©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen V

Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles

Von

Wolf Johannes Müller

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

In einer Reihe von Arbeiten[1] wurde der experimentelle Nachweis erbracht, daß die anodische Passivierung eines Metalles immer in erster Phase in einer Bedeckung des Metalles mit einer Salzschicht besteht, wobei die Natur der Salzschicht in erster Linie von dem wirksamen Anion abhängt. Ob die Passivierung zur Bedeckungspassivität oder zur chemischen Passivität führt, hängt von der Natur des Metalles ab. Die chemische Passivität ist dadurch charakterisiert, daß das Metall selbst eine Änderung des Potentials erfährt und daß dann ein anderer Vorgang, Sauerstoffentwicklung oder höherwertiges Inlösunggehen, einsetzt, dessen Einsetzen durch die Erreichung einer bestimmten effektiven Stromdichte gegeben ist. Die zu Anfang der Passivierung beobachtete Potentialverschiebung ist eine scheinbare und durch den Widerstand in den Poren der Bedeckung gegebene. Im Falle reiner Bedeckungspassivität ist demnach die beobachtete Potentialverschiebung nur eine scheinbare, durch den Porenwiderstand gegebene. Für diese Art der Passivierung ist charakteristisch, daß bei weitgehender Bedeckung (zirka über 99%) nicht mehr die Flächenbedeckungsgleichung

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

gilt, so daß dann eine Gleichung gilt, bei welcher die Fläche als konstant angesehen werden kann und die Schicht in die Tiefe wächst, welche durch den Zusammenhang $t - t_0 = B\left(\frac{i}{i^2} - \frac{i}{i_0^2}\right)$ gegeben ist. Da in beiden Gleichungen das Potential des Anodenmetalls konstant eingesetzt wird, ist demnach der Charakter der Bedeckungspassivität im Gegensatz zur chemischen Passivität, bei welcher bei einer bestimmten effektiven Stromdichte dieses Potential selbst eine sprunghafte Änderung zeigt, vollständig bestimmt.

Nun beobachtet man in Fällen, wo es sich nach diesen Feststellungen um reine Bedeckungspassivität handelt, z. B. beim

[1] W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. *48*, 1927, S. 571, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *136*, 1927, S. 571; W. J. Müller und Löwy, Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 47; W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 385, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 861.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aluminium, eine weitgehende Verschiebung des Potentials nach der edlen Seite, auch im Ruhezustande, was z. B. Smits[2] dazu geführt hat, die Potentialverschiebung als „Verstörung des Metallpotentials" zu erklären, während man sonst einfach die Verschiebung als eine Wirkung der Deckschicht auffaßte. Nun dürfte aber das Vorhandensein einer Deckschicht auf das Potential eines Metalles, wenn wir stromlos messen, keinen Einfluß haben, es erhebt sich die Frage, warum die Deckschicht einen, in manchen Fällen so großen Einfluß auf das Potential besitzt.

Einen Hinweis auf die Beantwortung dieser Frage geben die eingangs geschilderten Arbeiten über die Natur des scheinbaren Potentials bei Passivierung durch Bedeckung. Das scheinbare Potential ist nämlich $\varepsilon_h - iw$, wo ε_h das Potential des Metalles, i die Stromstärke und n der Widerstand in den Poren der Deckschicht ist. Es ist also zu untersuchen, ob an einem von außen nicht unter Strom gesetzten Metall, das mit einer Deckschicht versehen ist und in einem Elektrolyten taucht, ein Lokalstrom, der an Stelle des im Falle der anodischen Passivierung von außen aufgedrückten Stromes tritt, auftreten kann. Stellen wir uns (Fig. 1) ein Metall a vor, das von einer

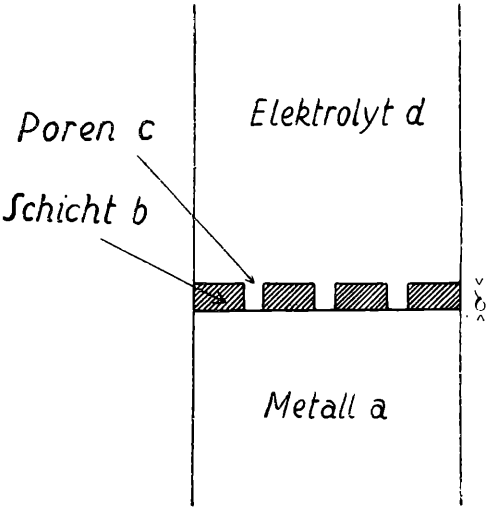

Fig. 1.

beliebigen Deckschicht b bedeckt ist, in welcher sich Poren c befinden, wobei das Metall auf der Seite der Deckschicht in Berührung mit einem Elektrolyten d ist, dann wird das Potential des Metalles wegen des in den Poren befindlichen Elektrolyten ε_{me} sein, wo ε_{me} in bekannter Weise durch die Nernstsche Formel

[2] Smits, Ak. Amsterdam 1926, S. 876.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bestimmt ist. Auf der Oberfläche der Deckschicht b wird sich ebenfalls irgendein Potential ε_{sch} der Schicht einstellen, welches, da diese Elektrode unangreifbar ist[3], in erster Linie durch den Sauerstoffgehalt der Lösung gegeben ist, eventuell durch einen Gehalt der Lösung an Oxydations- oder Reduktionsmitteln einen bestimmten Wert annehmen kann, jedenfalls aber normalerweise edler ist als das Potential des unterliegenden Metalls. Durch den Potentialsprung wird nun ein Strom entstehen, der durch den Widerstand der Deckschicht und den Widerstand in den Poren bestimmt ist. Nehmen wir den Widerstand der Deckschicht w_1, den des Elektrolyten in den Poren w_2, so ist nach dem Ohmschen Gesetz

$$e = (\varepsilon_{me} + \varepsilon_{Sch}) = i\,(w_1 + w_2) \tag{2}$$

Es wird also durch die Poren ein Strom fließen, für welchen das Metall als Anode fungiert und welcher einer gegenelektromotorischen Kraft $e' = iw_2$ entspricht, so daß das stromlos gemessene Potential des Metalls $e' = \varepsilon_{me} - iw_2 = \varepsilon_{me} - \frac{ew_2}{w_1 + w_2}$ beträgt. Hieraus geht schon qualitativ hervor, daß eine Deckschicht eine Verminderung des Potentials hervorbringen muß, d. h. daß wir auch in diesem Falle ein scheinbares, durch ein Produkt iw_2 entstelltes Potential messen.

Nehmen wir an, die Fläche des Metalles sei F_0 und von dieser Fläche sei ein Betrag F durch eine Deckschicht von der Dicke δ und der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa'$ bedeckt, so bleibt für die Poren eine Fläche $F_0 - F$ bei der gleichen Dicke δ übrig; die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten beträgt $\varkappa$, dann wird $w_1 = \frac{\delta}{F\varkappa'}$; $w_2 = \frac{\delta}{(F_0 - F)\varkappa}$. Werden diese Werte in Gleichung (2) eingesetzt, so wird

$$e' = \varepsilon_{me} - e\,\frac{\frac{\delta}{(F_0 - F)\varkappa}}{\frac{\delta}{(F_0 - F)\varkappa} + \frac{\delta}{F\varkappa'}} \tag{3}$$

Durch Ausmultiplizieren der Gleichung erhält man

$$e' = \varepsilon_{me} - e\,\frac{F\varkappa'}{F\varkappa' + (F_0 - F)\varkappa} \tag{4}$$

wo e die Potentialdifferenz Metall-Schichtoberfläche bedeutet. Die Schichtdicke fällt aus der Gleichung heraus, weil ja die Poren die gleiche Dicke wie die Schicht haben müssen. Aus der Form der Gleichung geht schon hervor, daß $\frac{F\varkappa'}{F\varkappa' + (F_0 - F)\varkappa}$, das wir als Korrektionskoeffizienten bezeichnen können, zwar beliebig klein werden kann, aber niemals über 1 hinauswachsen kann. Die

[3] Vergleiche Haber u. Klemensitsch, Z. physikal. Chem. *62*, 1909, S. 385.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

größte mögliche Potentialverschiebung ist also e, d. h. der Grenzwert des entstellten Potentials ist, da $e = e_{me} + e_{Sch}$ ist, gleich $\varepsilon_{Schicht}$.

Um einen Überblick über die Wirkung verschiedener Abdeckung bei verschiedenen Werten von $\varkappa$ und $\varkappa'$ zu gewinnen, sind die Faktoren $\frac{F\varkappa'}{F\varkappa' + (F_0 - F)\varkappa}$ in nachstehender Tabelle für extrem verschiedene Werte von $(F_0 - F)\varkappa$ und $\varkappa$ berechnet. Nimmt man $F_0 = 1$, so wird $F_0 - F$ bei 99% Bedeckung $= 0{\cdot}01 = 10^{-2}$, bei 99·9% Bedeckung $= 10^{-3}$. Da bei früheren Versuchen Schichtdicken in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-5} beobachtet wurden, sollen die Werte für Restflächen von 10^{-2} bis 10^{-6} aufgetragen werden. Die Schichtwiderstände können in weiten Grenzen schwanken. Für eine Bedeckung mit einem metallähnlichen Oxyd kommen Leitfähigkeiten von etwa $\varkappa = 1$, für Salze etwa 10^{-5} bis 10^{-12} in Betracht, es wurden jeweils für $\varkappa' = 1$, $\varkappa' = 10^{-3}$, $\varkappa' = 10^{-6}$, $\varkappa' = 10^{-9}$ und $\varkappa = 10^{-12}$ die Werte berechnet. Für Elektrolyte kommen Werte von $\varkappa$ von 10^{-2} bis 10^{-6} in Betracht. Es wurde für 10^{-2}, 10^{-4} und 10^{-6} gerechnet.

Die Tabelle enthält in der ersten Kolonne die Werte von $F_0 - F$, dann jeweils für eine Gruppe von $\varkappa$ die Werte bei verschiedenen $\varkappa'$. Die Werte über 0·99 sind durchwegs als 1 eingesetzt.

Tabelle 1.

$\varkappa = 10^{-2}$

	$\varkappa'$	1	10^{-2}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
F_0'	10^{-2}	1	0·91	10^{-2}	10^{-5}	10^{-8}
	10^{-3}	1	0·99	0·091	10^{-4}	10^{-7}
	10^{-4}	1	1	0·5	10^{-3}	10^{-6}
	10^{-5}	1	1	0·91	10^{-2}	10^{-5}
	10^{-6}	1	1	0·99	0·091	10^{-4}

$\varkappa = 10^{-4}$

	$\varkappa'$	1	10^{-2}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
F_0'	10^{-2}	1	1	0·5	10^{-3}	10^{-6}
	10^{-3}	1	1	0·91	10^{-2}	10^{-5}
	10^{-4}	1	1	0·99	0·091	10^{-4}
	10^{-5}	1	1	1	0·5	10^{-3}
	10^{-6}	1	1	1	0·91	10^{-2}

$\varkappa = 10^{-6}$

	$\varkappa'$	1	10^{-2}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
F_0'	10^{-2}	1	1	1	0·091	10^{-4}
	10^{-3}	1	1	1	0·5	10^{-3}
	10^{-4}	1	1	1	0·91	10^{-2}
	10^{-5}	1	1	1	0·99	0·091
	10^{-6}	1	1	1	1	0·5

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Resultate der Tabelle können in folgende drei Regeln zusammengefaßt werden:

1. Mit steigender Bedeckung steigt in allen Fällen der Wert des Korrektionskoeffizienten.
2. Bei gleicher Bedeckung und Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt der Korrektionskoeffizient mit der Leitfähigkeit der Schicht an.
3. Bei gleicher Bedeckung und gleicher Leitfähigkeit der Schicht steigt der Korrektionskoeffizient mit sinkender Leitfähigkeit des Elektrolyten.

Eine vorläufige Prüfung der Resultate erlauben die in der Arbeit über Stromdichte-Spannungskurven im Reststromgebiet[4] mitgeteilten Daten über das Potential einer Aluminiumelektrode in wasserstoff- und sauerstoffhaltigem Elektrolyten. Die dort in Fig. 10 aufgetragenen Kurven zeigen mit fortschreitender Bedeckung Null-Potentiale von $-0{\cdot}34$, $-0{\cdot}15$ und $0{\cdot}02$. Setzt man das Potential der Schicht in 0·02 H_2SO_4 zu 0 Volt, das Potential des Aluminiums mit Dadieus zu $-1{\cdot}8$, so ist der Wert des Korrektionsfaktors für $-0{\cdot}34$ zu F $-0{\cdot}81$, für 0·15 zu 0·88 und für 0·02 zu 0·99. Die Leitfähigkeit der 0·02 n. H_2SO_4 ist $\varkappa = 5{\cdot}72.10^{-4}$, nach Landolt-Börnstein, S. 1081. Da in den Poren aber auch Aluminiumsalz enthalten ist, welches in dieser Konzentration stark hydrolysiert ist, ist die Leitfähigkeit etwas kleiner und muß etwa $5{\cdot}10^{-4}$ sein.

Nimmt man die anfängliche Bedeckung zu 10^{-3} an, ergibt sich für $\varkappa'$ ein Wert von $5{\cdot}10^{-6}$. Für die Korrektionsfaktoren 0·88 und 0·99 ergibt sich dann eine Restfläche von $7.1.10^{-5}$ bzw. 5.10^{-5}. Die so ermittelten Restflächengrößen stehen in voller Übereinstimmung mit Werten, die ich auf ganz verschiedene Weise mit K. Konopicky ermittelt habe und welche an andern Ort mitgeteilt werden.

Der Einfluß des Potentials der Deckschicht ergibt sich aus den a. a. O. angeführten Zahlen, welche im sauerstoffhaltigen Elektrolyten erhalten wurden. Hier ergab sich bei Untersuchung der Aluminiumelektrode, welche vorher in Wasserstoff das Null-Potential $-0{\cdot}15$ ergeben hatte, nach vorhergehender Wasserstoffpolarisation in sauerstoffhaltigen Elektrolyten ein Null-Potential von $+0{\cdot}2$ Volt, also eine Verschiebung um $+0{\cdot}4$ Volt. Da vorher bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert wurde, kann die Schicht nicht das reine Sauerstoffpotential von $+1$ Volt aufweisen. Aus der gefundenen Verschiebung ergibt sich in einfacher Rechnung ein Potential von $+0{\cdot}48$ Volt, ein Wert, der unter diesen Umständen durchaus plausibel ist. Die Versuche zeigen, daß die beobachteten Wirkungen vollständig in der zu erwartenden Größenordnung ausfallen.

---

[4] W. J. Müller und K. Konopicky, Z. Elektrochem. 1828, S. 845.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zusammenfassung.

Es wurde auf Grund der bei der Untersuchung der Kinetik der Passivierungserscheinungen festgestellte Tatsache der Einfluß erörtert, den eine Deckschicht auf das Potential eines unedleren, also ein Eigenpotential zeigenden Metalles besitzt.

Auf Grund der von Haber festgestellten Tatsache, daß ein in eine Lösung getauchter Nichtleiter das Potential der Lösung zeigt, muß bei einem bedeckten Metall eine Potentialdifferenz Deckschicht-Metall auftreten, welche einen Lokalstrom im kurz geschlossenen Element Metall-Elektrolyt-Deckschicht bewirkt. Die Größe dieses Lokalstromes ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz zu $i = \frac{e}{w_1 + w_2}$, wo e die *EMK* des Elements Metall-Elektrolyt-Deckschicht bedeutet, w_1 den Widerstand in den Poren w_2 den Widerstand der Deckschicht bedeutet. Lokalstrom mal Widerstand in den Poren ist ein scheinbares Potential, welches vom Potential des Metalles abgezogen werden muß, um das elektrometrisch bestimmte Potential zu erhalten und welches wir als Korrektionskoeffizienten bezeichnen. Die Größe des Korrektionskoeffizienten ergibt sich zu $A = \frac{F\varkappa'}{F\varkappa' + (Fo - F)\varkappa}$, wo F die bedeckte Fläche, $F_0 - F$ die Fläche der Poren bedeutet, $\varkappa'$ die spezifische Leitfähigkeit der Deckschicht und $\varkappa'$ die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren bedeutet.

Zur Diskussion wurde die Größe des Korrektionskoeffizienten für verschiedene Grade der Bedeckung und verschiedene Leitfähigkeit der Deckschicht und Elektrolyten berechnet. Ein Vergleich mit den in der Arbeit von W. J. Müller und Konopicky angegebenen Potentialwerten bedeckter Aluminiumelektroden unter verschiedenen Umständen ergaben plausible, mit anderen Untersuchungen in Übereinstimmung stehende Werte für den Bedeckungsgrad.

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

Artikel/Article: Zur Theorie der Passivitätserscheinungen V. Über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles. 221-226