

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen X

Über das Zeitgesetz der Selbstpassivierung

Von

Wolf J. Müller und Kamillo Konopicky

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

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In einer Arbeit über den Einfluß der Deckschichten auf das Potential eines Metalles hat der eine von uns gezeigt¹, daß die Deckschicht eines Metalles einen Einfluß auf das meßbare Potential hat, u. zw. ist das gemessene Potential edler als das reversible Potential des Metalles. Diese Potentialverschiebung läßt sich, wie dort angegeben, aus der Größe der abgedeckten und freien Fläche, der Leitfähigkeit der Deckschicht und des Elektrolyten in den Poren sowie der Potentialdifferenz zwischen Metall und Deckschicht berechnen.

$$\varepsilon = e_m - \frac{(e_m - e_s) \cdot F}{\alpha(F_0 - F) + \alpha' F} \quad (1)$$

Diese Theorie erklärt die Passivitätserscheinungen, welche wir als Selbstpassivierung bezeichnen, und welche sich z. B. in der Verschiebung des Potentials frisch abgeschmirgelter und an der Luft gealterter Metallelektroden zeigt, durch den Einfluß der Bedeckung auf das der Messung zugängliche Potential, welches wir in Hinkunft als Effektivpotential bezeichnen wollen.

In vielen Fällen läßt sich diese Potentialänderung (Selbstpassivierung) zeitlich verfolgen; derartige Messungen an Chrom-Eisenlegierungen sind z. B. von Tammann und Sotter² und von Meyer-Rösch³ gemacht worden.

Die oben angeführte Formel zeigt den Einfluß einer vollständig ausgebildeten, sich nicht mehr ändernden Deckschicht auf das Effektivpotential. Da in der Formel als entscheidende Größe der Wert der abgedeckten und freien Fläche erscheint, so muß natürlich eine zeitliche Änderung dieser Bedeckung einen Einfluß auf das Effektivpotential haben. Qualitativ läßt sich nach den in den angezogenen Arbeiten berechneten Richt-

¹ W. J. Müller, Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 53, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 221.

² Tammann u. Sotter, Z. anorg. u. allg. Chem. 127, 1923, S. 264.

³ Meyer u. Rösch, Archiv f. Eisenhüttenwesen, II. Jahrg., 29, 1928.

zahlen für diesen Effekt folgendes voraussagen. Da das Material der Bedeckung und der Elektrolyt sich hier nicht oder nur sehr wenig ändern, kommt nur das Verhältnis von abgedeckter zu freier Fläche in Betracht. In der angezogenen Arbeit wurde gezeigt, daß ein merklicher Effekt der Bedeckung auf das Potential erst dann eintritt, wenn die freie Fläche nur mehr einen geringen Bruchteil der Gesamtfläche beträgt. Eine stärkere Ausbildung der Deckschicht führt in Übereinstimmung mit den Tatsachen zu einer wesentlichen Veredlung des Effektivpotentials.

Im nachstehenden soll nun versucht werden, aus dieser qualitativen Betrachtung eine quantitative Beziehung zu der zeitlichen Änderung des Effektivpotentials mit der Zeit zu gewinnen. Die einfache Annahme, welche wir zu diesem Zweck zugrunde legen, ist die, daß das Wachstum der bedeckenden Schicht der Größe des jeweilig vorhandenen Lokalstromes proportional ist. In diesem Falle können die Formeln für die anodische Passivierung angewendet werden, wobei lediglich an Stelle der äußeren Stromdichte i die nach den in den angegebenen Arbeiten angegebenen Formeln ermittelte Lokalstromdichte zu setzen ist.

Für die anodische Passivierung war in unserer Arbeit⁴ die Gültigkeit des Gesetzes

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right], \quad (2)$$

das wir als Flächenbedeckungsgesetz bezeichnen, nachgewiesen. Im vorliegenden Fall ergibt sich für die Stärke des Lokalstromes aus dem Ansatz

$$e_m + e_s = i(w_1 + w_2). \quad (3)$$

Werden für w_1 und w_2 die dort angegebenen Werte eingesetzt, erhält man

$$i = \frac{e_m - e_s}{\frac{\partial}{\alpha(F_0 - F)} + \frac{\partial}{\alpha' F}}. \quad (4)$$

Dieser Strom bewirkt eine weitergehende Bedeckung, für welche

$$s \partial d F = k i d t \quad (5)$$

gilt (vgl. Theorie der Passivitätserscheinungen I). Setzt man in dieser Gleichung den Wert für i aus Gleichung 4 ein, so erhält man

$$s \partial d F = \frac{k(e_m - e_s) dt}{\partial \left[\frac{1}{(\alpha F_0 - F)} + \frac{1}{\alpha' F} \right]}. \quad (6)$$

⁴ Müller u. Konopický, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 711, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 711.

Durch Trennung der Variablen erhält man

$$\frac{dF}{\alpha(F_0 - F)} + \frac{dF}{\alpha' F} = \frac{k(e_m - e_s)}{s\delta^2} dt \quad (7)$$

oder integriert

$$-\frac{1}{\alpha} \ln(F_0 - F) + \frac{1}{\alpha'} \ln F = C + At. \quad (8)$$

In dieser Gleichung stehen außer den Flächen nur absolut bestimmbare Größen. Nun können wir aus der Gleichung 1 $F_0 - F$ isolieren und erhalten

$$F_0 - F = \frac{\alpha' F}{\alpha} \frac{\varepsilon - e_s}{e_m - \varepsilon}. \quad (9)$$

Bei der Weiterbehandlung dieser Gleichung ist, wie oben betont, zu bemerken, daß die Gleichung 1 erst bei einer Restfläche von etwa 10^{-2} cm^2 eine merkliche Änderung des Potentials erscheinen läßt. Man kann also die Glieder mit F zusammennehmen und als konstant betrachten. Die Integrationskonstante dieser Gleichung bestimmt sich aus den Anfangsbedingungen; zur Zeit $t = 0$ (im Moment des Eintauchens) ist eine Bedeckung von einer Größe F_a vorhanden; das in diesem Moment gemessene Potential würde ε_a betragen. Durch Einführen der Anfangsbedingungen in Gleichung 8 und Zusammennehmen der entsprechenden Glieder erhält man

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha'} + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s} = -\frac{1}{\alpha} \ln \frac{F_a}{F} + \frac{1}{\alpha'} \ln \frac{F_a}{F} + \frac{1}{\alpha} \ln \frac{e_m - \varepsilon_a}{e_a - e_s} + At. \quad (10)$$

Der Ausdruck $\ln \frac{\alpha}{\alpha'}$ ist selbstverständlich konstant. Der Ausdruck F_a/F konvergiert bei fortschreitender Bedeckung sehr schnell gegen den Wert von F_a und ist infolgedessen ebenfalls konstant. Der Ausdruck $\ln \frac{e_m - \varepsilon_a}{e_a - e_s}$ ist definitionsgemäß eine Konstante. Nimmt man die Konstanten zusammen, so erhält man

$$t = M + N \log \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s} \quad (11)$$

als Gesetz für die zeitlichen Änderungen des Effektivpotentials bei fortschreitender Bedeckung. Nach diesem Ausdruck muß also der Logarithmus von $\frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ eine lineare Funktion der Zeit sein. In diesem Ausdruck ist e_m , das reversible elektrolytische Potential des Metalles, sicher konstant, weil ja die Konzentration des Elektrolyten in den Poren schon dadurch, daß es sich

um eine Sättigungskonzentration handelt, konstant ist. Dagegen braucht e_s a priori nicht konstant zu sein, und es ist zu untersuchen, unter welchen Umständen die in der Formel vorausgesetzte Konstanz von e_s vorhanden ist. Hierbei ist davon auszugehen, daß e_s als Potential an einer unangreifbaren Elektrode bestimmt ist durch die Konzentration eines bestimmten Stoffes, z. B. H_2 , in der Grenzschicht. Durch die Wirkung der Lokalströme tritt an dieser Elektrode Depolarisation ein, d. h. der depolarisierend wirkende Stoff wird durch die Wirkung des Stromes weggenommen und wird erneuert durch die natürliche Diffusion dieses Stoffes an die Elektrode. Das Potential ist also dann konstant, wenn die durch die depolarisierende Menge des Stromes verschwindende Menge des Depolarisators gleich ist der durch die Diffusion der zugeführten Menge. Dies gilt für alle Fälle, wo die depolarisierende Wirkung der Gesamtkonzentration des depolarisierten Stoffes proportional ist, d. h. für den Fall, daß gelöster Sauerstoff depolarisierend wirkt. Wirkt depolarisierend eine Oxydationskette vom Typus $Fe^{+++} + Fe^{++}$, so ist praktisch ein weit größerer Konstanzbereich zu erwarten, weil in diesem Fall nach den Untersuchungen von Peters⁵ u. a. das Potential über ein ziemlich weites Konstanzbereich $Fe^{+++} + Fe^{++}$ konstant bleibt.

Da in dem vorliegenden Fall der Schichtelektrode von außen keinerlei Potential aufzwingungen wird, bewegt man sich über ein ziemlich weites Gebiet in einem Reststromgebiet, in welchem das Potential praktisch konstant ist. Ausnahmen werden dann eintreten, wenn die Elektrode, wie dies z. B. bei aktivem Chrom und Chromlegierungen der Fall ist, im Anfang Wasserstoff entwickelt. Dadurch tritt in der ganzen Umgebung der Elektrode, also auch an der Deckschicht, eine Sättigung des Elektrolyten mit Wasserstoff ein, welche abklingt, wenn die Lokalstromstärke klein wird. In solchen Fällen wird man also eine Änderung des Ausdruckes mit der Zeit finden, u. zw. in der Weise, daß die zur Erreichung eines bestimmten Effektivpotentials notwendige Zeit größer wird, d. h. die Differenz des logarithmischen Ausdruckes für gleiche Zeiten werden in diesem Fall im Anfang kleiner sein.

Zur Prüfung ist es also notwendig, das elektrolytische Potential des Metalles und das Endpotential (Schichtpotential), das es in dem betreffenden Elektrolyten annimmt, zu kennen. Als reversibles elektrisches Potential des Metalles kann, ohne große Bedenken, das Einzelpotential eingesetzt werden, weil in den Poren der Schicht immer eine gewisse Sättigung an Metallionen vorhanden ist und kleine Änderungen der Größe e_m auf die Größe des resultierenden Ausdruckes nur geringen Einfluß haben. Leider ist eine direkte, unabhängige Bestimmung des Schichtpotentials e_s bis jetzt nicht möglich. Praktisch bedeutet

⁵ Peters, Z. physikal. Chem. 26, 1898, S. 193; Maitland, Z. Elektrochem. 21, 1906, S. 263.

e_s dasjenige Potential, welches die Elektrode zeigen würde, wenn sie vollständig mit einer Schicht bedeckt ist, d. h. wenn der Korrektionskoeffizient gleich 1 geworden ist. Wir haben diesen Wert praktisch als jenen Potentialwert ermittelt, den das Effektivpotential nach Verlauf der Potential-Zeitkurve asymptotisch zustrebt.

Bei den von uns betrachteten Beispielen liegt dieser Wert einige Millivolt über den letzt beobachteten Potentialwerten. Im nachstehenden sind drei Kurven für den Stromabfall von Aluminium in destilliertem Wasser, n. Natriumphosphat und $\frac{1}{10}$ Natriumbikarbonatlösung gegeben. Als Elektrode wurde

Tabelle 1.

Aluminium in dest. Wasser.

$$e_0 = -1.50; e_s = 0.400.$$

t	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	
0	0.87	0.63	0.127	—	
4	0.73	0.77	0.368	0.241	
8	0.60	0.90	0.653	0.285	
12	0.50	1.00	1.000	0.347	
16	0.45	1.05	1.322	0.322	
20	0.430	1.07	1.553	0.231	
24	0.420	1.08	1.733	0.180	
28	0.413	1.09	1.922	0.189	
32	0.409	1.09	2.193	0.271	
36	0.406	1.09	2.339	0.146	
40	0.403	1.10	2.561	0.222	
				Mittel	0.243

Tabelle 2.

Aluminium in n. Phosphat.

$$e_0 = -1.50; e_s = -0.400$$

t	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	
0	0.94	0.56	0.018	—	
5	0.80	0.70	0.243	0.225	
10	0.65	0.85	0.532	0.289	
15	0.57	0.93	0.737	0.206	
20	0.49	1.01	1.050	0.312	
25	0.46	1.04	1.24	0.19	
30	0.43	1.07	1.55	0.31	
35	0.42	1.08	1.73	0.18	
40	0.41	1.09	2.04	0.31	
45	0.405	1.09	2.34	0.30	
				Mittel	0.232

Tabelle 3.

Al in $n = 10$ NaHCO_3 .

t	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.
0	0.93	0.57	0.02	—
5	0.66	0.84	0.50	0.48
10	0.46	1.04	1.22	0.72
15	0.43	1.07	1.58	0.36
20	0.415	1.085	1.82	0.24
25	0.407	1.093	2.38	0.56
30	0.403	1.097	2.98	0.60
			Mittel	0.49

ein Aluminiumdraht von 1 mm Durchmesser, welcher mit Pizein in ein Glasrohr eingekittet war und etwa 2 cm freie Länge hatte. Der Draht wurde vor dem Einsetzen in den Elektrolyten abgeschmirgelt, rasch eingetaucht und mit der Potential-

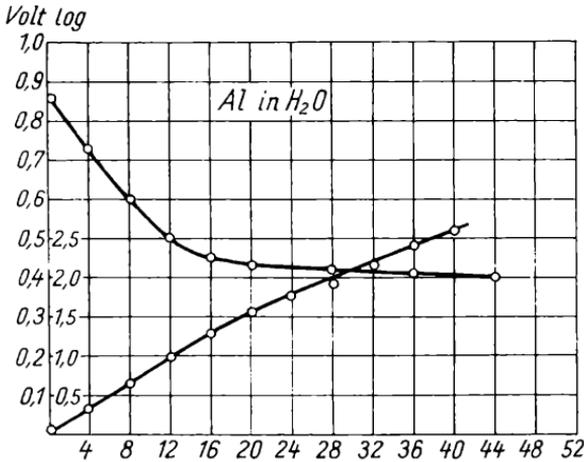


Fig. 1.

messung, welche mit einem Röhrenvoltmeter vorgenommen wurde, begonnen. Die beobachteten Punkte, welche sich zu einer kontinuierlichen Kurve zusammenschlossen, sind in den Tabellen in Spalte 1 und 2 eingetragen. Spalte 3 und 4 enthält die Differenzen $e_m - \varepsilon$ und $\varepsilon - e_s$, die Spalte 5 den Logarithmus $\frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ und die Spalte 6 die Differenzen für gleiche Zeitabschnitte. Fig. 1 zeigt als Kurve a das Potential mit der Zeit und als Kurve b den Verlauf des Ausdruckes $\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$ mit der Zeit.

Die Konstanten zeigen, absolut genommen, eine ziemlich große Schwankung. Der mittlere Fehler berechnet sich zu

± 10%. Der verhältnismäßig große Fehler erklärt sich aus der Größe der Differenz $\varepsilon - e_s$, welche, wie ein Blick auf die Tabellen zeigt, an der Grenze der Meßgenauigkeit steht. Wichtig für die Beurteilung des Resultates ist, daß die Konstanten trotz des verhältnismäßig großen Zeit- und Spannungsintervalls keinen systematischen Gang zeigen.

In den nachstehenden Tabellen geben wir die Auswertung der Kurven, welche von Tammann und Sotter a. a. O. publiziert wurden. In der Arbeit von Tammann und Sotter war der Kurvenverlauf so dargestellt, daß die gesamte Kurve in zwei logarithmische Gerade zerlegt war. Die Tatsache, daß die hier abgeleitete Beziehung über den Bereich der beiden logarithmischen Geraden gilt, beweist unseres Erachtens, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse besser wiedergibt als die von Tammann und Sotter gewählte Darstellung. Hier wurde so verfahren, daß die Kurven ausgemessen und tabelliert wurden. Als e_m wurde das von Tammann und Sotter jeweils ermittelte aktive Potential eingesetzt, das e_s wurde in der

Tabelle 4.

t	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	0.030	0.410	-0.110	0.330	2	6.1
4	0.200	0.580	+0.200	0.225	2	8.9
6	0.300	0.680	+0.256	0.225	2	8.9
8	0.385	0.765	+0.171	0.208	2	9.6
10	0.442	0.822	+0.858	0.298	5	16.8
15	0.495	0.875	1.156	0.244	5	20.5
20	0.520	0.900	1.400	0.360	6	16.7
26	0.540	0.920	1.760	0.295	13	44
40	0.549	0.928	1.055	0.438	10	22.8
50	0.553	0.933	2.493	0.477	10	21.0
60	0.555	0.935	2.970	—	—	175.3
	$e_0 = -0.38$					
	$e_s = +0.556$	$e_0 - e_s = 0.936$		M Mittel		17.5

Tabelle 5.

t	$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
1	-0.05	0.330	-0.260	0.560	4	7.1
5	+0.24	0.620	+0.300	0.550	5	9.1
10	+0.435	0.815	0.850	0.395	5	12.7
15	+0.500	0.880	1.245	0.27	5	18.5
20	+0.522	0.902	1.51	0.28	10	35.7
30	+0.535	0.915	1.785	0.28	10	35.7
40	+0.542	0.922	2.062	0.43	10	23.3
50	+0.547	0.927	2.49	0.48	10	20.8
60	+0.549	0.929	2.967	—	—	162.0
	$e_0 = -0.38$					
	$e_s = +0.550$	$e_0 - e_s = 0.930$		M Mittel		20.4

Tabelle 6.

t		$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
1	-0.05	0.330	0.610	-0.27	—	—	—
5	+0.31	0.690	0.250	+0.44	0.71	4	5.6
10	0.46	0.840	0.101	0.92	0.48	5	10.4
15	0.52	0.900	0.041	1.34	0.42	5	11.9
20	0.545	0.925	0.016	1.76	0.42	5	11.9
30	0.550	0.930	0.011	1.93	0.17	10	59
40	0.555	0.935	0.006	2.19	0.26	10	38
50	0.559	0.939	0.002	2.67	0.48	10	21
60	0.560	0.940	0.001	2.97	0.30	10	33

} 33

$e_0 = -0.38$
 $= +0.561$

$e_0 - e_s = 0.941$

M Mittel **20.1**

Tabelle 7.

Fig. 9, Kurve 1.

$$e_0 = -0.90; e_s = -0.02.$$

t		$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.76	0.24	0.74	-0.49	0.39	3	7.7
5	-0.51	0.39	0.49	-0.10	0.34	5	14.7
10	-0.34	0.56	0.32	+0.24	0.29	5	17.2
15	-0.22	0.68	0.20	0.53	0.27	5	18.5
20	-0.14	0.76	0.12	0.80	0.30	10	33.3
30	-0.085	0.815	0.065	1.10	0.22	10	45.4
40	-0.06	0.84	0.04	1.32	0.31	10	32.2
50	-0.04	0.86	0.02	1.63	0.31	10	32.2
60	-0.03	0.87	0.01	1.94	—	—	—

} $143 \cdot 1 = 35.8$

$e_0 - e_s = 0.880$

Tabelle 8.

Fig. 9, Kurve 2.

$$e_0 = -0.90; e_s = +0.13.$$

t		$e_m - \varepsilon$	$\varepsilon - e_s$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	N
2	-0.24	0.66	0.37	0.25	0.42	3	7.15
5	-0.05	0.85	0.18	0.67	0.13	5	38
10	-0.01	0.89	0.14	0.80	0.08	5	62.5
15	+0.02	0.92	0.11	0.92	0.10	5	50
20	0.04	0.94	0.09	1.02	0.19	10	52.5
30	0.07	0.97	0.06	1.21	0.18	10	55.5
40	0.09	0.99	0.04	1.39	0.31	10	31.2
50	0.11	1.01	0.02	1.70	0.29	10	34.5
60	0.12	1.02	0.01	2.01	—	—	—

} $325 \cdot 2 = 46.5$

$e_0 - e_s = 1.030$

Tabelle 9.

Fig. 10, Kurve 1.

$$e_0 = -0.40; e_s = +0.29.$$

t	$\varepsilon - e_s$	$e_m - \varepsilon$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	λ
2	-0.20	0.20	0.51	-0.41	—	—
4	-0.05	0.35	0.36	0.0	0.41	2
6	+0.05	0.45	0.26	+0.24	0.24	2
8	0.14	0.54	0.17	0.50	0.26	2
10	0.17	0.57	0.14	0.61	0.11	2
15	0.195	0.59	0.12	0.69	0.09	5
20	0.225	0.62	0.09	0.84	0.15	5
30	0.25	0.65	0.06	1.03	0.19	10
40	0.27	0.67	0.04	1.22	0.19	10
50	0.285	0.685	0.025	1.44	0.22	10
60	0.30	0.70	0.01	1.84	0.40	10

} $239 \cdot 4 = 47 \cdot 9$

$e_0 - e_s = 0.69$

Tabelle 10.

Fig. 10, Kurve 2.

$$e_0 = -0.40; e_s = +0.41.$$

t	$\varepsilon - e_s$	$e_m - \varepsilon$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	λ
2	-0.05	0.35	0.465	0.12	0.21	2
4	+0.05	0.45	0.365	+0.09	0.18	2
6	0.13	0.53	0.285	0.27	0.18	2
8	0.20	0.60	0.215	0.45	0.13	2
10	0.245	0.645	0.170	0.58	0.16	5
15	0.29	0.69	0.125	0.74	0.14	5
20	0.32	0.72	0.095	0.88	0.18	10
30	0.35	0.75	0.065	1.06	0.23	10
40	0.375	0.775	0.04	1.29	0.31	10
50	0.39	0.795	0.02	1.60	0.61	10
60	0.41	0.81	0.005	2.21	—	—

} $198 \cdot 4 = 39 \cdot 7$

$e_0 - e_s = 0.81$

Tabelle 11.

Fig. 10, Kurve 3.

$$e_0 = -0.40; e_s = +0.41.$$

t	$\varepsilon - e_s$	$e_m - \varepsilon$	$\ln \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$	Diff.	Δt	λ
2	+0.07	0.47	0.47	—	—	—
4	0.21	0.61	0.33	+0.27	0.27	2
6	0.295	0.695	0.245	0.45	0.18	2
8	0.37	0.77	0.17	0.65	0.20	2
10	0.42	0.82	0.12	0.83	0.18	2
15	0.48	0.88	0.06	1.17	0.34	5
20	0.51	0.91	0.03	1.48	0.31	5
30	0.528	0.918	0.012	1.89	0.41	5
40	0.538	0.938	0.002	(2.67)	(0.78)	10
50	0.54	0.94	—	—	—	—
60	0.54	0.94	—	—	—	—

} $100 \cdot 4 = 14 \cdot 4$

$e_0 - e_s = 0.94$

oben erwähnten Weise ermittelt. Die ersten drei Tabellen beziehen sich auf Messungen in Luft, Tabellen 7—11 auf den jeweiligen Elektrolyt, welcher meistens reduzierende Zusätze enthielt. Ein Blick auf die berechneten Differenzen zeigt, daß dieselben in den ersten 10—20 Minuten einen steigenden Gang haben, von da ab aber in den Fehlergrenzen der Messungen eine gute Konstanz aufweisen.

Die Kurven von T a m a n n und S o t t e r sind auf die Art gewonnen, daß nach kurzer kathodischer Polarisation (Wasserstoffentwicklung) die Elektroden sich selbst überlassen wurden. Nach dem oben Auseinandergesetzten war hier ein Gang der Konstanten im Anfang, wie er tatsächlich gefunden wurde, zu erwarten. Aus den Versuchen geht klar hervor, daß eine kurze kathodische Polarisation die Bedeckung einer Chrom- oder

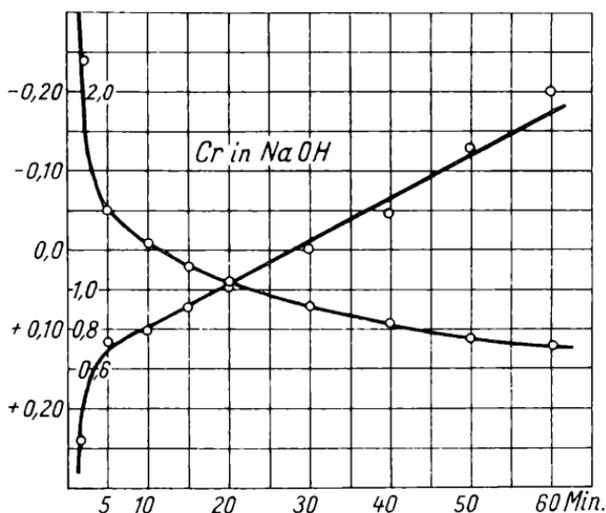


Fig. 2.

Chromlegierungsanode nicht wesentlich verändert. Sehr interessant ist die Tatsache, daß die Natur des Elektrolyten auf die Potentialdifferenz der Extremwerte $e_0 - e_s$ nur einen sehr geringen Einfluß hat. Damit hängt offenbar zusammen, daß der zeitliche Verlauf von dem eventuellen Gehalt des Elektrolyten an Reduktionsmitteln kaum beeinflusst wird. Diese Tatsache ist nach der Bedeckungstheorie ohneweiters verständlich.

Zweifellos erklären sich auch durch die Bedeckungsvorstellungen die Versuche über das Verhalten abgeschmirgelter Elektroden nach kathodischer Polarisation (a. a. O., S. 264). Durch Abschmirgeln wird die Haut weitgehend entfernt. Es ist daher, auch wenn sie sich an der Luft neu bildet, anfänglich ein wesentlich geringerer Bedeckungsgrad zu erwarten. Infolgedessen geht das Chrom nicht nur durch Chromdeckschichten-Lokalelement, sondern auch Chrom-Eisen-Lokalelemente

unter starker Wasserstoffentwicklung in Lösung. Dadurch wird der Vorgang der Deckschichtenbildung, wie auch aus den Versuchen des einen von uns mit N o a c k und deren Erklärung nach der Schichttheorie in der angezogenen Arbeit von uns hervorgeht, zunächst sehr langsam vor sich gehen und erst nach längerer Zeit, in der dort befindlichen Figur nach 240 Minuten, in den normalen Bedeckungsabfall übergehen, für welchen die hier angeleiteten Gesetze gelten.

Zusammenfassung.

In vorstehender Arbeit wurde eine Bedeckungstheorie des Potentialabfalls von Metallen, welche die Erscheinung der Selbstpassivierung zeigen, auf Grund des Faradayschen und Ohmschen Gesetzes entwickelt. Die Theorie führt zu dem Aus-

druck $t = M + N \log \frac{e_m - \varepsilon}{\varepsilon - e_s}$, wo t die Zeit vom Eintauchen ab,

e_m das reversible Potential des Metalles in den Poren, e_s das Potential der Schicht und ε das zur Zeit t gemessene Potential (Effektivpotential) der Elektrode bedeutet. In der Diskussion dieser Formel wurde der Gültigkeitsbereich dahin festgestellt, daß sie erst bei ziemlich weitgehender Bedeckung der Elektrode gültig ist und daß eine Konstanz des Ausdruckes dann zu erwarten ist, wenn das Diffusionspotential der Schicht (e_s) konstant geworden ist. Die Auswertung von Versuchen an Aluminiumelektroden zeigt die Gültigkeit im vollen Umfang. Auch die von T a m m a n n und S o t t e r ermittelten Potentialabfallkurven von kathodisch vorpolarisierten Chrom-Eisenelektroden zeigen die Gültigkeit der abgeleiteten Beziehung mit Ausnahme des anfänglichen Kurvenverlaufes, welcher zweifellos aus der Änderung des Schichtpotentials vom Wasserstoffpotential zum Diffusionspotential in der Lösung erklärt werden konnte. Das Phänomen der Selbstpassivierung in diesen Fällen ist demnach einwandfrei als ein Fall von Deckschichtenpassivierung aufgeklärt.

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 X. Über das Zeitgesetz der Selbstpassivierung. 569-579](#)