromdichten auf Bedeckung zurückzuführen ist. Wir haben also beim Chrom das eigenartige Verhalten (ähnliches konnten wir auch beim Blei konstatieren), daß die Passivierung bei niedriger Stromdichte bloß durch Bedeckung hervorgerufen ist und daß erst bei hohen Stromdichten und

höheren Spannungen eine chemische Passivierung eintritt, bei welcher dann das passive Chrom 6-wertig in Lösung geht. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil sie eine Entscheidung über den Charakter der Ursachen der Passivität des Chroms bei niedrigen und bei hohen Stromdichten gestattet. Bei den Versuchen mit N o a c k war es ja auffallend gewesen, daß das Chrom bei derselben Größe des Reststroms manchmal noch aktiv, manchmal schon passiv war, was sich daraus ergab, daß es aktiv winzige Mengen Wasserstoff entwickelte und das Potential beim Öffnen des Stromkreises sofort auf das aktive Potential zurückging, während das passive Verhalten durch Ausbleiben von Wasserstoffentwicklung und andauerndes Potential von 0 Volt charakterisiert war. Dieses Verhalten ist nach den Überlegungen in der Arbeit des einen von uns⁶ über den Einfluß der Bedeckung auf das Potential der Metalle leicht verständlich. In dieser Arbeit war gezeigt worden, daß die Potentialverschiebung nach edleren Potentialen an einem bedeckten Metall dadurch zustande kommt, daß in den Poren der Bedeckung ein Lokalstrom fließt, dessen Größe durch

$$i = \frac{e_M - e_{Sch}}{w_1 + w_2}$$

(w_1 Widerstand der Deckschicht, w_2 Widerstand in den Poren) gegeben ist. Dieser Lokalstrom, der bei keiner Messung ausgeschaltet ist, bewirkt immer einen Potentialabfall in der Deckschicht von der Größe $i w_1$. Man kann also nicht das elektrolytische Potential messen, sondern erhält immer einen Wert, der unter diesem liegt. Diese Differenz zwischen elektrolytischem und effektivem Potential, der „Korrektionsfaktor“, ist

$$\frac{\kappa' F}{\kappa' F + \kappa (F_0 - F)}$$

In der allgemeinen Zusammenstellung a. a. O. wurde gezeigt, daß dieser Korrektionsfaktor höchstens die Größe 1 annehmen kann, d. h. daß die Potentialverschiebung höchstens bis zu dem Potential erfolgen kann, welches das Potential des Elektrolyten an der als unangreifbare Elektrode fungierenden Deckschicht ist. Das passive Verhalten des Chroms wird nun offenbar bei einer Bedeckung erreicht, bei der dieser Faktor den Wert von nahezu 1 annimmt; unter der Annahme einer Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren von etwa $10^{-4} \Omega^{-1}$ und einer Leitfähigkeit der Deckschicht von $10^{-8} \Omega^{-1}$ ergibt sich die hierzu notwendige freie Fläche in der Größenordnung von $10^{-6} cm^2$, während sie sich aus dem Bedeckungsgesetz zu ca. $10^{-5} cm^2$ berechnet.

Das Verhalten des Chroms stimmt also mit der Erklärung der bleibenden Passivierung durch eine poröse Deckschicht voll-

⁶ W. J. Müller, Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential, Monatsh. Chem., im Druck.

ständig überein. Der Standpunkt, den der eine von uns in der Diskussion über die periodischen Vorgänge an der Chrom-Eisenlegierung bezüglich der Passivierung des Chroms eingenommen hat⁷, nämlich, daß es sich um eine chemische Passivierung des Chroms handelt, kann demnach bei für den geringen bei der Selbstpassivierung in Frage kommenden Stromdichten nicht aufrecht erhalten werden. Es handelt sich auch in diesem Fall lediglich um eine Passivierung durch Deckschichten. Dagegen bleiben die Einwände gegen die Auffassung, daß die Passivierung des Chroms durch eine Sauerstoffschicht in irgendeiner Weise bewirkt werden, völlig und ganz aufrecht. Herr Hinüber hat ja selbst in seiner letzten Erwiderung der sachlichen Einwände gegen die Sauerstofftheorie nichts Neues vorgebracht, sondern nur betont, daß nach Ausführungen von Tammann und seinen Mitarbeitern in solchen Fällen, wo optisch keine Oxydschicht zu bemerken sei, die Sauerstofftheorie allein in Betracht käme. Bezüglich der optischen Wirkung derartiger Schichten sind definitive Feststellungen außerordentlich schwierig, besonders deshalb, weil es kaum gelingen wird, das Chrom frei von einer Hydroxydschicht zu erhalten. Sodann wird natürlich das Absorptionsvermögen einer solchen Chrom-Hydroxydschicht in der in Betracht kommenden Dicke von etwa 10^{-5} cm so gering sein, daß eine Wirkung kaum merklich sein wird. Dementgegen ist aber die Feststellung derartiger Schichten durch Nachweis der Gültigkeit der Bedeckungsgesetze ein Beweis für die Existenz von Deckschichten.

Zusammenfassung.

Die Stromdichte-Zeitkurven aus der Arbeit von Müller und Noack über die Passivität des Chroms wurden einer Prüfung auf die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes⁸ unterzogen. Es stellte sich heraus, daß diese Beziehung bis zu einem Volt angelegter Spannung gültig ist und daß die Kurvenkonstante B wirksame Spannung für $B = 0$, auf das aktive Chrompotential -0.3 konvergiert. Damit ist der Beweis geliefert, daß es sich hier bloß um Bedeckungspassivität handelt, wobei eine Änderung des Metalls (chemische Passivität) nicht in Frage kommt. Auch die bleibende Passivität des Chroms kann demnach als Bedeckungspassivität aufgefaßt werden. Diese bleibende Bedeckungspassivität ist gemäß dem Gesetz zu erklären, welches der eine von uns in seiner Arbeit über den Einfluß der Deckschichten auf das Potential des unterliegenden Metalls gegeben hat.

⁷ Z. Elektrochem. 34, 1928, S. 407; 35, 1929, S. 93, 95.

⁸ Müller und Konopický, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 976, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 976.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

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

Artikel/Article: [Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VI. Über die Passivierung des Chroms bei niedrigen Stromdichten. 425-432](#)