

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII

Über das anodische Verhalten des Kupfers in schwefelsauren Elektrolyten

Von

Wolf J. Müller und Ludwig Holleck

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

(Mit 12 Textfiguren und 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In den Arbeiten von W. J. Müller und K. Konopicky¹ war gezeigt worden, daß die Strom-Zeitkurve, die man bei Verwendung von Kupfer als Anode in einer kupfersulfat-gesättigten Schwefelsäure als Elektrolyten erhält, in ihrem ersten Teil dem Flächenwachstumsgesetz, in ihrem zweiten Teil dem Tiefenwachstumsgesetz gehorcht. Diese Passivierung stellt einen typischen Fall von Deckschichtenpassivierung dar. Das überraschende Resultat war das, daß sich für die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren die Leitfähigkeit einer gesättigten Kupfersulfatlösung errechnete. Die Resultate führten dazu, das Verhalten des Kupfers als Anode mit Schwefelsäure als Elektrolyten in erweiterter Form zu untersuchen.

Qualitative Beobachtungen.

Bei der oben skizzierten Untersuchung in kupfersulfat-gesättigter Schwefelsäure als Elektrolyt war es nach der gefundenen Leitfähigkeitszahl wahrscheinlich, daß hier wie beim Eisen im entsprechenden Elektrolyten die Bedeckung aus Kupfersulfatpentahydrat besteht. Die Aufnahme einer derartig bedeckten Elektrode im polarisierten Licht ergab, wie Fig. 1 und 2 zeigt, eine volle Bestätigung. Fig. 1 zeigt die nicht bedeckte Kupferoberfläche in auffallendem unpolarisiertem Licht, auf welcher vielfach stark reflektierende Kristallflächen zu sehen sind. Fig. 2a zeigt die Aufnahme der nach obigem Verfahren bedeckten Kupferoberfläche und zeigt an zahlreichen Stellen stark doppelbrechende kleine Kristalle. Beim Drehen der Nikols werden sie dunkel, wofür sich die auf der Aufnahme dunkeln Stellen aufhellen. In Fig. 2b werden Kupfersulfatkristalle gezeigt, die sich auf einem Objektträger aus einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung ausgeschieden haben. Die

¹ Müller und Konopicky, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 861.

Kristalltracht ergibt sich demnach in beiden Fällen als vollkommen gleichartig.

Eine merkwürdige Beobachtung machten wir, als wir das Verhalten in reiner Normal-Schwefelsäure untersuchten. Hier trat im Mikroskop deutlich beobachtbar bei längerer Dauer des Versuches eine Trübung der anfänglich gebildeten Schicht ein, welche dadurch in eine weniger stark polarisierende Schicht, wie sie die Aufnahme in Fig. 3 bei gekreuzten Nikols zeigt, übergeht. Dieser Übergang fand um so schneller statt, je verdünnter die als Elektrolyt benutzte Schwefelsäure war. In 10 n. Schwefelsäure konnte er nicht mehr beobachtet werden. Da diese Umwandlung so stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängt und in verdünnten Säuren stark auftritt, ist es wahrscheinlich, daß es sich um eine hydrolytische Umwandlung unter Einfluß der bei der Elektrolyse sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration handelt.

Die i_0/t_p - Kurven.

In der Arbeit mit O. Löwy² war für Eisen nachgewiesen worden, daß der Zusammenhang zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit, welche den Betrag bis zum schnellen Abfall der Stromstärke darstellt, durch die einfache Beziehung $t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^n$ gegeben ist, in welcher die Konstante B als spezifische Passivierungszeit und der Exponent n das passivierende Verhalten eines Elektrolyten vollständig kennzeichnen. Es zeigte sich, daß die Beziehung bei Verwendung von Schwefelsäure als Elektrolyt von 0.5 n. bis 13 n. erfüllt war³. In 0.2 n. Schwefelsäure lagen die Punkte knapp unter der 0.5 n. Kurve. Die Kurven wurden in der üblichen Weise auf doppelt logarithmischem Papier aufgetragen. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse A ergibt die Konstante B , der Exponent n ergibt sich in einfacher Weise aus dem Neigungswinkel der Geraden. Fig. 4 (Tabelle 1) zeigt ein Beispiel für die Lage der

Tabelle 1.

Cu 5 n. H ₂ SO ₄ (Titer: 5·005 n.)		20° C	
Volt	i_0	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
	A	A/cm^2	Sek.
4	1·020	1·224	1·6
4	0·780	0·936	2·3
3	0·560	0·672	3·6
2·3	0·360	0·432	7·2
2	0·300	0·360	8·9
1·8	0·247	0·296	12·4

² Müller und Löwy, Monatsh. Chem. 49, 1923, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Iib) 137, 1923, S. 47.

³ Das ausführliche Zahlenmaterial ist in der Dissertation von Ludwig Holleck an der Technischen Hochschule in Wien mitgeteilt.

(Zu Tabelle 1.)

Cu/5n. H₂SO₄ (Titer: 5·005 n.)

20° C

Volt	$\frac{i_0}{F_0}$	Zeit
	$\frac{A}{cm^2}$	Sek.
1·5	0·205	14·7
1·2	0·144	24·5
1	0·094	46·4
0·75	0·058	91
0·7	0·037	209

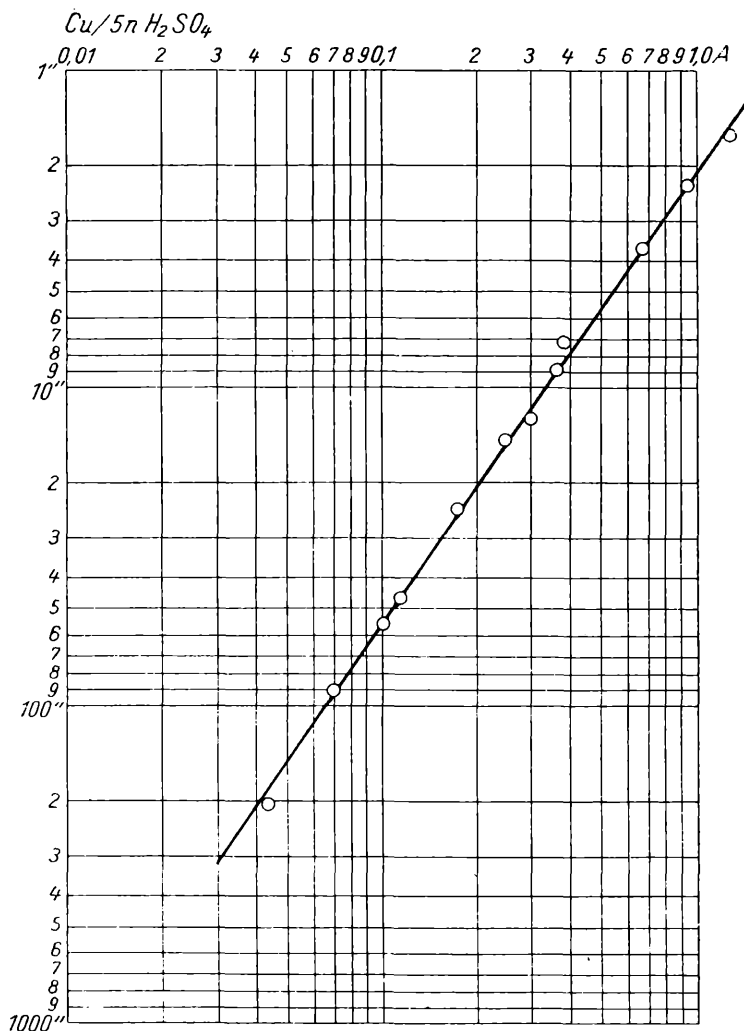
Kurvengleichung: $\log t = 0·3212 - 1·442 \log \frac{i_0}{F_0}$ 

Fig. 4.

Punkte auf der Geraden, Fig. 5 zeigt die in verschiedenen konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Kurven. Die daraus ermittelten Konstanten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man

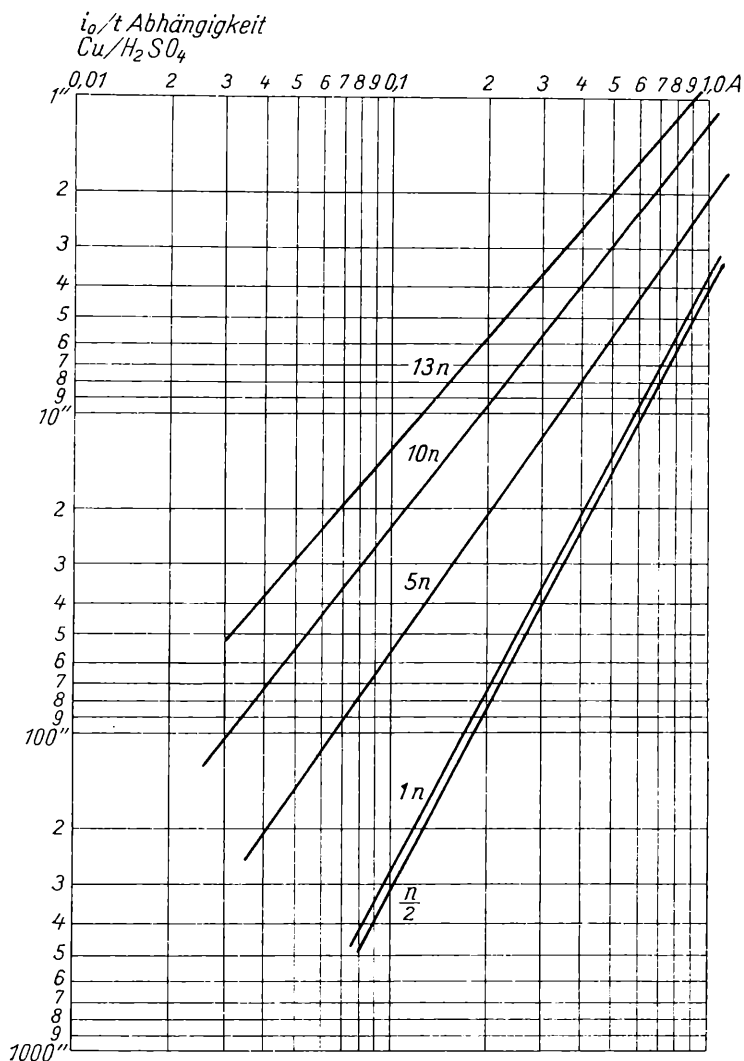


Fig. 5.

Tabelle 2.

Konz. d. H_2SO_4	B	n
0.4861 n.	4.06	1.943
0.9721	3.64	1.851
5.005	2.09	1.442
9.143	1.16	1.311
13.188	0.87	1.196

sieht, daß die Konstanten mit steigender Säurekonzentration fallen. Gegenüber der entsprechenden Kurve beim Eisen ist ein großer prinzipieller Unterschied vorhanden. Während die Passivierungszeiten beim Eisen bei niedrigen Säurekonzentrationen sehr klein werden, bei etwa 2–3 n. ein Maximum zeigen

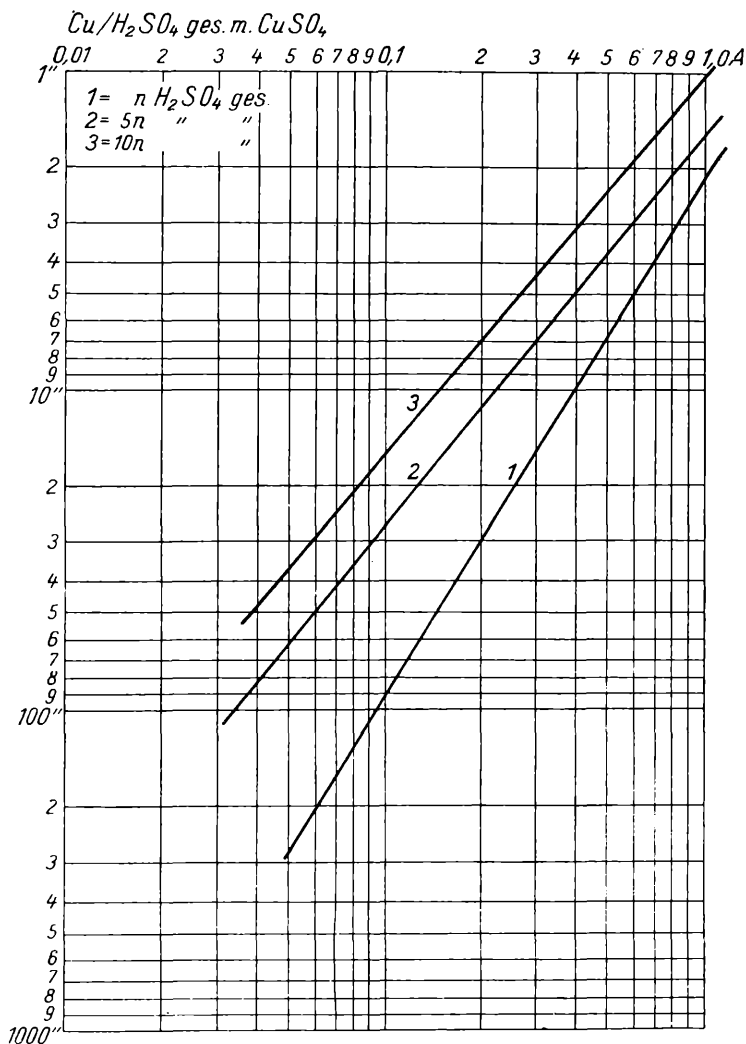


Fig. 6.

und von da ab proportional der Löslichkeit des Eisensulfats in der betreffenden Schwefelsäure absinken, ist hier von einem Maximum nicht die Rede. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer Tatsache, welche im vorherigen Abschnitt qualitativ konstatiert wurde und deren Wirkung auf die Strom-Zeitkurve im nächsten Abschnitt geschildert wird.

Die oben geschilderte Umwandlung der Kupfersulfatpenta-hydratschicht in eine davon verschiedene, wahrscheinlich basi-schere Schicht geht nämlich mit einer Steigerung der Strom-stärke Hand in Hand. Wie schon oben bemerkt, geht diese Um-wandlung um so schneller vor sich, je verdünnter die Säure ist, u. zw. tritt sie in n. Schwefelsäure bereits so rasch ein, daß sich der dadurch bewirkte Anstieg der Stromstärke mit dem Abfall überlagert. Sättigt man den Elektrolyten mit Kupfer-sulfat, so geht die Abdeckung natürlich wesentlich rascher vor sich, weil die Sättigung in der Grenzschicht sofort eintritt. Die Zahlen wurden für verschiedene Konzentrationen an Schwefel-säure ermittelt. Die annähernd gesättigten Lösungen enthalten die in Tabelle 3 angegebenen Mengen Kupfersulfat und geben

Tabelle 3.

n. H_2SO_4	170·4 g/l $\text{CuSO}_4 = 266·6$ g/l $\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$
5 H_2SO_4	98·58 „ $\text{CuSO}_4 = 140·1$ $\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$
10 H_2SO_4	28·93 $\text{CuSO}_4 = 45·26$ „ $\text{CuSO}_4·5\text{H}_2\text{O}$

die in Tabelle 4 enthaltenen Werte von B und n (Fig. 6). Ver-gleicht man die B -Werte für reine Schwefelsäure und mit

Tabelle 4.

Elektrolyt	B	n
n. H_2SO_4 ges.	2·18	1·595
5 H_2SO_4	1·55	1·250
10 H_2SO_4	1·01	1·199

Kupfersulfat annähernd gesättigter Schwefelsäure, so ist das Verhältnis bei n. Schwefelsäure $3·64 : 2·18 = 1·67$; bei 5 n. Schwe-felsäure $2·10 : 1·55 = 1·35$; bei etwa 10 n. Schwefelsäure $1·16 : 1·01 = 1·1$. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß die absolute Kupfersulfatkonzentration, welche in der Grenzschicht bis zum Abscheiden erreicht werden muß, in der n. Säure sehr groß (176 g CuSO_4 pro l), während sie in der 10 n. Schwefelsäure nur noch 27 g pro l beträgt. In folgendem Kurvenblatt (Fig. 7, Ta-belle 5) sind die B -Werte in reiner Säure mit von uns besonders

Tabelle 5.

Löslichkeit von Kupfersulfat		Schwefelsäure.
Konz. d. H_2SO_4	g/l CuSO_4	spez. Gew.
0·0 n.	204·5	1·192
0·4653	193·9	1·193
1·0156	176·4	1·190
5·4218	82·80	1·231
10·584	28·28	1·325
11·652	26·32	1·344

ermittelten Löslichkeitswerten von CuSO_4 in Schwefelsäure ver-schiedener Konzentration zusammengestellt. Hiebei wurde der Maßstab der B -Werte (Kurve a) dem Maßstab der Löslichkeits-

zahlen, die in g/l angegeben sind (Kurve b), möglichst gleich gewählt. Man sieht deutlich, daß die beiden Kurven zwar sym-
bat laufen, daß aber doch Abweichungen von einer direkten
Proportionalität, welche möglicherweise auf die verschiedene
Art der Ausbildung der Schicht bei verschiedenen Konzentra-
tionen zurückzuführen sind, auftreten.

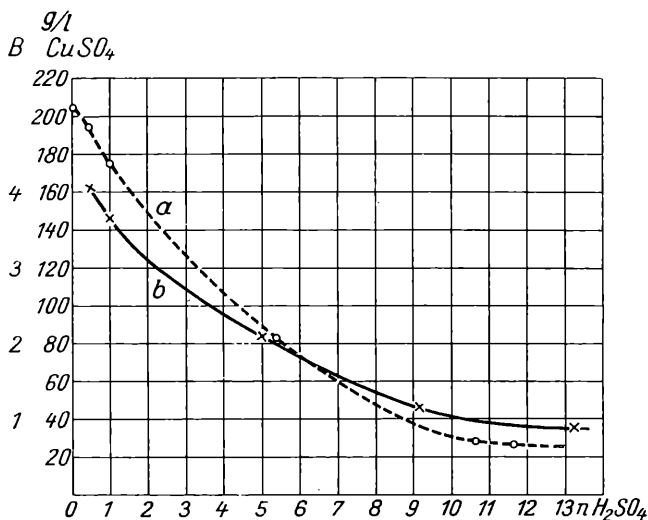


Fig. 7.

Der Temperatureinfluß wurde in 10 n. Schwefelsäure durch
Messungen bei Temperaturen von 20, 30 und 40° C ermittelt.
Die entsprechenden Kurven sind auf Kurvenblatt Fig. 8
wiedergegeben. Die Resultate sind in Tabelle 6 enthalten. Log-
arithmus B ergibt, mit der Zeit aufgetragen, eine Gerade (Fig. 9).

Tabelle 6.

10 n. H_2SO_4 (9·1437 n.)	B	n
20° C	1·16	1·31
30° C	1·72	1·28
40° C	2·51	1·28

Der Temperaturkoeffizient nach van't Hoff ergibt sich zu
rund 1·5, also niedriger wie beim Eisen in Schwefelsäure, doch
sind die Zahlen für Eisen und Kupfer nicht ganz vergleichbar,
weil die Messungen am Eisen in n. Schwefelsäure, hier in
10 n. Schwefelsäure, ausgeführt sind.

Die Strom-Zeitkurven.

In der Arbeit mit Konopicky war die Berechnung
einer Strom-Zeitkurve, welche in n. Schwefelsäure, mit Kupfer-

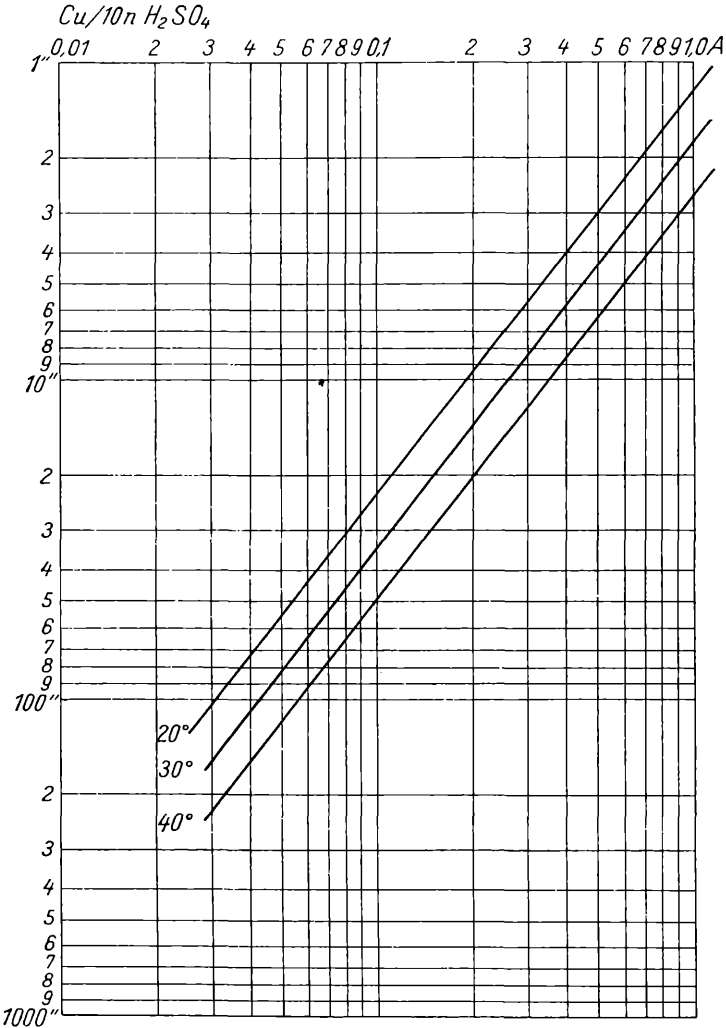


Fig. 8.

sulfat gesättigt, aufgenommen war, durchgeführt worden. Obwohl die Gültigkeit der Beziehung Anfangsstromstärke—Passi-

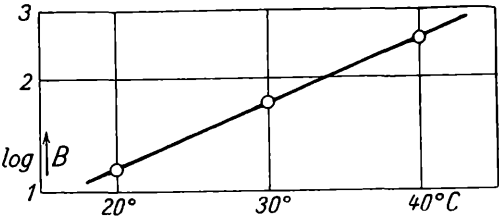


Fig. 9.

vierungszeit bei den verschiedensten Konzentrationen dafür spricht, daß auch die Gleichung für die Strom-Zeitkurve gültig ist, hielten wir es doch nicht für überflüssig, noch einige Kurven bei verschiedener Konzentration aufzunehmen und der Durchrechnung zu unterziehen. Fig. 10 zeigt eine Kurve in reiner

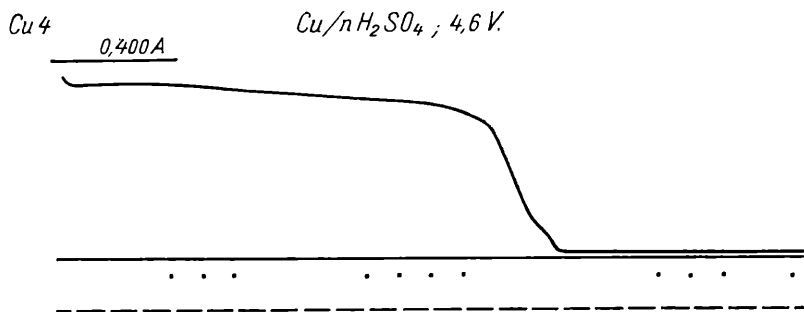


Fig. 10.

n. Schwefelsäure, wie schon oben ausgeführt. Es überlagert sich in n. Schwefelsäure die Bedeckung mit Kupfersulfat-5-Hydrat mit der Umwandlung dieser Restbedeckung in eine wahrscheinlich basischere Schicht. Dies drückt sich deutlich in dem Aussehen der Strom-Zeitkurve aus, welche bei der Berechnung große Unregelmäßigkeiten gibt, die wir infolgedessen nicht mitteilen. Dagegen ergeben sich bei Verwendung von n. Schwefelsäure, mit Kupfervitriol gesättigt, vollständig normal verlaufende Kurven, weil hier diese Umwandlung unterdrückt wird. Ein Beispiel ist der Verlauf der Kurve in Fig. 11, für welche sich die Kurvenberechnung folgendermaßen

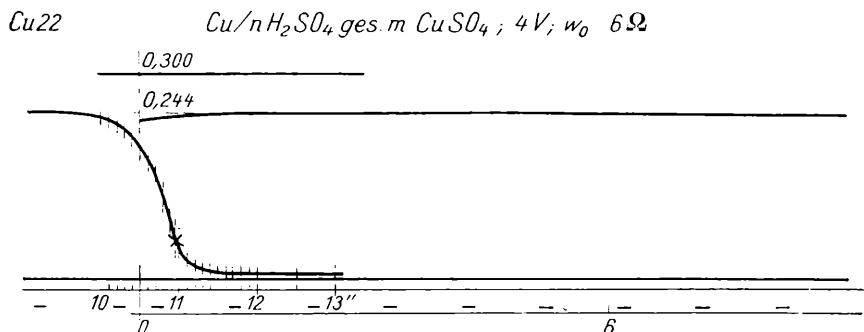


Fig. 11.

ergibt (Tabelle 7, Fig. 12).

Tabelle 7.

Kurvenrechnung Cu 22 (n. H_2SO_4 ges. m. CuSO_4). $i_0 = 0.244 \text{ A}$; 4 Volt; $w_0 = 6 \Omega$; $F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2$.

t''	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A	
10.2	0.223	0.021	-48.8	- 9.65	-58.45	+0.76	0.0130
10.3	0.217	0.027	-37.0	- 8.54	-45.54	+0.66	0.0145
10.4	0.203	0.041	-24.4	- 6.56	-30.96	+0.56	0.0181
10.5	0.183	0.061	-16.4	- 4.5	-20.90	+0.46	0.0221
10.6	0.167	0.077	-13.0	- 3.17	-16.17	+0.36	0.0223
10.7	0.146	0.098	-10.2	- 1.63	-11.83	+0.26	0.0219
10.8	0.118	0.136	- 7.35	+ 0.57	- 6.78	+0.16	0.0236
10.9	0.074	0.170	- 5.87	+ 3.41	- 2.46	+0.06	0.0243
10.95	0.055	0.189	- 5.29	+ 5.05	- 0.24	+0.01 ₇	0.0292
11.0	0.042	0.202	- 4.95	+ 6.44	+ 1.49	-0.04 ₃	0.0289
11.1	0.029	0.215	- 4.65	+ 8.25	+ 3.60	-0.14	0.0389
11.2	0.021	0.223	- 4.48	+ 9.68	+ 5.20	-0.24	0.0462
11.3	0.016	0.228	- 4.38	+10.85	+ 6.47	-0.34	0.0526
11.4	0.014	0.229	- 4.35	+11.3	+ 6.95	-0.44	0.0633

 $C = 10.95_7$ ($i = 0.050$) i^2 -Auswertung.

t			i^{-2}
11.0	0.042	0.001765	567
11.2	0.0206	0.000426	2350
11.4	0.0145	0.000210	4670
11.6	0.0114	0.000131	7500
11.8	0.0106	0.000112	8940
12.0	0.0100	0.000100	10000
12.5	0.0078	0.000061	16400
13.0	0.0072	0.000052	19200

$$\alpha = \frac{10.96^2}{0.02} \cdot 0.293^2 \frac{55.0.73}{6 \cdot 10^5} = 345 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\delta = 10.96.0.293.55.0.73.10^{-5} = 1.29.10^{-3} \text{ cm}^2$$

$$\sigma = \frac{125.6.0.194}{1.29.10^{-3} \cdot 10^5} = 1.13 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.050}{1.13} = 4.43.10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{10400} = 0.96 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{0.96.10^{-4} \cdot 55.0.73}{4.345.10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{27.9.10^{-8}} = 0.0528.10^{-2} \text{ cm}^2$$

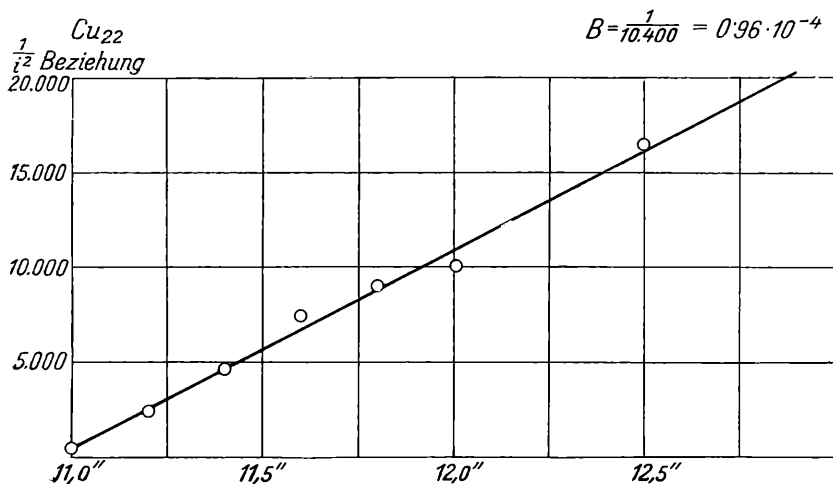


Fig. 12.

Die nächsten beiden Kurven (Fig. 13, Tabelle 8, und Fig. 14, Tabelle 9) sind in 5 n. Schwefelsäure, mit Kupfersulfat ge-

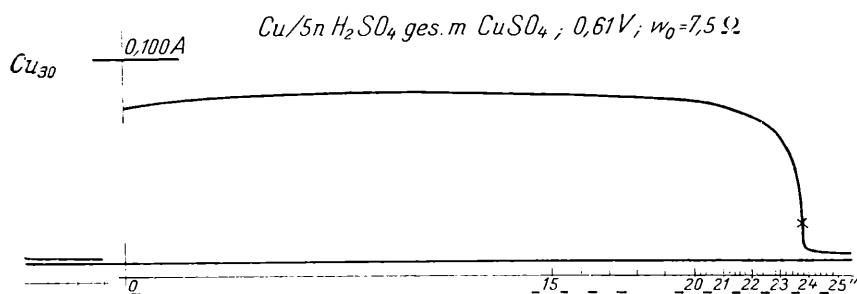


Fig. 13.

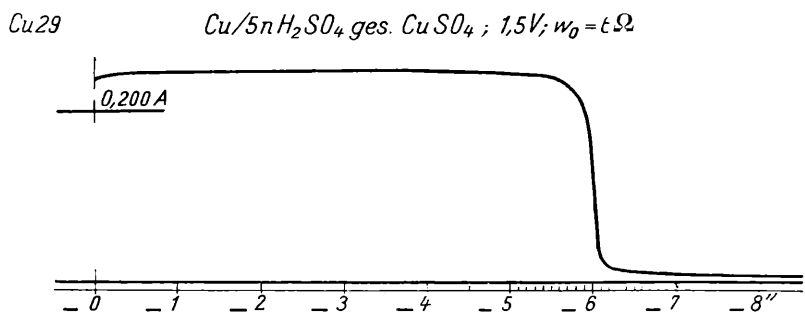


Fig. 14.

Tabelle 8.

Kurvenrechnung Cu 29 (5 n. H_2SO_4 ges. m. $CuSO_4$). $i_0 = 0.242 A$; $1.5 V$; $w_0 = 6 \Omega$, $F_0 = 0.8332 cm^2$.

t''	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
4.5	0.239	0.003	—333.3	—18.8	—252.1	1.546	0.00613
5.0	0.237	0.005	—200.0	—16.6	—216.6	1.046	0.00484
5.5	0.233	0.009	—115.0	—14.0	—129.0	0.546	0.00423
5.6	0.229	0.013	—77.0	—12.3	—89.3	0.446	0.00498
5.7	0.222	0.020	—50.0	—10.3	—60.3	0.346	0.00575
5.8	0.211	0.031	—32.3	—8.25	—40.55	0.246	0.00606
5.9	0.188	0.054	—18.5	—5.35	—23.85	0.146	0.00613
5.95	0.168	0.074	—13.5	—3.50	—17.0	0.084	0.00494
6.0	0.118	0.124	—8.06	+0.25	—7.81	0.0463	0.00592
6.05	0.050	0.192	—5.26	+5.88	+0.62	—0.0037	0.00592
6.1	0.027	0.215	—4.65	+9.1	+4.45	—0.054	0.01213
6.2	0.019	0.223	—4.48	+10.8	+6.32	—0.154	0.0243
6.3	0.014	0.228	—4.39	+12.4	+8.01	—0.254	0.0317
6.4	0.012	0.230	—4.35	+13.1	+8.75	—0.354	0.0405
6.5	0.011	0.231	—4.33	+13.6	+9.27	—0.454	0.0491
7.0	0.009	0.233	—4.29	+14.55	+10.26	—0.954	0.0933
7.5	0.008	0.234	—4.27	+15.15	+10.88	—1.454	0.1333
8.0	0.007	0.235	—4.26	+15.8	+11.54	—1.554	0.135

 $C = 6.046_j''$ ($i = 0.055$); $A = 0.0055$. i^2 -Auswertung.

Zeit	i	i^2	i^{-2}
6.0	0.118	0.013900	72
6.1	0.027	0.000729	1370
6.2	0.019	0.000361	2770
6.3	0.014	0.000196	5100
6.4	0.012	0.000144	6950
6.5	0.011	0.000121	8350
7.0	0.009	0.000081	12300
7.5	0.008	0.000064	15600
8.0	0.007	0.000049	20400

$$= \frac{6.05^2}{0.0055} \cdot 0.290^2 \cdot \frac{55.0 \cdot 73}{6.10^5} = 373.10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$= 6.05 \cdot 0.290 \cdot 55.0 \cdot 73 \cdot 10^{-5} = 0.705 \cdot 10^{-3} cm$$

$$= \frac{125.6 \cdot 0.187}{0.705 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 1.99 A/cm^2$$

$$F_0' = \frac{0.055}{1.99} = 2.77 \cdot 10^{-2} cm^2$$

$$B = \frac{1}{13000} = 0.77 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{0.77 \cdot 10^{-4} \cdot 55.0 \cdot 73}{1.5 \cdot 373 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{55 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 0.0744 \cdot 10^{-2} cm^2$$

Tabelle 9.

Kurvenrechnung Cu 30 (5 n. H_2SO_4 , ges. m. CuSO_4).

$$i_0 = 0.082 \text{ A}; 0.61 \text{ V}; W_0 = 6 \Omega; F_0 = 0.8332 \text{ cm}^2.$$

t	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
20.0	0.077	0.005	— 200.0	— 33.4	— 233.4	+ 3.76	0.0161
21.0	0.0742	0.0078	— 128.2	— 27.5	— 155.7	+ 2.76	0.0178
22.0	0.070	0.012	— 83.3	— 21.5	— 104.8	+ 1.76	0.0167
22.2	0.0683	0.0137	— 73.0	— 19.6	— 92.6	+ 1.56	0.0169
22.6	0.0657	0.0163	— 61.4	— 17.0	— 78.4	+ 1.16	0.0148
23.0	0.0612	0.0208	— 48.2	— 13.2	— 61.4	+ 0.76	0.0124
23.2	0.0575	0.0245	— 40.8	— 10.4	— 51.2	+ 0.56	0.0109
23.4	0.0478	0.0342	— 29.3	— 4.1	— 33.4	+ 0.36	0.0108
23.6	0.038	0.044	— 22.7	+ 1.73	— 20.97	+ 0.16	0.0076
23.7	0.029	0.053	— 18.9	+ 7.37	— 11.53	+ 0.06	0.0052
23.8	0.0116	0.0704	— 14.2	+ 22.0	+ 7.8	— 0.04	0.0051
24.0	0.0065	0.0755	— 13.25	+ 29.8	+ 16.55	— 0.24	0.0145
24.2	0.0059	0.0761	— 13.14	+ 31.2	+ 18.06	— 0.44	0.0244
24.6	0.005	0.077	— 13.0	+ 33.4	+ 20.4	— 0.84	0.0412
25.0	0.0046	0.0774	— 12.9	+ 34.4	+ 21.5	— 1.24	0.0576

$$C = 23.76 \text{ (} i = 0.018_8 \text{)}.$$

 i^2 -Auswertung.

t	i	i^2	i^{-2}
23.8	0.0116	0.000134	7470
24.0	0.0065	0.0000422	23700
24.2	0.0059	0.0000348	28700
24.6	0.0050	0.0000250	40000
25.0	0.0046	0.0000215	46500
26.0	0.0037	0.0000137	73000
27.0	0.0031	0.0000096	104000

$$= \frac{23.76^2}{0.01} \cdot 0.097^2 \cdot \frac{55.0 \cdot 73}{6.10^5} = 355.10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$= 23.76 \cdot 0.097 \cdot 55.0 \cdot 73 \cdot 10^{-5} = 0.927 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$= \frac{125.6 \cdot 0.064}{0.927 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 0.52 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0' = \frac{0.018}{0.52} = 3.46 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{41000} = 0.244 \cdot 10^{-4}$$

$$F_0'' = \sqrt{\frac{0.244 \cdot 10^{-4} \cdot 55.0 \cdot 73}{0.61 \cdot 355 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{45.3 \cdot 10^{-3}} = 0.0674 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

sättigt, bei zwei sehr verschiedenen Stromdichten aufgenommen. Auch in 5 n. Schwefelsäure nicht gesättigt (Fig. 15, Tabelle 10), erhält man einen ähnlichen Verlauf. Wie man sieht,

Tabelle 10.

Kurvenrechnung Cu 19 (5 n. H_2SO_4).

$i_0 = 0.377$; 2.7 V ; $w_0 = 7 \Omega$; $F'_0 = 0.8332 \text{ cm}^2$.

t''	i	$i_0 - i$	H	L	$H + L$	$C - t$	A
6.0	0.363	0.014	-71.4	-8.6	-80.0	0.564	0.00706
6.1	0.357	0.020	-50.0	-7.63	-57.63	0.464	0.00806
6.2	0.350	0.027	-37.1	-6.77	-43.87	0.364	0.00830
6.3	0.332	0.045	-22.2	-5.3	-27.50	0.264	0.00959
6.4	0.297	0.080	-12.5	-3.48	-15.98	0.164	0.01025
6.45	0.278	0.099	-10.01	-2.74	-12.75	0.114	0.00896
6.5	0.167	0.210	-4.77	+0.61	-4.16	0.064	0.0154
6.55	0.093	0.284	-3.52	+2.95	-0.57	0.014	0.0245
6.6	0.0564	0.3206	-3.12	+4.6	+1.48	-0.036	0.0243
6.7	0.038	0.339	-2.95	+5.8	+2.85	-0.136	0.0278
6.8	0.0296	0.3474	-2.88	+6.52	+3.64	-0.236	0.065
6.9	0.025	0.352	-2.84	+7.0	+4.16	-0.336	0.0807
7.0	0.0217	0.3553	-2.82	+7.4	+4.58	-0.436	0.0953
7.5	0.0139	0.3631	-2.76	+8.52	+5.76	-0.936	0.162
8.0	0.0116	0.3654	-2.73	+9.15	+6.42	-1.436	0.223
8.5	0.0092	0.3678	-2.72	+9.77	+7.05	-1.936	0.275

$C = 6.56_4$ ($i = 0.083 \text{ A}$).

i^2 -Auswertung.

t	i	i^2	i^{-2}
6.6	0.0564	0.003680	272
6.7	0.0380	0.001442	693
6.8	0.0296	0.000875	1145
6.9	0.0250	0.000625	1603
7.0	0.0217	0.000470	2130
7.5	0.0139	0.000193	5180
8.0	0.0116	0.000134	7450
8.5	0.0092	0.000085	11800

$$z = \frac{6.56^2 \cdot 0.452^2 \cdot 55.0 \cdot 73}{0.011 \cdot 7 \cdot 10^5} = 460 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$z = 6.56 \cdot 0.452 \cdot 55.0 \cdot 73 \cdot 10^{-5} = 1.19 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\tau = \frac{125.7 \cdot 0.29^4}{1.19 \cdot 10^{-3} \cdot 10^5} = 2.16 \text{ A/cm}^2$$

$$F'_0 = \frac{0.083}{2.16} = 3.83 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$B = \frac{1}{5350} = 1.87 \cdot 10^{-4}$$

$$F''_0 = \sqrt{\frac{1.87 \cdot 10^{-4} \cdot 55.0 \cdot 73}{2.7 \cdot 460 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}} = \sqrt{0.606 \cdot 10^{-6}} = 0.0779 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

stimmen die Bedeckungsgesetze in allen Fällen ziemlich überein. In der nächsten Tabelle (11) sind die wichtigsten Konstantenwerte sowie die daraus errechneten Zahlen der Leit-

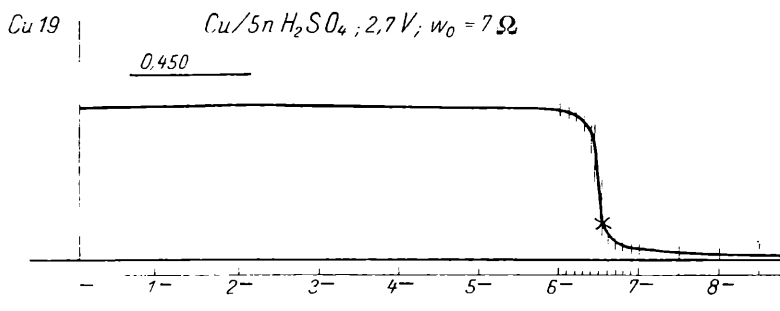


Fig. 15.

Tabelle 11.

Kurve	A	δ	F_0'	F_0''	
Cu 22	0.02	$345 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \cdot 10^{-2}$	$0.053 \cdot 10^{-2}$
Cu 29	0.0055	$373 \cdot 10^{-4}$	$0.705 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-2}$	$0.074 \cdot 10^{-2}$
Cu 30	0.01	$355 \cdot 10^{-4}$	$0.927 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$0.067 \cdot 10^{-2}$
Cu 19	0.011	$460 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-2}$	$0.074 \cdot 10^{-2}$

fähigkeit zusammengestellt. Die Leitfähigkeit ergibt sich überall in der Größenordnung der gesättigten Kupfervitriollösung, ist aber merkwürdigerweise durchgehend etwas kleiner. Eine merkwürdige Diskrepanz, welche vorläufig schwer zu erklären ist, ergibt sich bei der Berechnung der freien Oberfläche nach der Flächen- und Tiefenbeziehung. Die bei Einsetzen des Tiefenwachstums sich berechnenden Werte sind um ungefähr 1 Zehnerpotenz kleiner als die aus dem Flächenbedeckungsgesetz sich berechnenden. Es mag dies mit der immerhin großen Löslichkeit der, die Bedeckung bildenden Schicht zusammenhängen, was bewirken kann, daß sich im Übergangsgebiet die Geltungsbereiche der beiden Gleichungen schon übereinander lagern, wie dies ja auch aus dem Ansteigen der Konstanten A zu sehen ist. Die Aufklärung dieser Frage hoffen wir durch genauere Messungen noch bringen zu können. Aus allen Messungen ergibt sich jedenfalls, daß Kupfer in Schwefelsäure in dem untersuchten Strom-Spannungsgebiet nur Erscheinungen von Bedeckungspassivität zeigt und daß die für diesen Fall aufgestellten Gleichungen sich in vollem Umfang bestätigt haben.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde das anodische Verhalten einer geschützten Kupferelektrode gegen Schwefelsäure bei

Variation der Konzentration, des Sättigungszustandes an Kupfersulfat und der Temperatur nach verschiedenen Methoden untersucht. Es ergab sich, daß die Beziehung für den Zusammenhang von Anfangsstromstärke und Passivierungszeit $t = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^n$ in allen Fällen Gültigkeit besitzt. Bei niedrigen Säurekonzentrationen wird der Vorgang der Bedeckung durch einen zweiten überlagert, welcher in einer Umwandlung der primär sich bildenden Schicht von Kupfersulfat-Pentahydrat besteht. In polarisiertem Licht zeigt sich dies in einer Änderung von stark doppelbrechenden Kristallen, welche diskret nebeneinander gelagert sind, in eine weniger stark polarisierende Schicht. Die Abhängigkeit der Konstanten B und n von der Konzentration der Säure zeigte, von kleinster Konzentration angefangen, einen steten fallenden Gang im Gegensatz zu dem ausgeprägten Maximum, welches sich beim Eisen ergab. Die Abnahme von B geht symbat mit der Löslichkeit des Kupfersulfats in der betreffenden Säure, weicht aber von strenger Proportionalität ab. Der Temperatureinfluß in reiner 10 n. Schwefelsäure (Temperaturkoeffizient nach van't Hoff 1.5) war kleiner als der auf Eisen in n. Schwefelsäure, was wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit des Kupfersulfats in der betreffenden Säure zurückzuführen ist.

Die Berechnung der Strom-Zeitkurve nach dem Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetz ergab Konstanten, welche das Vorliegen von Bedeckungspassivität beweisen. Die Untersuchungen bestätigen also die Gültigkeit der Gesetze der Bedeckungspassivität bei Kupfer in Schwefelsäure in recht weitem Umfang.

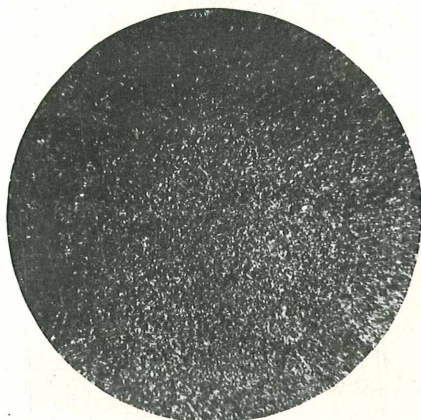


Fig. 1.

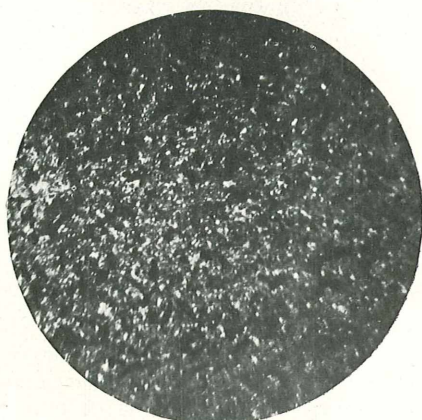


Fig. 2a.

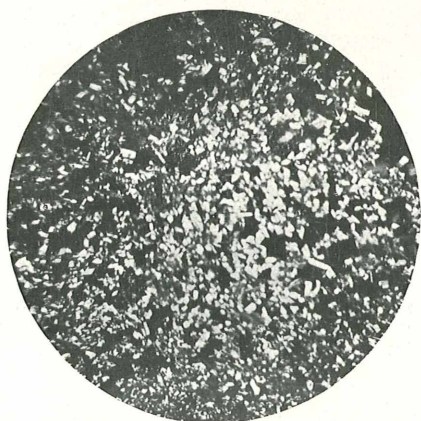


Fig. 2b.

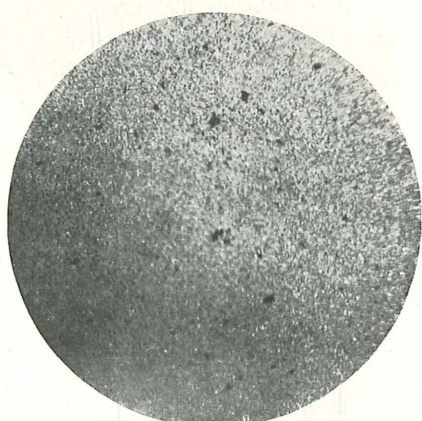


Fig. 3.

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, Holleck Ludwig

Artikel/Article: [Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VII. Über das anodische Verhalten des Kupfers in schwefelsauren Elektrolyten. 515-530](#)