

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XII

Über den Stromdurchgang durch Anoden, welche mit einer nicht löslichen Deckschicht bedeckt sind

Von

Wolf J. Müller

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

In einer früheren Arbeit¹ über den Einfluß von Deckschichten auf das Potential eines Metalles habe ich gezeigt, daß eine Deckschicht auf das Potential eines Metalles dadurch veredelnd wirkt, daß der Lokalstrom Metall-Elektrolyt in der Kette Deckschicht-Poren-Metall in den Poren einen Spannungsabfall $i_p \cdot w_p$ bewirkt. Durch Auswertung der Widerstände in Poren und Deckschicht durch die physikalischen Daten, die hiebei maßgebend sind, erhält man für das an einer solchen Elektrode gemessene Potential den Wert

$$\varepsilon = \varepsilon_{me} - \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \kappa' F}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F} \quad (1)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in das Flächenbedeckungsgesetz erhält man, wie ich in einer Arbeit mit Konopický² zeigte, ein Zeitgesetz für die Selbstpassivierung einer Elektrode,

$$t = M + N \log \frac{\varepsilon_{me} - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_s} \quad (2)$$

Diese Gleichung konnte von einer Reihe von Beispielen verifiziert werden.

Beobachtungen über das anodische Verhalten von Eisen in Natriumsulfatlösung sowie viele frühere Beobachtungen weisen darauf hin, daß sowohl bei reiner Bedeckungspassivität wie auch in vielen Fällen nach Eintritt chemischer Passivität auch die Deckschicht am Stromtransport beteiligt ist. Es war daher für die weitere Entwicklung der Passivitätstheorie von

¹ W. J. Müller, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 53, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 221. ² W. J. Müller und K. Konopický, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 463, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 571.

Interesse, zu untersuchen, wie in verschiedenen Fällen diese Verteilung stattfindet.

Die hierfür gültigen Beziehungen ergeben sich durch Anwendung der Kirchhoffschen Sätze auf den Stromdurchgang einer teilweise bedeckten Elektrode. Zu diesem Zweck betrachten wir einen elektrischen Stromkreis, bestehend aus einer stromliefernden Zelle mit der elektromotorischen Kraft E , einem gesamten Widerstand mit Ausnahme des Widerstandes der Deckschicht und der Poren w_0 , in welcher das Potential der Kathode ε_k das Potential der Anode ε_A beträgt und der Widerstand in den Poren mit w_p , der Widerstand in der Schicht mit w_s , das Potential der Schicht mit ε_s , das Potential des Metalls mit ε_{me} bezeichnet wird.

Es gelten dann folgende Beziehungen:

$$i_s + i_p = i, \quad (3)$$

d. h. der Strom verzweigt sich in der Äquipotentialfläche über der Deckschicht zwischen Deckschicht und Poren. Für jeden dieser Stromkreise gelten nun die Beziehungen

$$E + \varepsilon_k - \varepsilon_{me} - i_p w_p - i w_0 = 0 \quad (4)$$

$$E + \varepsilon_k + \varepsilon_s - i_s w_s - i w_0 = 0. \quad (5)$$

Aus der Tatsache, daß wir die Fläche über der Deckschicht und die Fläche im Metall unter der Grenzsicht als Äquipotentialflächen betrachten können, muß die Summe der Spannungsabfälle in diesen Flächen gleich sein und wir erhalten die Gleichung

$$\varepsilon_s + i_s \frac{\partial}{\kappa' F'} = \varepsilon_{me} + i_p \frac{\partial}{\kappa (F_0 - F)}, \quad (6)$$

in welcher wir nach Gleichung (3) $i_s = i - i_p$ setzen können. Wir erhalten so die Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = - (i - i_p) \frac{\partial}{\kappa' F'} + i_p \frac{\partial}{\kappa (F_0 - F)}, \quad (7)$$

aus welcher sich durch Ordnen der Glieder Gleichung

$$i_p = \frac{\kappa (F_0 - F)}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F'} \left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F'}{\partial} + i \right] \quad (8)$$

ergibt.

Die Diskussion dieser Gleichung ergibt folgendes:

Die Größe des Porenstromes hängt in erster Linie ab von dem Ausdruck vor der Klammer. Für alle weiteren Betrachtungen

wollen wir annehmen, daß die Fläche $F_0 = 1 \text{ cm}^2$ ist, so daß i gleichzeitig die gesamte Stromdichte bedeutet. Aus den Ableitungen der früheren Abhandlung V ist bekannt, daß eine merkliche Wirkung erst bei hohen Abdeckungen eintritt, wobei $(F_0 - F)$ nur etwa 10^{-3} darstellt. Man sieht ohne weiteres, daß der Faktor vor der Klammer für sehr kleine κ' praktisch den Wert 1 besitzt, daß er etwa gleich 0,5 wird, wenn $\kappa' F = \kappa (F_0 - F)$ wird und er mit weitersteigendem κ' gegen Null konvergiert. Es entspricht dies der selbstverständlichen Feststellung, daß der Porenstrom um so kleiner wird, eine je bessere Leitfähigkeit die Deckschicht aufweist. Aus dem Klammersausdruck geht hervor, daß die Stromstärke, welche mit dem Faktor multipliziert wird, gleich ist der Stromstärke $(\epsilon_s - \epsilon_{me}) \frac{\kappa' F}{\delta} + i$. Für die Diskussion der

Gleichung interessiert die Bedeutung des ersten Gliedes, welches offenbar als Korrektionsglied zu der Stromstärke i hinzukommt. Hiefür ergibt sich folgendes: Solange das Potential ϵ_s nicht die Zersetzungsspannung des betreffenden Anions an der Deckschicht erreicht hat, ist ϵ_s ein Diffusionspotential. Dementsprechend kann der durch die Potentialdifferenz $\epsilon_s - \epsilon_{me}$ hervorgerufene Strom im allgemeinen nur die Größe eines Reststromes besitzen und kann gegenüber einer endlichen Stromstärke i vernachlässigt werden. Hat ϵ_s den Wert der Zersetzungsspannung des Anions erreicht, so nimmt die Potentialdifferenz $\epsilon_s - \epsilon_{me}$ im stationären Zustand Werte bis zu schätzungsweise etwa 2 Volt an. Der Beitrag dieser elektromotorischen Kraft des Lokalstromes zur in der Klammer

stehenden Stromgröße hängt dann von $\frac{\kappa'}{\delta}$ ab, da F ja praktisch gleich 1 gesetzt werden kann. δ zeigt nach bisherigen Versuchen Schwankungen der Größenordnung zwischen 10^{-2} und 10^{-6} je nach der Natur der Deckschicht. κ' kann zwischen 10^{-12} für gut isolierende Substanzen und etwa 1 bei Metall schwanken. Berechnet man mit einem mittleren δ von 10^{-4} , so schwankt der Ausdruck $\frac{\kappa'}{\delta}$ zwischen 10^{-8} und 10^{-4} , also in sehr beträchtlichen

Grenzen. Da aber der vor der Klammer stehende Ausdruck einen entgegengesetzten Gang hat, nämlich mit steigendem κ' stark abfällt, wird die Wirkung des hohen $\frac{\kappa'}{\delta}$ durch die Wirkung der

kleinen Größe vor der Klammer kompensiert. Zum Überblick über die Verhältnisse ist folgende Tabelle für verschiedene Fälle unter der Annahme $i = 1 \text{ Amp.}$, $F = 1$ (statt 0,999), $F_0 - F = 10^{-4}$, $\delta = 10^{-4}$, $\kappa = 10^{-2}$ berechnet. In der ersten Spalte stehen die verschiedenen κ' , in der zweiten Spalte der daraus berechnete Ausdruck vor der Klammer, in der dritten Spalte der Ausdruck

$(\epsilon_s - \epsilon_{me}) \frac{\kappa' F}{\delta}$ für die verschiedenen κ' , und in der letzten Spalte der gesamte Porenstrom.

κ'	$\frac{(F_0 - F)\kappa}{\kappa(F_0 - F) + \kappa'F}$	$(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F'}{\delta}$	$\left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F'}{\delta} + i \right]$	i_p
10^{-12}	1	$2 \cdot 10^{-8}$	1.0	1.0
10^{-6}	0.5	$2 \cdot 10^{-2}$	1.02	0.51
10^{-5}	0.09	$2 \cdot 10^{-1}$	1.2	0.11
10^{-4}	10^{-2}	$2 \cdot 10^0$	3	$3 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	10^{-3}	2.10	21	$2 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	10^{-4}	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-2}$
10^{-1}	10^{-5}	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-2}$
1	10^{-6}	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-2}$

$$\kappa = 10^{-2}; \quad \Omega^{-1}$$

$$F' = 1 \text{ cm}^2$$

$$i = 1; \quad \varepsilon_s - \varepsilon_{me} = 2$$

$$F_0 - F = 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$\delta = 10^{-4} \text{ cm}^2$$

$$i_p = \frac{\kappa (F_0 - F)}{\kappa (F_0 - F) + \kappa' F'} \left[(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{\kappa' F'}{\delta} + i \right]$$

Aus dieser Tabelle geht folgendes hervor: Bei kleinen κ' , d. h. einer isolierenden Deckschicht, ist der Porenstrom gleich dem Gesamtstrom. Mit steigendem κ' , d. h. mit steigender Leitfähigkeit der Deckschicht, geht der Porenstrom zurück bis zu einem anscheinend konstanten Grenzwert, der für große κ , d. h. gute Leitfähigkeit der Deckschicht, nur einige Prozent der gesamten Stromstärke beträgt. Je größer κ' ist, desto größer ist unter sonst gleichen Verhältnissen der Anteil des Lokalstromes am Porenstrom.

Die Bedeutung dieser Überlegung erhellt aus folgendem: In einer Reihe von Arbeiten wurde nachgewiesen, daß zur Aufrechterhaltung chemischer Passivität einer Metallanode eine bestimmte kritische Porenstromdichte vorhanden sein muß. Ist diese nicht vorhanden, so tritt das Phänomen der Bedeckungspassivität ein. Die obigen Betrachtungen geben nun ein Mittel an Hand, auch in dem Fall, daß sich an einer Anode im stationären Zustand Sauerstoff entwickelt, festzustellen, ob die Porenstromdichte ausreicht, das unterliegende Metall auch chemisch passiv zu machen.

Versuche, welche eine quantitative Auswertung dieser Beziehung gestatten, liegen in der Literatur noch nicht vor. Es lassen sich aber die Beobachtungen, welche über das anodische Verhalten von Eisen in konzentrierten Laugen (Krassa, Förster, Grube) gemacht wurden, quantitativ leicht erklären. Nach diesen Versuchen mit Eisen bei höheren Temperaturen bei niedrigen Stromdichten als Ferroeisen, bei höheren Stromdichten als Ferrat in Lösung. Das Potential des einen Vorganges ist -0.85 , das Potential des zweiten Vorganges $+0.65$, gleichzeitig mit der Ferratbildung geht Sauerstoffentwicklung einher.

Nach den oben entwickelten Vorstellungen ist der Vorgang bei der Ferratbildung offenbar der, daß in den Poren das Eisen als Ferrat in Lösung geht, während die Sauerstoffentwicklung an der oxydischen Deckschicht mit dem Auge leicht feststellbar vor sich geht. Es liegt hier also ein typischer Fall von Stromverteilung zwischen Deckschicht und Poren im obigen Sinne vor. Grube hat das theoretische Potential der Ferratbildung aus Eisen nach der Lutherschen Regel zu -0.15 Volt ermittelt. Das praktisch beobachtete Potential betrug aber $+0.65$ Volt, demnach muß nach den obigen Betrachtungen der Potentialabfall in den Poren der Deckschicht 0.84 betragen.

Aus den Versuchen läßt sich die Verteilung des Stromes zwischen Deckschicht und Poren, d. h. zwischen Sauerstoffentwicklung und Ferratbildung, nicht entnehmen. Nimmt diese zu etwa 50% an, so ergibt sich für einen Versuch von Grube, Stromstärke 1 Amp., Stromdichte 3.33, eine Stromdichte in den Poren von 1.76 Amp. Aus dieser Größe und dem Spannungsabfall in den Poren ergibt sich der Widerstand in den Poren zu 0.5 Ohm. Nimmt man die Dicke der Deckschicht zu 10^{-4} und die Leitfähigkeit zu 10^{-2} an, so ergibt sich die effektive Stromdichte in den Poren, also 85 Amp./cm², was in die Größenordnung der sonst ermittelten effektiv passivierenden Stromstärke von ungefähr 100 Amp./cm² fällt. In meinem Laboratorium sind Versuche im Gange, welche auf die experimentelle Ermittlung der hier maßgebenden Größen hinzielen und eine genauere Prüfung der oben entwickelten Gesetzmöglichkeiten gestattet.

Zusammenfassung.

Durch Anwendung der Kirchhoffschen Gesetze auf die Verteilung des Stromes zwischen Deckschicht und Poren einer bedeckten Anode, wurde für einen stationären Zustand für die Größe des Stromes in den Poren i_p der Ausdruck

$$i_p = \frac{\kappa(F_0 - F)}{\kappa(F_0 - F) + \kappa'F} \left[(\epsilon_s - \epsilon_{mc}) \frac{\partial}{\kappa'F} + i \right]$$

gefunden. Der Einfluß der maßgebenden Größe κ' wurde an Hand von Tabellen und der plausiblen Annahme über die Dimension der Eigenschaft der Deckschicht und der Poren diskutiert und dabei gefunden:

1. Bei schlecht leitenden Deckschichten entspricht der Strom in den Poren der gesamten Stromstärke i .
2. Mit steigender Leitfähigkeit der Deckschicht verschiebt sich die Stromleitung zugunsten der Deckschicht.
3. Der Lokalstrom Metall-Elektrolyt in den Poren der Deckschicht ist bis zur Erreichung der Zersetzungsspannung

des Anions praktisch gleich Null und erreicht höchstens Werte von einigen Milliampere, welche bei den praktischen Elektrolysen mit endlichen Stromdichten kaum ins Gewicht fallen.

Die Überlegungen wurden auf den Fall der Elektrolyse von Eisen in der Hitze von konzentrierten Laugen angewandt, und ergaben eine plausible Erklärung dafür, daß das praktisch beobachtete Potential der Ferratbildung $+0.66$ von dem theoretischen -0.15 abweicht, was sich so erklärt, daß die Potentialdifferenz von 0.83 Volt durch den Spannungsabfall in den Poren aufgebracht wird. Die Stromdichte in den Poren ergibt sich unter plausiblen Annahmen in der Größenordnung der auch sonst bei chemischer Passivierung beobachteten effektiven Stromdichte von ungefähr 100 Amp./cm^2 .
