Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XI

Über das anodische Verhalten und die Passivität von Eisen in Natriumsulfatlösungen

Von

Wolf J. Müller und Willibald Machu

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

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Nachdem durch die Arbeit des einen von uns mit Löwy¹ das anodische Verhalten von Eisen in Schwefelsäure verschiedenster Konzentration mit Hilfe der Passivierungszeit-Methode weitgehend aufgeklärt worden war, war es von Interesse, das Verhalten in einem neutralen SO_4 "-haltigen Elektrolyten zu studieren. Als solcher wurde Natriumsulfat angewendet.

Wir schildern zunächst qualitativ die Erscheinungen, welche sich bei anodischer Behandlung einer geschützten Eisenanode in n. Natriumsulfatlösung abspielen, und gehen dann zu den quantitativ auf Grund der Anfangsstromstärke-Passivierungszeitbeziehung erhaltenen Resultaten über.

Die Versuchstechnik war die in der Arbeit mit Löwyl.c. geschilderte, nur daß als Elektrolyt Natriumsulfatlösung zur Anwendung kam. Kleine Änderungen der Versuchstechnik, welche sich im Laufe der Versuche als notwendig erwiesen, werden an geeigneter Stelle mitgeteilt werden. Setzt man eine geschützte Eisenelektrode, welche in der üblichen Weise durch Schleifen bis Schmirgelpapier 00 vorbereitet wurde, in 1 n. Natriumsulfatlösung ein und schließt den Strom mit einer beliebig angelegten Spannung, so tritt in allen Fällen die Passivierung so schnell ein, daß die Stromstärke gleich nach Stromschluß konstant wird und bei einem wirksamen Potential von über 2 Volt sofort Sauerstoffentwicklung eintritt. Spült man die Elektrode 1 Minute mit Sauerstoff, so ändert sich im Verhalten der Eisenelektrode nichts. Wenn man dagegen nach dem Passivieren mit hohen Stromdichten, z. B. 15 Volt, 0.34 Amp., die Elektrode mit einer kleinen rotierenden Bürste abbürstet, so erhält man auch nach der früher geschilderten Methode - Ab-

¹ W. J. Müller und O. Löwy, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II, Über den Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 47 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1528, S. 47 ff. Dieselben, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 73 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1929, S. 1025.

stellen des Stromes, eine Minute Rasten — zunächst noch einige Male momentane Passivierung, bei Fortfahren mit dieser Behandlung kommt man aber dann zu meßbaren Passivierungszeiten, welche jedoch immer noch wesentlich kürzer als die bei gleichen Stromdichten in n. Schwefelsäure erhaltenen sind. Zeichnet man die so erhaltenen Zeitwerte für verschiedene Stromdichten in ein doppeltlogarithmisches Zeit-Anfangsstromstärke-Koordinationsystem ein, so erhält man, wie Fig. 1, Kurve A, zeigt, außerordentlich stark streuende Werte, durch welche eine rationelle Anfangsstromstärke-Zeitkurve nicht zu legen ist. Die Ermittlung des Grundes für dieses unregelmäßige Verhalten ergab zugleich den Weg, auf welchem man erwarten konnte, reproduzierbare Maximalwerte zu erhalten.

Nach den Untersuchungen von Evans², Freundlich, Patscheke, Zocher³ u. a. bedeckt sich das Eisen an der Luft mit einer Oxydschicht. Behandeln wir nun dieses Eisen anodisch in einem Elektrolyten, welcher diese Oxydschicht nicht auflöst, so kommen für das aktive Inlösunggehen nur diejenigen Stellen des metallischen Eisens in Betracht, welche in den Poren dieser Oxydschicht liegen. Durch das Abbürsten der Elektrode wird diese Oxydschicht teilweise oder vollständig entfernt; sowie aber das Eisen aktiv geworden und mit Luft oder sauerstoffhaltigen Elektrolyten in Berührung gekommen ist, wird diese Oxydschicht teilweise oder ganz zurückgebildet. Um nun möglichst richtige Werte für eine von Oxydschichten nicht bedeckte Eisenoberfläche zu erhalten, mußten also die Versuche so angestellt werden, daß zwischen der Sauerstoffentwicklung an der passiven Elektrode, welche nach früheren und den Erfahrungen unserer vorläufigen Versuche nicht von einer Oxydhaut bedeckt ist, und der Aktivierung eine möglichst kurze Zeit verstreicht. Hiefür mußte in erster Linie vermieden werden, daß die Elektrode während des Versuches durch Wechseln des Elektrolyten u. dgl. mit Luft in Berührung kommen kann. Da aber diese Oxydschichtbildung, welche die Passivierungszeit verkürzt, schon bei 1 Minute langem Rasten des aktiven Eisens im Elektrolyten, wenn auch in geringem Maße eintritt, so wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Elektrode wurde passiviert, mit hoher Stromdichte an ihr Sauerstoff entwickelt, in der oben beschriebenen Weise mit der rotierenden Bürste gepinselt und insgesamt eine Minute lang Sauerstoff an der Elektrode bei hoher Spannung entwickeln gelassen. Södann wurde, ohne den Strom zu unterbrechen, die zu untersuchende Spannung am Potentiometer eingestellt und die Elektrode also ohne jede Stromunterbrechung unter Abstoppen der Zeit durch Berühren mit einem Zinkstab aktiviert, die Stromstärke notiert und die Zeit für den raschen Abfall der

² U. R. Evans, Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 1020.

³ H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Chem 130, 1927, S. 293 ff.

Stromstärke abgestoppt. Dabei war zu bemerken, daß sich die Maximalzeiten an einer frisch eingesetzten Elektrode nur sehr





langsam einstellten, u. zw. um so langsamer, je verdünnter der Elektrolyt war. Zur Demonstration dieses Anstiegs der Zeitwerte sind die nachfolgenden Versuchsreihen in Natriumsulfat-

 $\mathbf{582}$

lösungen angeführt. Man sieht, wie die Zeiten bei fortwährender Wiederholung des Verfahrens immer länger werden und zum Schluß z. B. für 1 n. Na_2SO_4 -Lösung mit ungefähr 6.8 Sekunden und 0.445 Amp./cm² konstant werden. (Tabelle 1.) Die Figuren 2-5 zeigen die Art und Reproduzierbarkeit dieser Ein-

Tabelle 1.

Elektrolyt 1.0028 n. Na₂SO₄; $F_0 = 1.058 \text{ cm}^2$; 20°; Elektrode auf 00-Scheibe geschliffen; nach jeder Messung eine Minute lang O₂ entwickelt und gepinselt, dann mit Zinkdraht aktiviert.

Volt	t Sekunden	i Amp.	i_0/cm^2	Anmerkung
$15 \cdot 0$	sofort passiv	_		
15.0	sofort passiv	_	_	<i>(</i>) , ,
15.0	$2 \cdot 3$	0.32	0.331	{Stromstoß
$15 \cdot 0$	sofort passiv	0.32	0.331	
15.0	$2\cdot7$	0.32	0.331	{ Stromstoß
$15 \cdot 0$	5.86	0.42	0.397	
$15 \cdot 0$	$5 \cdot 20$	0.42	0.397	
$15 \cdot 0$	5.86	0.42	0.392	
$15 \cdot 0$	3.70	0.31	0.320	
$15 \cdot 0$	4.96	0.42	0.302	
15.0	$5 \cdot 42$	0.43	0.407	
$15 \cdot 0$	5.12	0.43	0.407	
15.0	6.24	0.43	0.401	
$15 \cdot 0$	$5 \cdot 12$	0.43	0.407	
15.0	6.75	0.435	0.411	
$15 \cdot 0$	5.86	0.432	0.411	
$15 \cdot 0$	5.12	0.432	0.411	
$15 \cdot 0$	6.68	0.445	0.421	
$15 \cdot 0$	6.42	0.445	0.421	
$15 \cdot 0$	6.48	0.445	0.421	
$15 \cdot 0$	6.94	0.452	0.430	
$15 \cdot 0$	6.60	0.445	0.421	
$15 \cdot 0$	6.82	0.445	0.421	

stellung. Als Abszisse sind die Anzahl der oben geschilderten Operationen aufgetragen, als Ordinaten die dabei erreichten Passivierungszeiten in Sekunden. Die angelegten Spannungen betrugen bei Fig. 2, 3 und 4 15 Volt, bei Fig. 5 56 Volt. Die Stromdichten sind natürlich entsprechend den sehr verschiedenen Leitfähigkeiten der Elektrolyten sehr verschieden und sind die betreffenden Endwerte in folgender Tabelle 2 zu-

Tabelle 2.

Schaubild	Elektrolyt	Volt	<i>i</i> , aktiv	<i>i</i> , passiv
Fig. 2	0·1003 n. Na ₂ SO ₄	$15 \cdot 0$	0.083	0.064
Fig. 3	0·2507 n. Na ₂ SO ₄	15.0	0.162	0.130
Fig. 4	1.0028 n. Na ₂ SO ₄	$15 \cdot 0$	0.445	0.34
Fig. 5	1.7348 n. Na SO	5.6	0.196	0.114

sammengestellt. Man sieht auf allen Kurven das pulsierende Anwachsen der Zeiten, welche nach etwa 14—20 Operationen konstant werden und nur noch geringe Schwankungen in Bruchteilen von Sekunden zeigen. Die Kurve 5 zeigt das Verhalten während einer vollständigen Versuchsreihe. Nach



Fig. 2.





10 Operationen war die Zeit konstant geworden. Die gestrichelte Linie von 10-24 entspricht Versuchen mit verschieden anliegender Spannung, ebenso 24-26, desgleichen die Operationen von 39-48. Die extremsten Schwankungen der Zeiten für eine angelegte Spannung von 5.6 Volt sind 2 Sekunden. Das Mittel aus sämtlichen Werten betrug 29.62 Sekunden, so daß die größten Schwankungen $\pm 3.4\%$ betrugen. War dieser Zustand der Elektrode erreicht, so konnte man, wie oben geschildert, die angelegte Spannung ändern und die Passivierungszeiten für die Endstromstärke ermitteln. Diese Kontrolle, daß keine Veränderung der Elektrode vor sich gegangen war, wurde bei den



Fig. 4.



Messungen in verschiedenen Konzentrationen ab und zu mit derselben angelegten Spannung durchgeführt. Zur weiteren Illustration diene eine vollständige Versuchsreihe, wobei jedoch die Zahlen für die Einstellung weggelassen sind. Beim Durchsehen dieser Tabelle erkennt man, daß bei Wiederholung eines Versuches mit gleicher Stromdichte in verschiedenen Phasen des Versuches die Zeiten nur in geringen Fehlergrenzen schwanken. Tabelle 3, Kurve B (Fig. 1), zeigt die so erhaltenen i_0/t -Werte für n. Natriumsulfat, welche nach Art der Versuchs-

Tabelle 3.

Elektrolyt 1.0028 n. Na₂SO₄; $F_0 = 1.038 \text{ cm}^2$; Elektrode auf 00-Scheibe geschliffen; $t = 20.2^{\circ}$ C; Werte nach Präparierung der Elektrode.

Volt	Sekunden	i	i_0/cm^2	Anmerkung :
2.66	331.0	0.026	0.0538	Werte in Fig. 1,
10.5	11.85	0.310	0.0298	Kurve B, als
10.0	$14 \cdot 13$	0.285	0.2743	Krcuze aufgetragen
9.5	16.36	0.278	0.2673	
$8 \cdot 93$	17.88	0.253	0.2433	
13.5	7.40	0.410	0.394	
$15 \cdot 0$	6.82	0.445	0.421	
8.5	21.75	0.237	0.228	
$8 \cdot 0$	$22 \cdot 70$	0.220	0.2115	
7.44	31.00	0.205	0.194	
$7 \cdot 0$	33.00	0.188	0.181	
6.47	$37 \cdot 3$	0.168	0.162	
5.95	53.8	0.143	0.1376	
5.26	$73 \cdot 1$	0.132	0.127	
5.38	$63 \cdot 2$	0.138	0.133	
$5 \cdot 20$	71.5	0.133	0.128	
5.1	88.0	0.119	0.114	Parallelversuch, Werte
5.0	97.0	0.118	0.114	in Fig. 1, Kurve B. als
$4 \cdot 8$	$101 \cdot 2$	0.1126	0.108	Punkte aufgetragen
4.6	112.6	0.108	0.104	
4'35	128.4	0.101	0.097	
$4 \cdot 19$	140.6	0.096	0.095	
$4 \cdot 0$	136.6	0.093	0.0894	
$4 \cdot 9$	$99 \cdot 8$	0.1185	0.114	
3.86	$165 \cdot 8$	0.088	0.0847	
3.67	177.6	0.0823	0.0795	
3.47	210.3	0.0765	0.0736	
3.28	$243 \cdot 9$	0.020	0.0673	
3.12	$259 \cdot 0$	0.065	0.0626	
2.51	$433 \cdot 8$	0.046	0.0435	
$2 \cdot 40$	$426 \cdot 1$	0.043	0.0407	
2.31	$564 \cdot 7$	0.041	0.0388	
$2 \cdot 23$	588.4	0.0376	0.0355	
$2 \cdot 12$	$828 \cdot 3$	0.036	0.0340	
$2 \cdot 02$	983	0.0337	0.0318	
1.84	1363	0.030	0.0284	
2.96	$275 \cdot 5$	0.022	0.0238	
2.80	316•8	0.054	0.0511	
2.64	$365 \cdot 9$	0.0518	0.0490	
$2 \cdot 41$	535	0.043	0.0407	
2.52	406	0.047	0.044	

technik als die wahrscheinlichsten zu betrachten sind. Die Zahlen sind in 4 Versuchsreihen analog der oben geschilderten mit innerhalb der Fehlergrenzen liegender Reproduzierbarkeit gewonnen worden. Die der geschilderten Versuchsreihe entsprechenden Zahlenwerte sind durch Kreuzchen, die einer anderen Versuchsreihe durch Punkte wiedergegeben. Man sieht



ohne weiteres, daß diese Punkte der Gleichung einer logarithmischen Geraden

 $\log t_p = 0.123 - 1.878 \log i_0/F_0$

entsprechen, u. zw. sind die Zeiten für n. Natriumsulfat durchwegs etwas kürzer als die in n. Schwefelsäure, welche als Vergleich in Fig. 1 als Kurve C eingezeichnet ist.

Aus der Tatsache, daß die Kurven für n. Schwefelsäure für unbedecktes Eisen sehr ähnliche Werte aufweisen, ergibt sich die Frage, wie die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei Konstanthalten der SO_4 "-Konzentration auf 1 n. auf die Konstanten der Gleichung einwirkt. Die interessanteste Beobachtung dabei war wohl die, daß schon in einem Elektrolyten, der an Schwefelsäure 0·1 n., an Natriumsulfat 0·9 n. war, alle Erscheinungen, welche mit dem Vorhandensein einer Oxydschicht auf dem Eisen zusammenhängen, vollständig verschwinden. Man erhält wie bei allen Versuchen mit Schwefelsäure beim ersten Einsetzen einen Zeitwert für eine bestimmte Stromstärke, einen "Schleifwert", welcher beim Wiederholen in genau derselben Weise wie die mit Löwy beobachteten Werte reproduzierbar war, wobei der erste Schleifwert immer etwas höher als die späteren Spülwerte ist.

Eine weitere eigenartige Beobachtung, welche in den gepufferten Lösungen gemacht wurde, ist folgende: Wurde die Kurve nach dem alten Verfahren - 1 Minute Spülen, 1 Minute Rasten – aufgenommen, so erhält man z. B. für 0.25 n. Natriumsulfat und 0.75 n. Schwefelsäure die Werte für die mit dem Buchstaben B bezeichnete Kurve (Fig. 6). Wird dagegen nach dem oben geschilderten Verfahren unter anliegender Spannung aktiviert, wobei in saurer Lösung Eisendraht zur Verwendung kam, so erhält man die Punkte der mit a und b bezeichneten Geraden. Durch diese Punkte lassen sich zwei Gerade durchlegen, welche sich ungefähr bei 0.2 Amp. und 20 Sekunden schneiden. Die Kreuze beziehen sich auf einen Parallelversuch. Diese Erscheinung tritt in reiner n. Schwefelsäure nur noch in verschwindendem Maße auf, so daß wir sie als eine Besonderheit der gepufferten Lösung bezeichnen müssen. Daß die Zeiten mit Rasten in Fig. 6, Kurve B, etwas länger sind, erklärt sich zwanglos aus der von dem einen von uns schon 1924⁺ konstatierten Aufnahme von Wasserstoff durch das Eisen, welche die Passivierungszeit verlängert. In nachstehender Tabelle 4

Та	bel	le	4.
----	-----	----	----

B_{a}	$\log B_a$		μ_{a}	B_b
1.78	0.2506	1.	810	1.78
2.07	0.3143	1.	654	1.465
$2 \cdot 02$	0.3052	1.	548	0.938
$2 \cdot 02$	0.3052	1.	397	0.224
1.89	0.2767	1.	846	0.987
	$\log B_b$	n_b	p_H	
50 4	0.2506	1.810	0.884	
SO_4	0.1656	1.827	0.523	
$50_4 -$	0.0273	$2 \cdot 027$	0.279	
50, —	0.648	$2 \cdot 733$	0.152	
30 ₄ —	0.0057	$2 \cdot 534$	0.100	
	$ \begin{array}{r} B_{a} \\ 1 \cdot 78 \\ 2 \cdot 07 \\ 2 \cdot 02 \\ 2 \cdot 02 \\ 1 \cdot 89 \\ 30_{4} \\ 30_{4} \\ 30_{4} \\ - \\ 80_{4} \\ - \\ 80_{4} \\ - \\ 80_{4} \\ - \\ 30_{4} \\ $	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

⁴ W. J. Müller, Über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens, Z. Elektrochem. 30, 1924, S. 401. geben wir die Zahlenwerte der Konstanten B und n in den verschieden gepufferten Lösungen mit den entsprechenden Zahlen für die Gerade a und b. Es sind jeweils die beiden für die verschiedenen Kurven ermittelten Werte eingesetzt. Einen Überblick über den Verlauf der Erscheinungen geben die Fig. 7



Fig. 7.





und 8, in welchen B und n mit der Konzentration in üblicher Weise aufgetragen sind. Die B- und n-Werte für kleine Stromstärken, entsprechend den Geraden b sind durch Kreise, diejenigen für hohe Stromstärken entsprechend den Geraden adurch Kreuze bezeichnet. Während bei den gekreuzten Werten

irgendein wesentlicher Unterschied gegenüber n. Schwefelsäure nicht vorhanden ist, erscheint der Zusammenhang der Werte für kleine Stromdichten ein recht komplizierter zu sein, wofür sich allerdings theoretische Gründe einstweilen nicht angeben lassen.



Die Anfangsstromdichte Passivierungszeitkurve bei Veränderung der Konzentration des Natriumsulfats.

Die Kurven für die verschiedenen Natriumsulfatkonzentrationen von 0.1003 n. bis 1.7348 n. wurden unter Beobachtung

590

der Vorsichtsmaßregeln, welche oben betreffs der 1 n. Lösung geschildert wurden, aufgenommen. Fig. 9 zeigt die Kurven für $^{1}/_{10}$ n., $^{1}/_{4}$ n., $^{1}/_{2}$ n. und $^{3}/_{4}$ n. Natriumfulfat. Die weitere Konzentrationssteigerung auf 1 n. und 1.75 n. (beinahe Sättigung) ergibt Werte, die praktisch mit der Kurve für 0.75 n. identisch sind. Die Kurvengleichungen für sämtliche untersuchten Konzentrationen sind folgende:

0·1003 n. Na₂SO₄: 1	log	$t_p \equiv$	-0.483	-1.226	log	$i_{\rm 0}/F_{\rm 0}$
0·2507 n. Na ₂ SO ₄ : 1	log	$t_p =$	-0.453	-1.658	log	$i_{\rm 0}/F_{\rm 0}$
0·5014 n. Na ₂ SO ₄ : 1	log	$\hat{t_{v}} =$	-0.0043	-1.701	log	$i_{\rm 0}/F_{\rm 0}$
0•7523 n. Na ₂ SO ₄ : 1	log	$\hat{t_p} =$	0.106	-1.838	log	i_0/F_0
1.0028 n. Na_2SO_4 : 1	log	$\hat{t_{v}} =$	0.123	-1.878	log	i_0/F_0
1.7348 n. Na ₂ SO ₄ : 1	log	$\overline{t}_n =$	0.130	-1.940	log	i_0/F_0

In Tabelle 5 und 6 sind die B- und n-Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure für die untersuchten Konzentrationen eingetragen. Fig. 10 zeigt die Auftragungen der B- und n-Werte mit der Konzentration.

Tabelle 5.

Elektrolyt	B	$\log B$	n
0·1003 n. Na ₂ SO ₄	0.325	-0.483	1.226
0.2507 n. Na ₂ SO ₄	0.352	-0.423	1.658
0.5014 n. Na ₂ SO ₄	0.990	-0.0043	1.701
0.7523 n. Na ₂ SO ₄	1.28	0.106	1.838
$1.0028 \text{ n. Na}_2 \text{SO}_4$	1.33	0.123	1.878
1 · 7348 n. Na ₂ SO ₄	1.35	0.130	1.940

Tabelle 6.

Elektrolyt	B	$\log B$	н
0·1017 n. H ₂ SO ₄	0.016	-1.796	$2 \cdot 307$
0·2544 n. H ₂ SO ₄	0.194	-0.715	2.138
$0.5083 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$	0.783	-0.106	$2 \cdot 047$
0 · 7632 n. H ₂ SO ₄	1.336	0.122	$2 \cdot 034$
1.017 n. H ₂ SO ₄	$2 \cdot 04$	0.3092	1.827
1 499 n. H ₂ SO ₄	$2 \cdot 13$	0.3286	1.817
1.997 n. H_2SO_4	2.17	0.3367	1.728

In Fig. 11 sind die *B*-Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure als Kurve a und b eingetragen. Für die Schwefelsäure entsprechen die Kreuze (Kurve c) den seinerzeit von Löwy ermittelten Werten, die Punkte den von uns ermittelten Werten, bei welchen ebenfalls Aktivierung durch Berührung der passiven Eisenelektrode mit Eisendraht bewirkt worden war. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hohen Werte von Löwy bei 2 n. Säure schon durch eine Verlängerung der Passivierungszeit durch Wasserstoffaufnahme entstanden waren. Der Gang der Kurven bei Natriumsulfat und Schwefelsäure ist prinzipiell derselbe. Für die *n*-Werte, welche in gleicher Weise irgendein wesentlicher Unterschied gegenüber n. Schwefelsäure nicht vorhanden ist, erscheint der Zusammenhang der Werte für kleine Stromdichten ein recht komplizierter zu sein, wofür sich allerdings theoretische Gründe einstweilen nicht angeben lassen.



Die Anfangsstromdichte Passivierungszeitkurve bei Veränderung der Konzentration des Natriumsulfats.

Die Kurven für die verschiedenen Natriumsulfatkonzentrationen von 0.1003 n. bis 1.7348 n. wurden unter Beobachtung der Vorsichtsmaßregeln, welche oben betreffs der 1 n. Lösung geschildert wurden, aufgenommen. Fig. 9 zeigt die Kurven für $^{1}_{/10}$ n., $^{1}_{/4}$ n., $^{1}_{/2}$ n. und $^{3}_{/4}$ n. Natriumfulfat. Die weitere Konzentrationssteigerung auf 1 n. und 1.75 n. (beinahe Sättigung) ergibt Werte, die praktisch mit der Kurve für 0.75 n. identisch sind. Die Kurvengleichungen für sämtliche untersuchten Konzentrationen sind folgende:

0·1003 n. Na ₂ SO ₄ :	log	$t_p = \cdot$	-0.483	-1.226	log	$i_{ m o}/F_{ m o}$
0·2507 n. Na ₂ SO ₄ :	log	$t_{v} = \cdot$	-0.453	-1.658	log	i_0/F_0
0.5014 n. Na_2SO_4 :	log	$t_p = \cdot$	-0.0043	-1.701	\log	i_{0}/F_{0}
0 • 7523 n. Na ₂ SO ₄ :	log	$\hat{t_p} =$	0.106	-1.838	\log	i_0/F_0
1.0028 n. $Na_{2}SO_{4}$:	log	$t_p =$	0.123	-1.878	log	i_0/F_0
1 • 7348 n. Na ₂ SO ₄ :	log	$\hat{t_n} =$	0.130	-1.940	log	i_0/F_0

In Tabelle 5 und 6 sind die *B*- und *n*-Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure für die untersuchten Konzentrationen eingetragen. Fig. 10 zeigt die Auftragungen der *B*- und *n*-Werte mit der Konzentration.

Tabelle 5.

Elektrolyt	B	$\log B$	п
0.1003 n. Na ₂ SO ₄	0.325	-0.483	$1 \cdot 226$
0.2507 n. Na ₂ SO ₄	0.352	-0.423	1.658
0.5014 n. Na ₂ SO ₄	0.990	-0.0043	1.701
0·7523 n. Na ₂ SO ₄	1.28	0.106	1.838
1.0028 n. Na ₂ SO ₄	1.33	0.123	1.878
1 • 7348 n. Na ₂ SO ₄	1.35	0.130	$1 \cdot 940$

Tabelle 6.

Elektrolyt	B	$\log B$	п
0.1017 n. H ₂ SO ₄	0.016	-1.796	2.307
$0.2544 \text{ n. H}_{2}\text{SO}_{4}$	0.194	-0.715	2.138
0.5083 n. H ₂ SO ₄	0.783	-0.106	2.047
0.7632 n. H ₂ SO ₄	1.336	0.125	2.034
1.017 n. H ₂ SO ₄	$2 \cdot 04$	0.3092	1.827
1.499 n. H ₂ SO ₄	$2 \cdot 13$	0.3286	1.817
1.997 n. $H_{2}SO_{4}$	2.17	0.3367	1.728

In Fig. 11 sind die *B*-Werte für Natriumsulfat und Schwefelsäure als Kurve a und b eingetragen. Für die Schwefelsäure entsprechen die Kreuze (Kurve c) den seinerzeit von Löwy ermittelten Werten, die Punkte den von uns ermittelten Werten, bei welchen ebenfalls Aktivierung durch Berührung der passiven Eisenelektrode mit Eisendraht bewirkt worden war. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die hohen Werte von Löwy bei 2 n. Säure schon durch eine Verlängerung der Passivierungszeit durch Wasserstoffaufnahme entstanden waren. Der Gang der Kurven bei Natriumsulfat und Schwefelsäure ist prinzipiell derselbe. Für die *n*-Werte, welche in gleicher Weise in Fig. 12 aufgetragen sind, sind ebenfalls für Schwefelsäure jene Werte angeführt, welche durch Aktivierung mit Eisendraht erhalten wurden (Punkte) und einen einheitlichen fallen-









den Gang mit der Konzentration zeigen (Kurve B), während die n-Werte für Natriumsulfat mit der Konzentration ein deutliches Ansteigen zeigen (Kurve A). Das interessante Resultat

der Messungen ist wohl das, daß in beiden Fällen die Konstante *B* von kleinen SO_4 "-Konzentrationen an ein starkes Ansteigen zeigt, für welches, da es in Schwefelsäure und Natriumsulfatlösungen in gleicher Weise erfolgt, die SO_4 "-Ionenkonzentration verantwortlich gemacht werden muß.

Diskussion der Versuche im Sinne der Passivitätstheorie.

In der Arbeit mit Löwy war ausführlich auseinandergesetzt worden, daß die Reproduzierbarkeit der i_0/t -Kurven einen wichtigen Beweis dafür bildet, daß das in Schwefelsäure passivierte Eisen nicht mit irgendeiner oxydischen Schicht bedeckt ist. Dieser Beweis wurde unterstüzt durch Versuche, die spontane Aktivierung einer passiven Eisenelektrode durch die Abscheidung von Kupfer optisch-kinematographisch sichtbar zu machen und auch durch Oszillographenaufnahme zeitlich zu



Fig. 12.

erfassen. Beide Methoden ergaben übereinstimmend, daß die Aktivierung einer Eisenelektrode einen Zeitraum von unter ¹/₃₀ Sekunden erfordert, nach welcher Zeit die gesamte Oberfläche frei von jeder Bedeckung sein müßte, weil ja sonst eine Verkürzung der Passivierungszeit notwendig wäre. Die Voraussetzung dieser Überlegungen war die, daß jede Schutzschicht durch Verminderung der freien Fläche bei gleicher Stromdichte die Passivierungszeit verkürzen müßte. Für eine derartige Verkürzung konnten aber bei den Versuchen in sauren Lösungen keinerlei Andeutungen gefunden werden. Unsere oben geschilderten Versuche in Natriumsulfatlösung, welche die natürliche auf dem Eisen vorhandene Schutzschicht nicht auflöst, zeigen nun in eklatanter Weise die Wirkung einer derartigen Schutzschicht auf die Passivierungszeit. Die Passivierung einer frisch eingesetzten Elektrode geht bei allen angewendeten Natriumsulfatkonzentrationen praktisch momentan vor sich 5, während

⁵ Wir sind derzeit mit der Messung dieser Erscheinungen mit Hilfe des Oszillographen beschäftigt und hoffen, demnächst darüber berichten zu könner

schon bei einem $p_{\rm H} = 0.884$, das einer Lösung von 0.9 n. Natriumsulfat und 0.1 n. Schwefelsäure entspricht, sofort die normale, für die unbedeckte Fläche zu erwartende Passivierungszeit vorhanden ist. Diese beiden Tatsachen lassen wohl keinen anderen Schluß als den zu, daß die natürliche auf dem Eisen nach Evans, Freundlich u. a. vorhandene oxydische Schutzschicht schon bei diesem relativ hohen $p_{\rm H}$ quantitativ aufgelöst wird. Die Entfernung dieser Schutzschicht mit mechanischen Hilfsmitteln (Sauerstoffentwicklung, Bürsten der Elektrode mit der mechanischen Bürste) geht nicht momentan und auf einmal nicht vollkommen vor sich. Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß eine große Reihe von Operationen notwendig ist, um sie, wie wir annehmen, vollständig oder bis auf einen kleinen reproduzierbaren Rest zu entfernen. Dafür, daß die Entfernung eine vollständige ist, spricht unseres Erachtens die Tatsache, daß in n. Schwefelsäure und n. Natriumsulfat praktisch die gleiche spezifische Passivierungszeit gefunden wurde, und daß von der normalen Natriumsulfatlösung zu der mit 1/10 Schwefelsäure gepufferten ebenfalls nur sehr geringe Unterschiede vorhanden sind.

Ein weiteres wichtiges Resultat ist folgendes: Schon bei den Versuchen (mit Löwy) in Schwefelsäure hatten wir beobachtet, daß die Oberfläche einer Elektrode, solange sie sich im passiven Zustand befindet, vollständig blank bleibt, aber sofort zu rosten beginnt, wenn die Elektrode aktiv wird, was besonders gut bei Verwendung von 1/10 n. Schwefelsäure als Elektrolyt zu beobachten war. Die analogen Beobachtungen in Natriumsulfatlösung ergänzen dieses Bild. Die reproduzierbaren Längstpassivierungszeiten waren nur dann erreichbar, wenn die Elektrode unter anliegender Spannung durch Berühren mit einem Zinkdraht aktiviert wurde. Blieb die Elektrode im aktiven Zustand auch nur ganz kurze Zeit ohne Strom, so tritt eine deutliche Verminderung der Passivierungszeit ein, was nur durch die Bedeckung mit der normalen Schutzschicht unter der mit Flüssigkeit bedeckten Elektrode erklärt werden kann. Einerseits ist die passive Elektrode gegen Sauerstoff praktisch unempfindlich. Ob man an einer vollständig gereinigten Elektrode, die passiv geworden ist, Sauerstoff 1, 10 oder 15 Minuten lang entwickeln läßt, hat auf die nach dem Aktivieren ermittelte Passivierungszeit praktisch keinen Einfluß. Wäre die Passivierung durch eine sekundär gebildete Oxydschicht bedingt, so müßte diese nach allen Beobachtungen einen Einfluß auf die Passivierungszeit haben. ganz besonders in neutralen Natriumsulfatlösungen, welche ja schon auf die gewöhnliche auf dem Eisen vorhandene Schutzschicht nach unseren Versuchen nicht lösend einwirkt. Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß sich eventuell auf einer passiven Elektrode durch höherwertiges Inlösunggehen und Hydrolyse eine Oxydschicht ausbildet. Nach allem, was

beim Eisen beobachtet wurde, müßte eine solche Oxydschicht aber so wirken, daß die Passivierungszeit wesentlich verkürzt wird.

Dieser Fall ist in unserem Laboratorium von Fräulein Pustelnik, u. zw. durch Beobachtungen am Nickel, festgestellt worden. Es war früher beobachtet worden⁶, daß man bei einer bestimmten Behandlungsweise von Nickelelektroden reproduzierbare Passivierungszeiten erhält, welche mit steigen der Stromdichte kürzer werden und dem Anfangsstromstärke-Passivierungszeit-Gesetz gehorchen. Bei Auswertung dieser Kurven nach dem Bedeckungsgesetz war schon aufgefallen, daß die eigentliche Leitfähigkeit von der Leitfähigkeit des Nickelsulfats sehr weit abweicht. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden Versuche angestellt, welche noch nicht abge-



Fig. 13.

schlossen sind und über welche demnächst berichtet wird. Es soll hier nur ein Resultat vorweggenommen werden, welches geeignet ist, den Unterschied zwischen Eisen und Nickel zu beleuchten.

Benutzt man n. Schwefelsäure als Elektrolyten, so tritt an einer normal geschliffenen, geschützten Nickelelektrode die Passivierung sehr rasch ein; läßt man die Elektrode 1 Minute lang Sauerstoff entwickeln und aktiviert durch Berühren mit einem Zinkdraht, so erhält man entsprechend der Berührung mit dem Zinkdraht einen momentanen Stromstoß, die Elektrode bleibt aber passiv. Nur bei ganz kleinen Stromdichten erfolgt ein aktives Inlösunggehen, nach einigen Sekunden wird aber das Nickel wieder passiv. Läßt man die Elektrode im Eektrolyten rasten, so findet man, daß die Passivierungszeit mit der Rastzeit ansteigt, wie dies beispielsweise auf folgender Fig. 13 dargestellt ist. Dieses Verhalten kann nur so erklärt

⁶ W. J. M üller, Über das anodische Verhalten und die Passivität des Nickels. Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 559 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (11 b) 136, 1927, S. 559 ff.

werden, daß die passive Elektrode mit einer superoxydischen Schicht bedeckt ist, welche beim Stehen im Elektrolyten offenbar durch die Einwirkung von Lokalelementen am Nickel zerstört wird. Dies kann vielleicht als eine Bestätigung der Anschauung von Foerster aufgefaßt werden, wonach nach der Passivierung die Sauerstoffpassivierung erhalten wird. (Foerster u. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 1927, S. 406 ff.) Sie ist fernerhin in völliger Übereinstimmung mit den optischen Befunden von Tronstad, Zeitschr. f. phys. Chem. 142, 4. Heft, 1929, S. 272 ff., wonach eine passive Nickelanode starke Veränderungen des Reflektionsvermögens zeigt.

Wie aber aus unseren Beobachtungen am Eisen klar hervorgeht, kann man die Beobachtungen am Nickel nicht, wie dies Tronstad in seiner theoretischen Diskussion tut, auf das Eisen übertragen. Die Beobachtungen von Tronstad am Eisen in sauren Lösungen weisen vielmehr auch darauf hin, daß beim Eisen eine solche Schicht in saurer Lösung nicht auftritt[†]. Auf Seite 272 der Arbeit entwickelt Tronstad im Anschluß an die Arbeiten von Haber und Goldschmid eine Theorie der anodischen Passivierung in n. Schwefelsäure, welche kurz folgendermaßen skizziert wird:

"In der an die Elektrode grenzenden Flüssigkeitsschicht sind SO"4-. OH'- und H-Ionen sowie H2O-Dipole vorhanden. Bei anodischem Stromdurchgang mit geringer Stromdichte sind genügend SO"4-Ionen und H₂O-Dipole anwesend, um das Metall als hydratisierte Fe^{···}-lonen in Lösung zu bringen. Es tritt keine Passivierung ein. Wenn keine Entladung von Anionen stattfindet, d. h. wenn der Stromtransport durch die Elektrodenoberfläche nur von Fe''- und Fe'''-lonen besorgt wird, kann sich der Gehalt an H'-Ionen und OH'-Ionen in der Grenzschicht nur infolge des elektrolytischen Stromtransportes verändern, da H'- und OH'-Ionen bei der Dissoziation des Wassers nur in gleicher Konzentration entstehen können. H'-Ionen wandern aber bei dem Stromdurchgang aus der Grenzschicht heraus, und OH'-Ionen wandern hinein, und so wird das pH immer größer. Es tritt zuletzt ein stationärer Zustand ein, in welchem die Grenzschicht eine von den Versuchsbedingungen, wie z. B. von dem Anodenpotential. Zusammensetzung der Lösung, Diffusionsgeschwindigkeit der H-Ionen usw., abhängige Zusammensetzung hat. Bei einer genügend hohen Stromdichte und hiemit zusammenhängendem Anodenpotential werden für oder Fe^{··}-Ionenkonzentrationen sowie p_H in der Grenzschicht Fe * so groß, daß das Innenprodukt irgendeines hydratisierten Oxydes. В. Ferro-Ferrihydroxyds, größer als das Löslichkeitsprodukt wird, so daß sich dieses Oxyd ausscheiden kann. Die Elektrode kann an gewissen Stellen von diesem Oxyd bedeckt werden, was eine Erhöhung der Strom-Folge hat. Diese erhöhte Stromdichte dichte an den nicht bedeckten

Die Beobachtungen von Tronstad in alkalischen Lösungen können hier als entscheidend nicht herangezogen werden, weil nach unseren heutigen Kenntnissen und auch nach dem, was wir in neutraler Lösung beobachtet haben, die am Eisen vorhandenen Oxydschichten in alkalischen Lösungen durch die Polarisation nicht entfernt werden. Der Widerspruch der Resultate von Tronstad und der früheren Ergebnisse von Müller und Königsberger sind auf die verschiedene Art, wie die anodische Behandlung vorgenommen wurde, zurückzuführen.

bewirkt nach obigem eine noch schnellere Oxyd
schichtbildung. Zuletzt ist die ganze Elektrode bedeckt $^{\rm 8, ``}$

Diese Darstellung ist im strikten Widerspruch mit den von uns beobachteten Tatsachen.

1. Es wurde von uns nicht nur für n. Schwefelsäure, sondern auch für Schwefelsäure und Natriumsulfat der verschiedensten Konzentrationen erwiesen, daß Eisen als Anode primär bis zu Stromdichten über 1 Amp./ cm^2 , also sehr hohen Stromdichten, zweiwertig in Lösung geht.

2. Die Natur der entstehenden Schicht in Schwefelsäure als Elektrolyt wurde durch Messung der Leitfähigkeit in der Schicht an Hand des Bedeckungsgesetzes und durch direkte photographische Aufnahmen im polarisierten Licht einwandfrei als Eisensulfatheptahydrat nachgewiesen. Ebenso wurde nachgewiesen, daß nach erfolgter Passivierung diese Schicht sich quantitativ wieder auflöst. Da die Leitfähigkeit in der Schicht der Leitfähigkeit einer gesättigten Eisensulfatlösung entspricht, kann von einer weitgehenden Hydrolyse, wie sie



Fig. 14.

Tronstad annehmen muß, nicht die Rede sein. Eine derartige Hydrolyse nach erfolgter Bedeckung mit Ferrosulfat, wo die effektive Stromdichte schon sehr hoch gestiegen ist, hatte übrigens schon Evans zur Deutung unserer Bedekkungsversuche mit Hilfe der Oxydschichttheorie in ähnlicher Weise, wie dies Tronstad macht, heranzuziehen versucht. Aber auch diese Erklärung, welche wenigstens die experimentell sichergestellte Bedeckung mit Eisensulfat berücksichtigt, scheitert an der Tatsache, daß einmal die Aktivierung, wie vorstehende Oszillographenaufnahme Fig. 14 zeigt, in einer Zeit unter 1/30 Sekunden erfolgt und weiterhin besonders an der hier neu mitgeteilten Tatsache, daß eine solche Bedeckung der passiven Elektrode mit einem Oxyd, wie die oben angeführten

⁸ Der erwähnte Bedeckungsprozeß ist mit dem von W. J. Müller skizzierten vergleichbar. Es ist auch möglich, daß diese hydrierte Oxydschicht eine Leitfähigkeit besitzt, die mit der Größenordnung der Leitfähigkeit des hydratisierten Salzes übereinstimmt. Eine quantitative Übereinstimmung mit der Müller schen Zahlenangabe ist so möglich.

Versuche am Nickel eindeutig zeigen, die Passivierungszeit entsprechend der Bedeckung wesentlich verkürzen.

Auch unsere Versuche am Blei, bei welchen ja alle Erscheinungen in einem bedeckten Zustand vor sich gehen, zeigen einwandfrei, daß die chemische Passivierung zunächst in einer Umwandlung des Metalles bestehen muß und daß auch die sekundäre Bildung höherer Oxyde oder höherwertiges Inlösunggehen eines Metalles nicht mit einer kontinuierlichen, sondern mit einer sprungweisen Potentialänderung des Metalles verbunden sind.

Zusammenfassung.

Die Untersuchungen der anodischen Passivierung von Eisen in Natriumsulfatlösungen ergaben, daß die Erscheinungen weitgehend von der von Natur aus auf dem Eisen befindlichen Oxydhaut beeinflußt werden. Die Bildung dieser Oxydhaut erfolgt sowohl in Luft wie auch in luftgesättigten Elektrolyten außerordentlich schnell. Zur Ermittlung der Passivierungszeiten an schichtfreien Oberflächen mußte deshalb so verfahren werden, daß die passive Elektrode unter angelegter Spannung aktiviert und auf diese Art die Passivierungszeit für die möglichst schichtfreie Eisenoberfläche bestimmt wurde. Die so ermittelten Zeitwerte (Maximalzeitwerte) genügen der früher abgeleiteten Beziehung zwischen Anfangsstromstärke und Zeit

$$t_p \equiv B \left(i_0 / F_0 \right)^{-n}$$

vollkommen. Die so ermittelten Konstanten (spezifische Passivierungszeit B und Exponent n) zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf wie in den entsprechenden Schwefelsäurelösungen, bei den kurzen Zeiten ist der Einfluß eines Zusatzes von Natriumsulfat zur Schwefelsäure ein verhältnismäßig kleiner. Die Versuche ergaben in Übereinstimmung mit früheren Versuchen mit Löwy einwandfrei, daß das passivierte Eisen von keinerlei irgendwie gearteter Schutzschicht bedeckt sein kann und ergaben darüber hinaus, daß eine irgendwie geartete Schutzschicht, sofern sie im Elektrolyten nicht löslich ist, die Passivierungszeit in wesentlicher Weise beeinflußt. Daß unter Umständen auch an passiven Elektroden eine oxydische Schutzschicht auftreten kann, und daß eine solche die Passivierungszeit in der zu erwartenden Weise beeinflussen könnte, ist an vorläufigen Versuchen an Nickel, welche in den optischen Versuchen von Tronstad in bester Weise übereinstimmen, erwiesen worden. Die von Tronstad im Anschluß an die Vorstellung von Haber und Goldschmid entwickelte Theorie der Passivierung von Eisen in sauren Lösungen, läßt sich mit den experimentell ermittelten Tatsachen nicht in Einklang bringen, da sich aus ihr notwendigerweise eine Verkürzung der Passivierungszeit am Eisen ergeben würde.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften</u> mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Müller Wolf Johannes, Machu Willibald

Artikel/Article: <u>Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XI. Über das</u> anodische Verhalten und die Passivität von Eisen in Natriumsulfatlösungen. <u>580-598</u>