

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen III

Die Stromdichte-Zeitkurve im Falle von Bedeckungspassivität

Von

Wolf Johannes Müller und K. Konopicky

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule in Wien.

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

In unserer Arbeit „Zur Theorie der Passivitätserscheinungen I, eine Theorie der Polarisierung bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen“¹ haben wir gezeigt, daß für den Zusammenhang von Stromstärke und Zeit an einer geschützten Elektrode

die Gleichung
$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right]$$

gilt, wo $C = \frac{s}{k(1-u)} \cdot \frac{\partial F_0}{i_0}$ und $A = \frac{s^2}{\alpha k(1-u)w_0}$ ist.

Die Gültigkeit dieser Gleichung konnte an einer Reihe von Beispielen — Kupfer, Eisen und Nickel — erwiesen werden; auch die Folgerungen, die sich daraus über die Natur der Deckschicht ergaben, wurden experimentell bewiesen². Bei einer weiteren Verfolgung des Problems zeigte sich, daß die nach der Gleichung berechnete Konstante A in den Fällen, bei denen es sich bloß um Bedeckungspassivität handelt³, bei kleinen Stromstärken nicht mehr konstant war, sondern einen starken Gang nach größeren Werten zeigte. Dies wies darauf hin, daß nach weitgehender Abdeckung eine andere Form des Bedeckungsvorganges eintritt. Zu einer Theorie dieses Vorganges führt folgende Überlegung:

Die Bedeckung erfolgt in den untersuchten Fällen durch Ausbildung einer kristallinen Schicht. Aus der eckigen Begrenzung der Kristalle ergibt sich, daß das Flächenwachstum der Kristalle dann zu Ende sein wird, wenn die Kristallkanten verwachsen sind. Trotzdem werden dann in dieser Bedeckung immer noch Poren vorhanden sein, deren Größe durch den Habitus der Kristalle bestimmt wird. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse müßten diese Poren, statistisch genommen, erhalten bleiben, wodurch die Abnahme der Stromstärke mit der Zeit in

¹ W. J. Müller u. K. Konopicky, Monatsh. f. Ch. 48, 711, 1927; Sitz.-Ber. Ak. Wiss., Wien, II b, 136.

² W. J. Müller u. O. Löwy, Monatsh. f. Ch. 49, 47, 1928; Sitz.-Ber. Ak. Wiss., Wien, II b, 137.

³ W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 34, 571, 1928.

wesentlich verlangsamten Tempo vor sich ginge. Tatsächlich beobachtet man, daß der Strom nicht auf Null sinkt, sondern zwar immer kleiner wird, aber auf nicht unwesentlichen Werten bleibt. Dieser Tatsache versuchten wir in der früheren Arbeit dadurch Rechnung zu tragen, daß wir von der jeweiligen vorhandenen Stromstärke einen Reststrom i_r abziehen. Dabei fiel aber auf, daß ein bestimmter Wert i_r sich nicht einsetzen ließ, wodurch der Geltungsbereich der Formel nur um ein geringes verlängert wurde. Diese Erscheinungen weisen darauf, daß die Schicht nicht mehr in der Fläche, sondern in die Tiefe wächst, wobei sie eine poröse Struktur behält. Auch in diesem Fall läßt sich, wie dies bei der Strom-Zeitkurve der Abdeckung gelungen ist, eine theoretische Ableitung geben. Während bei der Bedeckung die Änderung der Fläche dF einerseits mit der durch den Strom abgeschiedenen Salzmenge $k \cdot i \cdot dt$ und andererseits mit der Änderung des Ohmschen Widerstandes bei konstanter Schichtdicke δ in Beziehung gesetzt wurde, handelt es sich jetzt darum, die Änderung der Schichtdicke δ bei einer konstanten sehr kleinen Fläche F_0' mit der abgeschiedenen Menge und der damit verbundenen Änderung des Ohmschen Widerstandes in Beziehung zu setzen.

Wir setzen die während der Zeit dt durch den Strom abgeschiedenen Salzmenge $dm = k(1-u) i dt$ (1)

und $F_0' = s d\delta = dm$; (2)

dann ist
$$d\delta = \frac{k(1-u)}{F_0' t} i dt$$
 (3)

Das Ohmsche Gesetz hat die Form $e + \varepsilon = E = i r_0 + \frac{i\delta}{\alpha F_0'}$ (4)

wie in der vorigen Arbeit⁴. Durch Herausstellen von δ und Differenzieren nach δ und i erhalten wir die Gleichung

$$d\delta = -\frac{di}{i^2} \alpha E F_0' \quad (5)$$

Durch Kombination von Gleichung 3 und 5 und Trennen der

Variablen ergibt sich $-\frac{di}{i^3} = \frac{k(1-u)}{\alpha E F_0' t^2} dt$ (6)

und durch Integration die Gleichung

$$t - t_0 = \frac{\alpha E F_0' t^2 s}{k(1-u)} \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right), \quad (7)$$

vereinfacht schreiben wir die Gleichung 7

$$t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right), \quad (8)$$

worin $B = \frac{\alpha E F_0' t^2 s}{k(1-u)}$ ist. Konstante B enthält bis auf die Größe

F_0' nur meßbare elektrochemische Daten.

⁴ W. J. Müller und K. Konopický a. a. O. Die in vorliegender Arbeit benutzten Bezeichnungen sind die gleichen wie in der angeführten Arbeit.

Wie man sieht, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang von Zeit und Stromstärke, welcher sich sowohl rechnerisch wie graphisch leicht kontrollieren läßt. Zur rechnerischen Kontrolle wird aus dem Oszillogramm die Stromstärke i für gleiche Zeitintervalle tabelliert, es muß dann die Differenz zwischen den reziproken Quadraten der Stromstärke konstant sein. Graphisch läßt sich die Beziehung dadurch prüfen, daß man die Stromdichte-Zeitwerte in einem Diagramm aufträgt, in welchem als Abszisse die Zeiten, als Ordinaten die zugehörigen reziproken Quadrate der Stromstärke aufgetragen sind. Falls das Gesetz gilt, erhält man in diesem Koordinatennetz eine gerade Linie, deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse der Zeit t_0 entspricht. Die Tangente des Neigungswinkels, mit dem richtigen Vorzeichen genommen, entspricht der Konstanten B . Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß auch dieses Gesetz unter der Annahme abgeleitet wurde, daß E , d. h. auch die Polarisationsspannung ε , praktisch konstant bleibt. Jede effektive Änderung von ε muß eine diskontinuierliche Änderung der Werte der Konstanten bedingen.

Vergleiche der Theorie mit den Beobachtungen.

Als erstes betrachten wird die in der vorgenannten Arbeit untersuchten Oszillographenkurve für Kupfer. In Fig. 1 ist die Kurve a normal, sowie die $\frac{1}{i^2}$ -Beziehung im zugehörigen Koordinatennetz als Kurve b aufgetragen. Der Maßstab für die Kurve a steht außen, für die Kurve b innen an der Ordinatenachse.

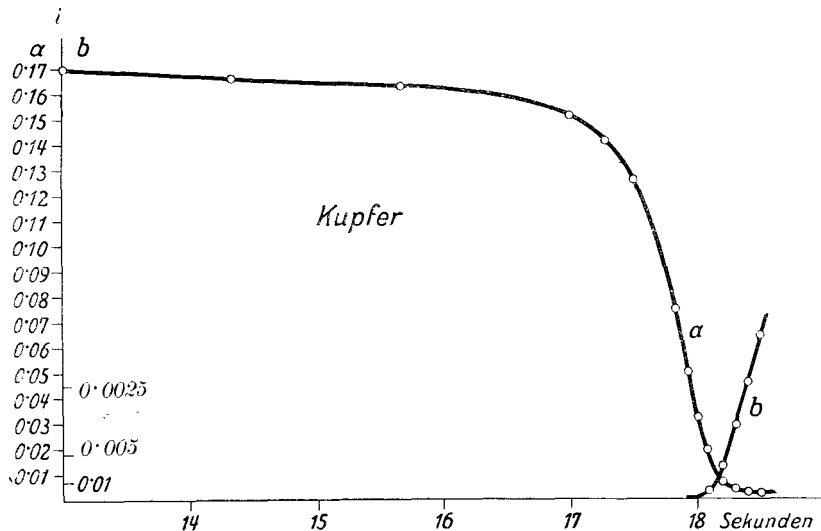


Fig. 1.

Wie man sieht, ist die quadratische Beziehung auf einem beträchtlichen Stück der Stromstärke-Zeitkurve vorhanden. In der Tabelle 1 sind sowohl die Konstanten nach der Grundgesetzmäßigkeit wie auch für die quadratische Gesetzmäßigkeit eingesetzt. Die Konstanten der Grundbeziehung

Tabelle 1.

Kupfer.

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> ₀ - <i>i</i>	<i>H</i>	<i>L</i>	Σ	<i>C</i> - <i>t</i>	<i>A</i> · 10 ²
18·093	0·013	0·160	-6·24	+14·5	+8·3	-0·128	1·55
18·147	0·0098	0·162	-6·2	+15·2	+10·0	-0·182	1·82
18·202	0·0062	0·167	-6·0	+19	+13	-0·237	1·83
18·300	0·0041	0·169	-5·9	+21·6	+15·7	-0·335	2·13
18·400	0·0033	0·170	-5·9	+22·7	+16·8	-0·435	2·59
18·500	0·0028	0·170	-5·9	+23·7	+17·8	-0·535	3·00

$$i_0 = 0.1730; C = 17.965; A = 1.60 \cdot 10^{-2}$$

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i</i> ² · 10 ⁻⁵	<i>i</i> ⁻² · 10 ⁴	<i>D</i> · 10 ⁵
18·093	0·013	1·69	0·59	1·45
18·147	0·0098	0·96	1·04	1·57
18·202	0·0062	0·383	2·61	3·34
18·300	0·0041	0·168	5·95	3·21
18·400	0·0033	0·109	9·16	3·64
18·500	0·0028	0·078	12·8	—

$$B = 3.03 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha = \left[\frac{C^2}{A} \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^2 \frac{1}{u_0} \right] \frac{k(1-u)}{s} = 577 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\beta = C \left(\frac{i_0}{F_0} \right) \frac{k(1-u)}{s} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma_{\max} = \frac{k(i_0 - i) w_0}{\beta} = 1.45 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0 - F = F_0' = \frac{i}{\sigma_{\max}} = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

$$F_0' = \sqrt{\frac{Bk(1-u)}{\alpha Es}} = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

steigen von dem Zeitpunkt an stark an, bei dem die Konstanten für das *i*²-Gesetz anfangen zu gelten. Das Mittel der Konstante *B* ist 3·03 · 10⁻⁸. Durch Auflösung der Gleichung für

$$B = \frac{\alpha E F_0'^2 s}{k(1-u)} \text{ nach } F_0', F_0' = \sqrt{\frac{Bk(1-u)}{\alpha E}}$$

ergibt sich die wirksame freie Oberfläche während des Tiefenwachstums zu 0·8 · 10⁻³ cm². Die freie Porenfläche nach Gleichung 1, für den Augenblick des Beginnes des Tiefenwachstums berechnet, ergibt sich zu 0·7 · 10⁻³ cm² entsprechend den in der Tabelle erwähnten Formeln.

Die beiden Werte stimmen in der Fehlergrenze der Messung überein.

Als zweites Beispiel sei die Stromstärke-Zeitkurve von Blei in Akkumulatoren-Schwefelsäure bei einer EMK unterhalb der Bildung von Bleisuperoxyd gewählt. Fig. 3 zeigt die Oszillo-

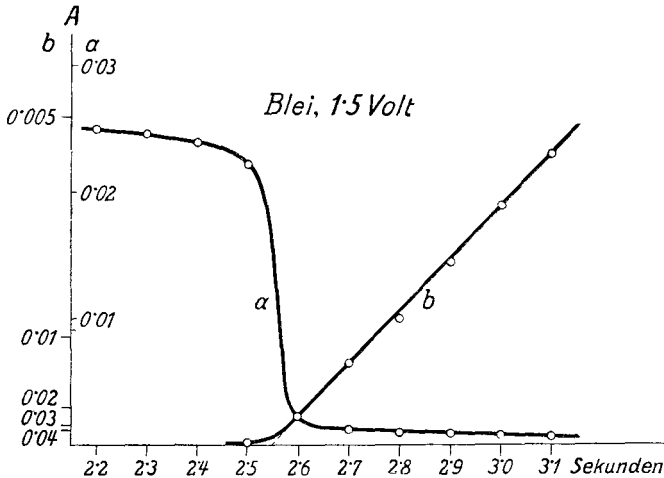


Fig. 2.

graphenaufnahme, Fig. 2 die graphische Auswertung derselben als Kurve *a*, die Auftragung

nach $\frac{1}{i^2}$ ist Kurve *b*. In der

Tabelle 2 sind die Konstanten *A* und *B* ausgerechnet. Auch hier sieht man, daß die Konstante *A* sprunghaft steigt, wenn die Gültigkeit der $\frac{1}{i^2}$ -Beziehung

beginnt. Die Auswertung der Konstanten *C* und *A* ergibt für die Leitfähigkeit in der Schicht

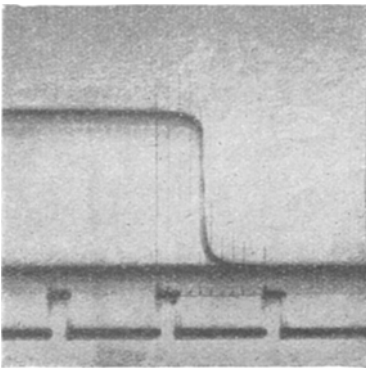


Fig. 3.

Tabelle 2.

Blei.

<i>t</i>	<i>i</i>	<i>i₀-i</i>	<i>H</i>	<i>L</i>	Σ	<i>C-t</i>	<i>A</i> · 10 ⁴
2.2	0.0248	0.00036	- 2780	- 167	- 2947	0.4	1.35
2.3	0.0244	0.00081	- 1220	- 133	- 1353	0.3	2.12
2.4	0.0239	0.00216	- 463	- 94	- 557	0.2	3.60
2.5	0.0223	0.00290	- 348	- 81	- 429	0.1	2.33

(Zu Tabelle 2.)

t	i	$i_0 - i$	H	L	Σ	$C - t$	$A \cdot 10^4$
2.6	0.00216	0.0140	— 71	+ 74	+ 3	0	2.33
2.7	0.00124	0.0149	— 67	+ 90	+ 32	+ 0.1	31.3

$$i_0 = 0.0252; C = 2.6; A = 2.3 \cdot 10^{-4}$$

t	i	$i^2 \cdot 10^{-5}$	$i^{-2} \cdot 10^5$	$D \cdot 10^5$	
2.5	0.0223	49.5	—	—	
2.6	0.00216	0.47	2.13	—	
2.7	0.00124	0.154	6.50	4.37	$\alpha = 45 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$
2.8	0.00099	0.098	10.2	3.7	$\beta = 1.59 \cdot 10^{-5} cm$
2.9	0.00084	0.069	14.7	4.5	$F_0' - F = 1.06 \cdot 10^{-3} cm^2$
3.0	0.00072	0.052	19.2	4.5	$F_0'' = 0.93 \cdot 10^{-3} cm^2$
3.1	0.00066	0.043	23.2	4.0	

$$B = 23.8 \cdot 10^{-8}$$

einen Wert von $45 \cdot 10^{-6}$, die Leitfähigkeit der gesättigten Bleisulfatlösung ist nach Landolt-Börnstein bei $20^\circ 32 \cdot 10^{-6}$ in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten. Durch Einsetzen in die Konstante B erhält man einen Wert von $F_0' = 0.93 \cdot 10^{-3} cm^2$ in gleicher Größenordnung als den Wert von $F_0' = F$ aus der Gleichung der Flächenbedeckung, nämlich $1.06 \cdot 10^{-3} cm^2$.

Als drittes Beispiel betrachten wir das Verhalten des Aluminiums. Hier hat Meserve⁵ festgestellt, daß längere Zeit — 5 Minuten — nach dem Einschalten des Stromes das weitere Absinken der Stromstärke bei einer Aluminium-Anode so vor sich geht, daß das Quadrat der Stromstärke der Zeit umgekehrt proportional ist. Durch anschließende Überlegung zeigt er, daß dieses Absinken der Stromstärke und die damit proportional gehende Erhöhung des Widerstandes auf einer Verdickung der Schicht mit der Zeit beruht, wie dies nach der von uns oben gegebenen Theorie sein muß. Durch diese Interpretation des empirisch gefundenen Gesetzes ist es ihm aber nicht möglich, die Zusammenhänge der Faktoren in der Konstante B voll aufzuklären.

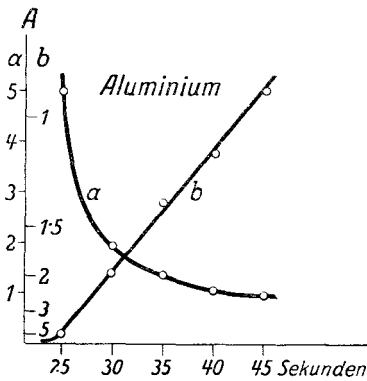


Fig. 4.

Unsere eigenen Versuche mit Aluminium hatten folgendes Ergebnis: Bestimmt man die Strom-Zeitkurve einer Zelle — Aluminium-Sperrelektrolyt-Kathode —, so fällt in erster Linie auf, daß die Kurve fast senkrecht abbricht, der hyperbolische Ast also vollständig fehlt. Da nach allem, was darüber bekannt ist, die Deckschicht am Aluminium sehr dünn ist, muß nach der theoretischen

⁵ Meserve, Phys. Review 30, 215 (1927).

Entwicklung a. a. O. der hyperbolische Teil der Kurve sehr kurz sein. In Tabelle 3 und Fig. 4 ist der Verlauf der Kurve in gleicher Weise wie bei Kupfer und Bei aufgetragen.

Tabelle 3.

Aluminium.

t	i	$i^2 \cdot 10^{-6}$	$i^{-2} \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$
15' 25''	0·0015	—	—	—
30	0·0005	25	0·04	—
35	0·00019	3·6	0·28	0·24
40	0·000135	1·8	0·56	0·30
45	0·000115	1·32	0·76	0·20
50	0·000099	0·98	1·02	0·26

$$B = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Da man die Kurve der Flächenbedeckung nicht auswerten kann, lassen sich die bei Kupfer und Blei angestellten Berechnungen der freien Oberfläche nicht durchführen, weil man aus dem Restverlauf der Kurve die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in der Schicht nicht ermitteln kann. Wir werden in einer besonderen Arbeit auf das Verhalten des Aluminiums zurückkommen. Jedenfalls scheint nach all diesem bei Aluminium reine Bedeckungspassivität vorzuliegen.

Zusammenfassung.

Durch weitere Untersuchungen der Stromdichte-Zeitkurve in Fällen reiner Bedeckungspassivität wurde festgestellt, daß die Bedeckung einer derartigen Elektrode nur bis zu etwa 99% nach dem Gesetz der Flächenbedeckung, für welche nach unseren früheren Arbeiten die Formel

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

gilt, vor sich geht. Von da ab geht das weitere Wachstum der Schicht in die Tiefe vor sich. Für den Zusammenhang von Stromdichte und Zeit im Falle des Tiefenwachstums wurde

die Formel $t - t_0 = B \left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2} \right)$ abgeleitet, deren Gültigkeit an

den Beispielen von Kupfer und Blei in vollem Umfange, für Aluminium teilweise erwiesen wurde. Die Richtigkeit der Theorie erhellt besonders daraus, daß man für den Wert der Abdeckung $F_0 - F = F_0'$ für den Übergangspunkt von einem Gesetz zum anderen aus beiden Gesetzmäßigkeiten in den Fehlergrenzen übereinstimmende Werte erhält.