

## Zur Theorie der Passivitätserscheinungen IV

Über die Abhängigkeit der spezifischen Passivierungszeit von Konzentration und Natur des Elektrolyten beim Eisen

Von

Wolf J. Müller und Otto Löwy

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien

(Mit 10 Textabbildungen)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1928)

In unserer letzten Arbeit<sup>1</sup> haben wir gezeigt, daß bei Verwendung einer geschützten Elektrode der Zusammenhang zwischen Passivierungszeit und Anfangsstromdichte durch die einfache Formel  $t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0} \right)^n$  gegeben ist, welche sich bei Auf-

tragung auf doppelt logarithmischem Papier als eine Gerade darstellt. Für die Stromdichte = 1 wird  $t_p = B$ ; wir können also diese Konstante als „spezifische Passivierungszeit“ bezeichnen und damit den bisher nur vage vorhandenen Begriff des „Passivierungsvermögen des Elektrolyten“ zahlenmäßig feststellen. Die Tatsache, daß der geradlinige logarithmische Zusammenhang über weite Zeit und Stromdichteintervalle vorhanden ist, gestattet auch eine Ermittlung dieser charakteristischen Konstanten, wenn eine direkte Bestimmung bei der Stromdichte 1 ausgeschlossen ist. Man wird vorteilhaft nicht nur die Werte in der Nähe der Stromdichte 1 verwenden, sondern auch Versuche bei verschiedenen Stromdichten in die Kurve aufnehmen und aus dieser auf die Stromdichte 1 inter- bzw. extrapolieren.

Auf diese Art wird sich ein Zahlenmaterial ergeben, welches gestattet, über den Zusammenhang von spezifischer Passivierungszeit mit anderen Eigenschaften der Elektrolyte Aussagen zu machen.

In der vorliegenden Arbeit ist zunächst das Verhalten von Schwefelsäure von  $\frac{1}{18}$  bis 13 normal untersucht. Weiterhin der Einfluß der Temperatur auf die Passivierung in reiner Schwefelsäure sowie in ferro-ferrisulfathaltigen Schwefelsäuren und endlich sind genauere Versuche über den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration in ferri-ferrosulfathaltigen Lösungen ausgeführt.

<sup>1</sup> Zur Theorie der Passivitätserscheinungen II. Wiener Monatsh. f. Ch. 49, 47 ff., 1928, bzw. Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., Abt. IIb, Bd. 137, 1928.

Nachdem aus der oben genannten Arbeit die Konstanz des Ausdruckes  $\frac{i_0}{F_0}$  für verschiedene Oberflächengrößen einwandfrei hervorgegangen war, wurden nachstehende Versuche nur an einer Elektrolyteisenelektrode mit einer Oberfläche von  $54.077 \text{ mm}^2$  ausgeführt und dann auf Stromdichte umgerechnet. Die benutzte Anordnung war die mehrfach beschriebene.

### 1. Der Zusammenhang von passivierender Stromdichte und Zeit in Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Die Messungen ergaben eine starke Abhängigkeit der  $\frac{i_0}{F_0}$ ;  $t_p$  Funktion von der Normalität der verwendeten Schwefelsäure. Die oben erwähnte spezifische Passivierungszeit bei der Stromdichte = 1 Amp., stieg von der  $\frac{1}{16}$  n. Schwefelsäure bis zu 2 n. Schwefelsäure an und blieb bei 3 n. Schwefelsäure konstant, um dann bis zu einer 13 n. Schwefelsäure ständig zu fallen.

Der Gang der Neigungen ( $n$ ) der Kurven mit der Konzentration der Schwefelsäure ist ein geringerer, aber deutlich vorhanden.

Abb. 1 und 2 zeigen die erhaltenen Kurven.

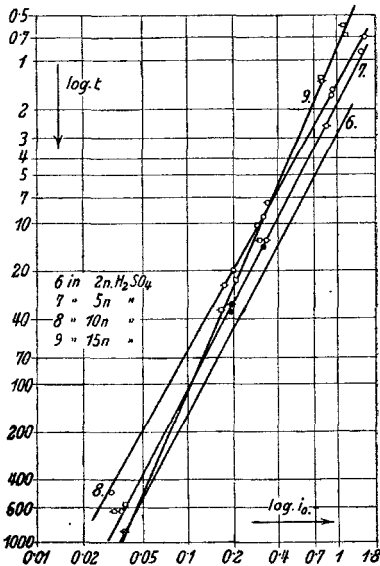


Fig. 1.

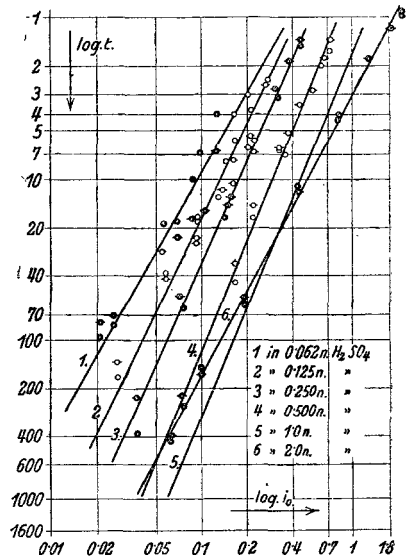


Fig. 2.

Die Gleichungen dieser Kurven sind die folgenden<sup>2</sup>:

<sup>2</sup>  $J_0$  in den Tabellen bedeutet:  $\frac{i_0}{F_0}$ .

Tabelle I.

|                             | Titer   |                         |                      |
|-----------------------------|---------|-------------------------|----------------------|
| $\frac{1}{16}$ n. $H_2SO_4$ | 0·97794 | $\log t = -0\cdot65108$ | $-1\cdot61 \log J_0$ |
| $\frac{1}{8}$ n. $H_2SO_4$  | 0·99208 | $\log t = -0\cdot6971$  | $-1\cdot94 \log J_0$ |
| $\frac{1}{4}$ n. $H_2SO_4$  | 0·94957 | $\log t = -0\cdot5794$  | $-2\cdot1 \log J_0$  |
| $\frac{1}{2}$ n. $H_2SO_4$  | 0·9680  | $\log t = -0\cdot22063$ | $-2\cdot28 \log J_0$ |
| 1 n. $H_2SO_4$              | 0·9424  | $\log t = 0\cdot26482$  | $-2\cdot19 \log J_0$ |
| 2 n. $H_2SO_4$              | 0·87456 | $\log t = 0\cdot47537$  | $-1\cdot75 \log J_0$ |
| 3 n. $H_2SO_4$              | 1·04293 | $\log t = 0\cdot47537$  | $-1\cdot75 \log J_0$ |
| 5 n. $H_2SO_4$              | 0·97495 | $\log t = 0\cdot3222$   | $-1\cdot71 \log J_0$ |
| 10 n. $H_2SO_4$             | 0·91437 | $\log t = 0\cdot18752$  | $-1\cdot62 \log J_0$ |
| 15 n. $H_2SO_4$             | 0·87923 | $\log t = 0\cdot03728$  | $-2\cdot1 \log J_0$  |

Die Werte bei  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  n. zeigen schon eine ziemliche Streuung. Schleif- und Spülwerte fallen in den Fehlergrenzen zusammen. (Die Spülwerte sind hier analog der angeführten Arbeit durch  $\circ$  angedeutet.)

Tabelle 2 gibt die Zahlen, die in Abb. 3 aufgetragen sind und die, die Konzentrationsabhängigkeit von  $B$  und  $n$  zeigen.

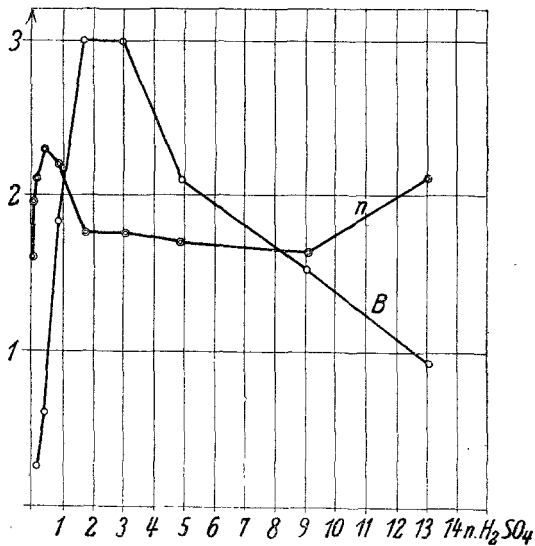


Fig. 3.

Tabelle 2.

| Konz. der $H_2SO_4$ in norm. | $\log B$       | Exponent $n$ | $B$  |
|------------------------------|----------------|--------------|------|
| 0·0611                       | $-0\cdot65108$ | 1·61         | 0·22 |
| 0·124                        | $-0\cdot6971$  | 1·939        | 0·20 |
| 0·237                        | $-0\cdot5794$  | 2·1          | 0·26 |
| 0·482                        | $-0\cdot2206$  | 2·28         | 0·60 |
| 0·9424                       | $+0\cdot26482$ | 2·19         | 1·84 |
| 1·75                         | $+0\cdot47537$ | 1·75         | 2·99 |
| 3·13                         | $+0\cdot47537$ | 1·75         | 2·99 |
| 4·88                         | $+0\cdot32222$ | 1·71         | 2·1  |
| 9·14                         | $+0\cdot1875$  | 1·62         | 1·54 |
| 13·2                         | $-0\cdot03428$ | 2·1          | 0·92 |

Die Betrachtung der Abb. 3 zeigt, daß sowohl die spezifische Passivierungszeit wie auch der Exponent  $n$  sich mit der Konzentration der Schwefelsäure wesentlich und in recht komplizierter Weise ändert. Betrachten wir zunächst die spezifische Passivierungszeit  $B$ , so ist hier die Änderung sehr groß. Bei der Diskussion der Kurven ist zunächst zu beachten, daß sich alle Zahlen auf reine Schwefelsäurelösung beziehen. Sie enthalten also zwei Zeitanteile, welche nicht ohne weiteres getrennt werden können und durch deren Zusammenwirken, der Zahlenwert von  $B$  sich ergibt. Der Vorgang bei der Passivierung ist natürlich der, daß im Anfang das Eisen so lange ohne Bildung einer Schicht in Lösung geht, bis die zur ersten Abscheidung von Eisensulfat notwendige Konzentration erreicht ist. Von hier ab geht erst die Abdeckung der Elektrode vor sich. Aus der schon in unserer ersten Arbeit konstatierten Tatsache, daß die Stromdichte-Passivierungszeit-Kurve sowohl bei Sättigung des Elektrolyten mit Eisensulfat wie auch in reiner  $n$ . Schwefelsäure dieselbe Form einer logarithmischen Geraden hat, muß geschlossen werden, daß die auch experimentell vorläufig nicht zu erfassende Zeit für das Ankonzentrieren der Lösung an der Elektrode mit der Stromdichte in einem ähnlichen logarithmischen Zusammenhang steht.

Dies vorausgeschickt, läßt sich die Kurve für den Zusammenhang der spezifischen Passivierungszeit  $B$  mit der Konzentration der Säure folgendermaßen diskutieren:

Sehr kleinen Säurekonzentrationen entspricht eine kleine spezifische Passivierungszeit. Diese steigt mit steigender Konzentration der Säure zu einem Maximum an, welches ungefähr 15mal größer ist, als der Wert von der kleinsten gemessenen Schwefelsäurekonzentration von  $\frac{1}{16}$  und bei etwa 2—3 n. Säure liegt. Von da ab fällt der Wert bis 13 n. wieder ungefähr auf den dritten Teil. Dieses Absinken mit steigender Schwefelsäurekonzentration ist verhältnismäßig leicht zu erklären. Es geht parallel mit der Löslichkeitsverminderung von Eisensulfat in Schwefelsäure von steigender Konzentration und entspricht vollständig der Vermutung des Zusammenhanges zwischen passivierender Stromstärke und Löslichkeit, wie sie der eine von uns schon in der Arbeit über die Passivität des Thalliums<sup>3</sup> geäußert hat.

In Tab. 3 sind die aus der graphischen Auftragung von F. Wirth (Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 79, 362, 1913) interpolierten Löslichkeitswerte für Ferrosulfat in den von uns benutzten Schwefelsäuren mit der Konstante  $B$  zusammengestellt.

Wie man aus dem Verhältnis  $\frac{B}{L}$  in Spalte 4 sieht, kommt der Löslichkeitseinfluß rein erst von etwa 5 n. Säure ab zum Ausdruck, während bei den niedrigeren Konzentrationen der Schwefelsäure trotz sinkender Löslichkeit bis zu etwa 3 n. Säure noch ein Anstieg der Konstanten  $B$  vorhanden ist.

<sup>3</sup> W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 696 (1906).

Tabelle 3.

| Normalität d. Säure | Löslichkeit = $L$            | $B$  | $\frac{B}{L}$ |
|---------------------|------------------------------|------|---------------|
| 0·9424              | 1·36 (FeSO <sub>4</sub> 7aq) | 1·84 | 1·35          |
| 1·75                | 1·28 (FeSO <sub>4</sub> 7aq) | 2·98 | 2·32          |
| 3·13                | 1·16 (FeSO <sub>4</sub> 7aq) | 2·98 | 2·57          |
| 4·88                | 1·02 (FeSO <sub>4</sub> 7aq) | 2·1  | 2·1           |
| 9·14                | 0·73 (FeSO <sub>4</sub> 7aq) | 1·54 | 2·1           |
| 13·2                | 0·43 (FeSO <sub>4</sub> 1aq) | 0·92 | 2·1           |
| —                   | 0·5 (FeSO <sub>4</sub> 7aq)  | 0·92 | 1·8           |

Die Erklärung durch Löslichkeitsverminderung fehlt also für den anderen Ast der Kurve bei sinkender Säurekonzentration vollständig. Ein merkwürdiger Zusammenhang ergibt sich, wenn man, wie in Fig. 4 geschehen ist, einerseits den Akti-

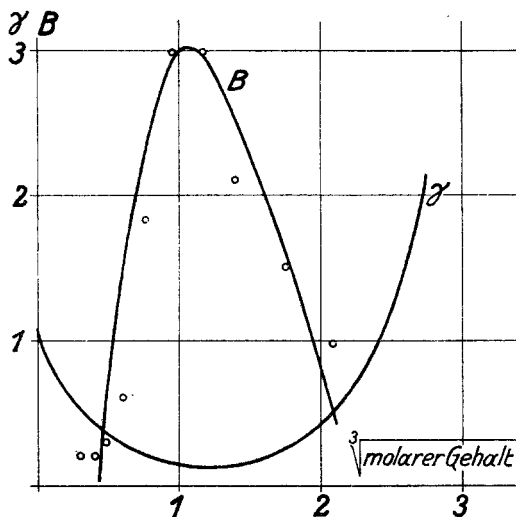


Fig. 4.

vitätskoeffizienten der Schwefelsäurelösung<sup>4</sup> (Kurve  $\gamma$ ), andererseits die Konstante  $B$  (Kurve  $B$ ) mit steigender Schwefelsäurekonzentration aufträgt. Es ergibt sich, daß die Kurve  $\gamma$  ihr Minimum gerade an der Stelle hat, wohin das Maximum der Kurve  $B$  fällt. Es wird noch zu untersuchen sein, ob die starke Änderung der spezifischen Passivierungszeit im Gebiete kleiner Konzentrationen darauf beruht, daß bei den hier schon sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen in der Grenzschicht, vielleicht nicht mehr das Eisensulfatheptahydrat, sondern basische Salze die Bedeckung bilden oder ob die große Verschiedenheit in der Bedeckungszeit vielleicht nur in einer Änderung der Kristalltracht des die Bedeckung bildenden Eisensulfatheptahydrats durch die stark wechselnde Konzentration des Lösungsgenossen Schwefelsäure, besonders auch Wasserstoffionen, ihre Erklärung findet.

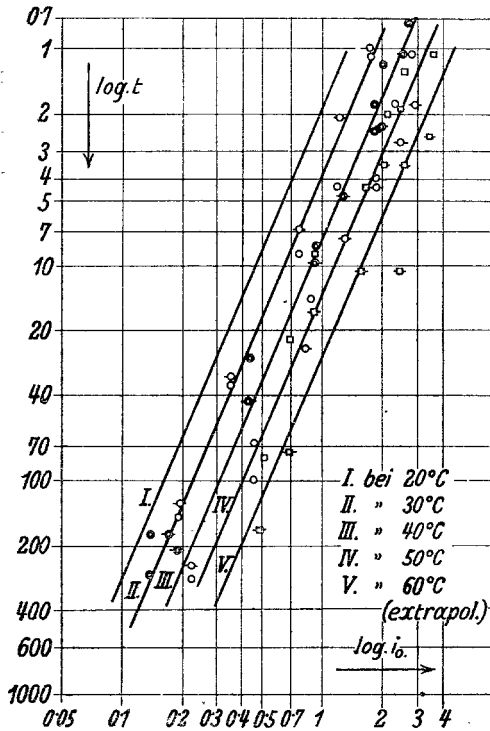
<sup>4</sup> Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 306.

Viel geringer ist die Änderung des Exponenten  $n$ , welcher hauptsächlich in dem Bereich bis 2 n. fällt. Hierüber lassen sich aber zurzeit theoretische Ausführungen noch nicht machen.

## 2. Die Temperaturabhängigkeit der $\frac{i_0}{F_0}; t_p$ -Funktion in 1 n. Schwefelsäure.

In einer 1 n. Schwefelsäure (Titer = 1.00915) wurde bei 20, 40, 50 und 60° C die  $\frac{i_0}{F_0}; t_p$ -Kurve aufgenommen.

Fig. 5 stellt die Resultate dar und zeigt, daß mit steigen-



der Temperatur die Passivierungszeit ebenfalls ansteigt. Die Gleichungen der Kurve sind in Tab. 4 dargestellt.

Tabelle 4.

| Temp. | Gleichung der Kurven               |
|-------|------------------------------------|
| 20° C | $\log t = 0.26482 - 2.19 \log J_0$ |
| 30° C | $\log t = 0.55374 - 2.19 \log J_0$ |
| 40° C | $\log t = 0.84839 - 2.18 \log J_0$ |
| 50° C | $\log t = 1.1199 - 2.16 \log J_0$  |

Wie wir sehen, liegen die Kurven in den Fehlergrenzen parallel.

Die Punkte bei 60° C weisen schon eine ganz beträchtliche Streuung auf; wenn man sie jedoch aus einer sofort zu beschreibenden Beziehung extrapoliert, so sieht man, daß + und - Fehler sich bei einer entsprechend durchgelegten Kurve ausgleichen.

Die Beziehung, aus der die Extrapolation möglich wird, ist die folgende.

Wenn wir die Zahlen der Tab. 5 auf Logarithmenpapier auftragen, so sehen wir aus Fig. 6, daß sich eine Gerade ergibt, d. h. es besteht zwischen  $B$  und der Temperatur ein logarithmischer Zusammenhang.

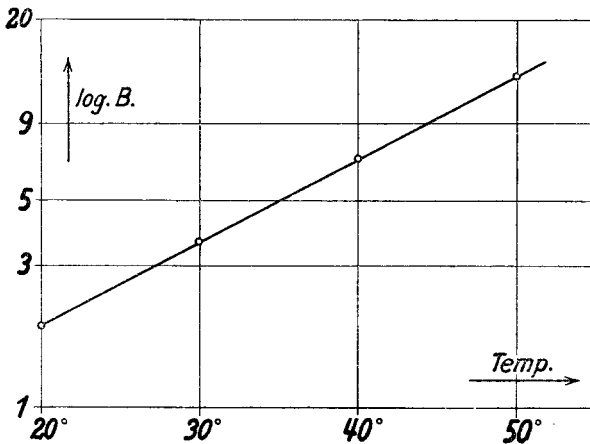


Fig. 6.

Tabelle 5.

| Temp. °C | log $B$ | $B$  | $\frac{B_{60} + 10^0}{B_{60}}$ |
|----------|---------|------|--------------------------------|
| 20       | 0.2648  | 1.84 | 1.94                           |
| 30       | 0.5537  | 3.58 | 1.95                           |
| 40       | 0.8439  | 6.98 | 1.85                           |
| 50       | 1.1199  | 13.0 | —                              |

Wenn wir aus dieser Geraden für 60° C den Wert von  $B$  extrapolieren, so erhalten wir die Zeit von 26.5 Sekunden. Die gestrichelte Gerade in Abb. 5 wurde erhalten, indem durch den Punkt mit den Koordinaten  $\log t = \log 26.5$  und  $\log i_0 = \log 1$  zu den übrigen Kurven die Parallele gelegt wurde.

Die spezifische Passivierungszeit steigt also bei konstant gehaltener Säurekonzentration mit der Temperatur logarithmisch mit einem sehr großen Temperaturkoeffizienten an, u. zw. entspricht eine Steigerung der Temperatur um 10°, wie die Koeffizienten in Spalte 4, Tab. 5, zeigen, ungefähr einer Verdoppelung der Passivierungszeit, also einem Temperatur-

einfluß in der Größenordnung des Van t'Hoff'schen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Offenbar wirken bei diesen hohen Temperaturkoeffizienten eine Reihe von Faktoren mit. Erstens steigt die Löslichkeit des Ferrosulfats mit der Temperatur stark an. Dadurch wird der oben schon erwähnte Zeitanteil für die Ankonzentration der Lösung in der Grenzschicht stark erhöht, zweitens wird sich aber auch die Diffusion mit Temperaturerhöhung ebenfalls erhöhen, so daß auch dadurch die Zeit für die Ausbildung der Schicht verlängert wird, drittens kann sich das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit zu Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur stark zugunsten der letzteren verschieben. Daß hier ein starker Einfluß obwaltet, sieht man aus der großen Streuung der Werte bei 60° C.

### 3. Einfluß der Normalität der Schwefelsäure bei Ferrosulfat, Ferrisulfat, Schwefelsäure enthaltenden Elektrolyten.

Die Versuchsreihen bei Schwefelsäuren verschiedener Konzentration gestatten die Aufklärung einer aus Fig. 8 unserer

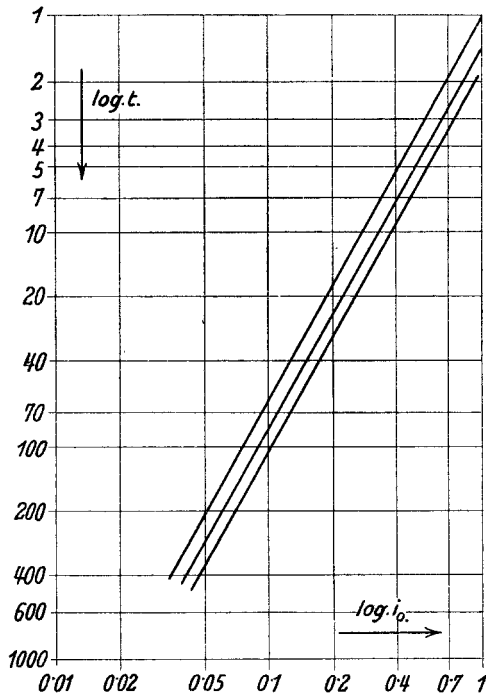


Fig. 7.

ersten eingangs angeführten Arbeit hervorgehenden Tatsache. Wie diese Figur es darlegt, zeigen die Kurven mit fallendem



Gehalt des Elektrolyten an Ferrosulfat zwar eine Verlängerung der Passivierungszeit, gleichzeitig aber eine Neigung gegeneinander. Der Grund der verschiedenen Neigungen der Kurven ist bedingt, wie es sich zeigte, durch die wechselnde Schwefelsäurekonzentration, herrührend vom Kristallwasser des Ferrosulfats. Wenn man die Schwefelsäurekonzentration des Elektrolyten konstant auf 1 n. hält und unter diesen Bedingungen den Ferrosulfatgehalt variiert, so erhält man, wie Fig. 7 zeigt, in den Fehlergrenzen parallele Kurven.

Tab. 6 gibt die Zusammensetzung der Elektrolyte aus unserer ersten Arbeit an, mit den zugehörigen Werten von  $B$  und  $n$ . Die Schwefelsäurekonzentration war in diesen Elektrolyten nicht bekannt, aber sicher kleiner als 1.

In Tab. 7 sind die entsprechenden Zahlen für Elektrolyte angeführt, die sich von denen in Tab. 6 angegebenen wesentlich nur darin unterscheiden, daß hier die Schwefelsäurekonzentration auf 1 n. gehalten wurde.

Tabelle 6,

| Gehalt an $\text{FeSO}_4\text{g/L}$ | Gehalt an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{g/L}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ konz. | $B$  | $n$  |
|-------------------------------------|--|-------------------------------|------|------|
| 1. 166·4                            | 55·36  | < 1n                          | 1·52 | 1·7  |
| 2. 112·78                           | 53·36  | < 1n                          | 1·76 | 1·79 |
| 3. 77·36                            | 33·36  | < 1n                          | 1·95 | 1·95 |

Tabelle 7.

| Gehalt an $\text{FeSO}_4\text{g/L}$ | Gehalt an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{g/L}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4$ konz. | $B$  | $n$  |
|-------------------------------------|--|-------------------------------|------|------|
| 1. 176·28                           | 50·92  | 1n                            | 1·04 | 1·77 |
| 2. 110·76                           | 57·72  | 1n                            | 1·4  | 1·76 |
| 3. 73·46                            | 37·82  | 1n                            | 1·7  | 1·78 |

Abb. 7 zeigt von links nach rechts die erhaltenen Kurven, in derselben Reihenfolge wie die Zusammensetzungen in Tab. 7 angegeben sind.

Tab. 6 und 7 zeigt, daß für die Parallelität der Kurven nur die Konzentration der Schwefelsäure verantwortlich gemacht werden darf, da ja der Ferrosulfat- und Ferrisulfatgehalt der jetzigen und früheren Elektrolyte nur unwesentlich differiert.

#### 4. Temperaturabhängigkeit der $\frac{i_0}{F_0}$ ; $t_p$ -Funktion im Ferrosulfat, Ferrisulfat, 1 n. Schwefelsäure.

Im Elektrolyten 1 der Tab. 7 wurden bei 40° C Messungen vorgenommen, deren Resultat Fig. 8, Tab. 8, zeigt.

Tabelle 8.

|         | Temp. | $n$  | $B$  |
|---------|-------|------|------|
| Kurve a | 20° C | 1·77 | 1·04 |
| Kurve b | 40° C | 1·76 | 1·5  |
| Kurve c | 40° C | 1·72 | 2·3  |

Der Temperatureinfluß ist hier zwar vom selben Vorzeichen wie bei der 1 n. Schwefelsäure, jedoch wesentlich kleiner.

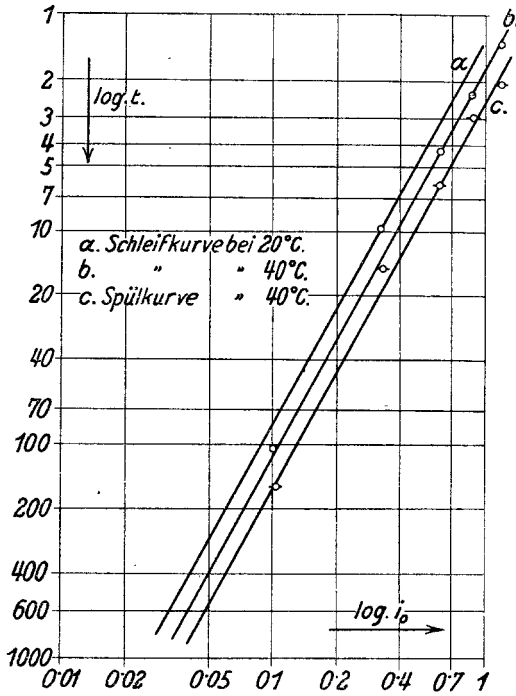


Fig. 8.

ner. Fig. 9, Tab. 9, zeigt die Kurve bei 40° C im Elektrolyt 2 der Tab. 7. Wir sehen, daß hier die Spülpunkte bei 40° C längere Werte ergeben als die Schleifwerte. Diese Erscheinung konnte auch bei reiner Schwefelsäure, doch in weit geringerem Maße beobachtet werden. Wahrscheinlich wird hier die die Passivierungszeit verkürzende Wirkung der nach dem Spülen auf der Elektrode verbleibenden Keime durch die erhöhte Temperatur aufgehoben, indem sich die Keime lösen. Dadurch kommt die durch den Schleifversuch vergrößerte Elektrodenoberfläche zur Wirkung, die eine längere Passivierungszeit bedingt.

Bei 40° C wurden noch einige Messungen angestellt, um bei dieser Temperatur den Einfluß der Ferrosulfatkonzentration des Elektrolyten festzustellen, wobei immer die Normalität der Schwefelsäure auf 1 gehalten wurde. Fig 10 zeigt drei Kurven. Kurve  $a$  ist die Spülkurve, die in einem bei 40° C mit Ferrosulfat gesättigten Elektrolyten erhalten wurde. Kurve  $b$  ist die Spülkurve, die der Elektrolyt 1 in Tab. 7 bei 40° C ergab, und Kurve  $c$  ist in 1 n. Schwefelsäure bei 40° C aufgenommen worden. Die Analyse des bei 40° gesättigten Elektrolyten ergab: 327.6 g Ferrosulfat, 68.12 g Ferrisulfat pro Liter ( $H_2SO_4$ -

Konzentration = 1 n.) Es wurden hier nur Spülkurven verglichen, weil die Messungen im bei 40° mit Ferrosulfat ge-

Tabelle 9.

|                | Temp. | $n$  | $B$  |
|----------------|-------|------|------|
| Kurve <i>a</i> | 20° C | 1.76 | 1.4  |
| Kurve <i>b</i> | 40° C | 1.77 | 1.8  |
| Kurve <i>c</i> | 40° C | 1.76 | 2.45 |

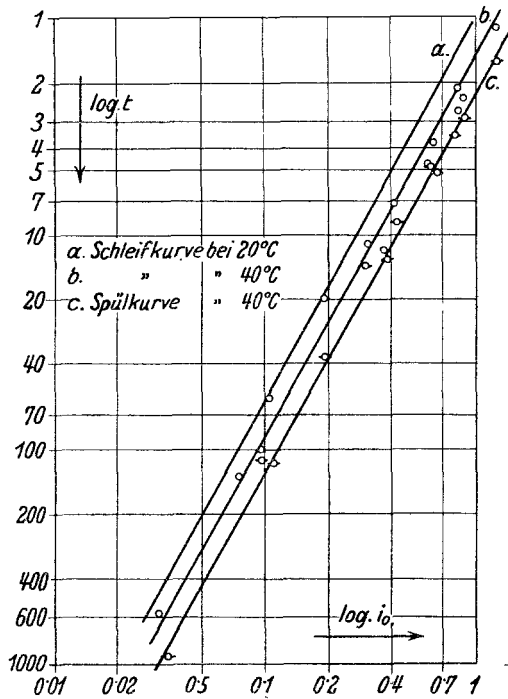


Fig. 9.

sättigten Elektrolyten sehr schnell vor sich gehen müssen. Wenn man nicht genügend rasch mißt, so fällt das Ferrosulfat durch das verdampfende Wasser aus und man kann eine die Passivierungszeit stark beeinflussende Keimwirkung wahrnehmen. Die Ferrosulfatmengen der Elektrolyte, in denen die Kurven *a* und *b* der Fig. 10, Tab. 10, aufgenommen wurden, verhalten sich ungefähr wie 2 : 1.

Tabelle 10.

|                | $B$  | $n$  |
|----------------|------|------|
| Kurve <i>a</i> | 1.04 | 1.39 |
| Kurve <i>b</i> | 2.3  | 1.72 |
| Kurve <i>c</i> | 6.9  | 2.18 |

Wir können immerhin zwecks Überblickes den Abstand dieser beiden Kurven mit dem Abstand der beiden Kurven 1

und 3 (s. Tab. 7) verglichen und zu diesen Betrachtungen auch die Schwefelsäurekurven bei 20 und 40° C hinzuziehen. Es er-

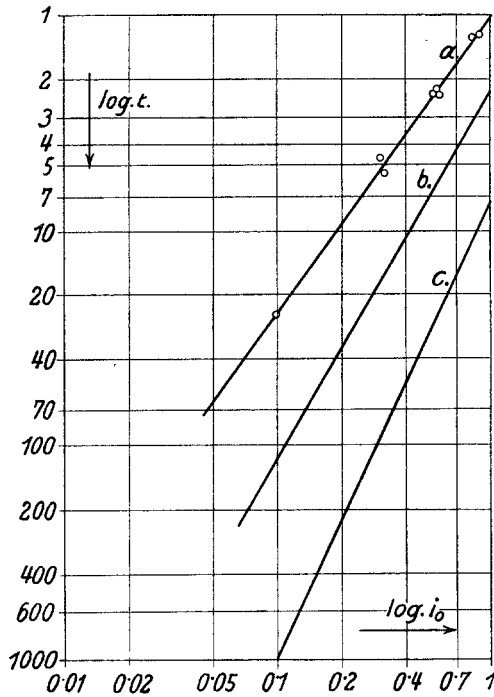


Fig. 10.

gibt sich dann das Resultat, daß bei 40° C die Kurvenfolge viel mehr auseinandergezogen vorliegt. (Tab. 11.)

Tabelle 11.

| Bei 40° C                            |          | Bei 20° C                            |          |
|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| Elektrolyt                           | <i>B</i> | Elektrolyt                           | <i>B</i> |
| An FeSO <sub>4</sub> ges.            | 1·04     | An FeSO <sub>4</sub> ges.            | 1·04     |
| An FeSO <sub>4</sub> ungef. halbges. | 2·3      | An FeSO <sub>4</sub> ungef. halbges. | 1·7      |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 6·9      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 2·19     |

Dieses Ergebnis erklärt sich daraus, daß mit steigender Temperatur die Zeit der Ankonzentration der Schicht des Elektrolyten in der Elektrodenoberfläche an Ferrosulfat um so mehr ansteigt, je geringer die Ferrosulfatkonzentration des Elektrolyten ist.

### Zusammenfassung.

Es wurden für Schwefelsäuren verschiedener Konzentration von  $\frac{1}{16}$ —13fach normal bei verschiedenen Temperaturen

der Zusammenhang zwischen Anfangsstromstärke und Passivierungszeit untersucht. Es ergab sich in allen Fällen die Gültigkeit der Beziehung  $\log t_p = \log B + n \log J_0$ , aus welcher sich das Passivierungsvermögen der Säuren verschiedener Konzentration als die spezifische Passivierungszeit (Passivierungszeit für die Stromdichte 1 Amp. per  $cm^2$ ) ergab. Diese spezifische Passivierungszeit variiert mit der Konzentration ungefähr um das 15fache. Sehr kleine Schwefelsäurekonzentrationen zeigen eine kleine spezifische Passivierungszeit, welche bis zu einer 2 n. Säure zu einem Maximum ansteigt, um dann bei 3 und höher n. Säuren wieder zu fallen.

Die Abnahme von  $B$  bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen erklärt sich durch das starke Abfallen der Löslichkeit des Ferrosulfats mit steigender Schwefelsäurekonzentration. Das Verhalten in kleinen Konzentrationen kann hieraus nicht erklärt werden. Qualitativ interessant ist, daß in den Gebieten der kleinen Säurekonzentrationen die spezifische Passivierungszeit antitab zu den Aktivitätskoeffizienten der Säuren verläuft. In n. Schwefelsäure wurde der Temperaturkoeffizient der spezifischen Passivierungszeit untersucht. Während die Kurvenneigung  $n$  bei allen durchgemessenen Temperaturen konstant bleibt, hat die spezifische Passivierungszeit  $B$  hier einen Temperaturkoeffizienten pro  $10^\circ C$  von ungefähr 2. Bei  $60^\circ C$  werden die Messungen schon sehr ungenau, doch liegt die durch graphische Interpolation ermittelte Kurve gut im Mittel der stark streuenden Punkte.

Ferro-Ferrisulfathaltige Lösungen, deren Schwefelsäurekonzentration auf 1 n. gehalten wurde, ergaben bei  $20^\circ$  und  $40^\circ C$  parallele Kurven.

Die Spülkurve liegt hier bei  $40^\circ$  unter der Schleifkurve, im Gegensatz zu der relativen Lage bei  $20^\circ C$ . In reiner Schwefelsäure tritt diese Erscheinung schwächer hervor. Die bei  $40^\circ$  erhaltenen Kurven in an Ferrosulfat gesättigten, in halbgesättigten Elektrolyten und in 1 n. Schwefelsäure liegen weiter auseinander als die entsprechenden Kurven bei  $20^\circ C$ .

Der Temperaturkoeffizient von  $B$  für bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösungen von Ferrosulfat ist praktisch verschwindend klein. Die Resultate bestätigen die Theorie, daß die erste Phase der Passivierung am Eisen durch Bedeckung mit einer Salzsicht erfolgt. Zu klären ist weiterhin der große Einfluß der Schwefelsäurekonzentration.