

# Zur Theorie der Passivitätserscheinungen

## XV. Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung<sup>1</sup>

Von

WOLF JOHANNES MÜLLER und WILLIBALD MACHU

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

(Mit 21 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

In unseren früheren Mitteilungen über das anodische Verhalten von Eisen in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung<sup>2</sup> haben wir gezeigt, daß die Passivierungszeit von Eisen in neutraler  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung weitgehend von der Vorbehandlung abhängt; während eine frisch geschliffene Elektrode in 1-normal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Passivierungszeit von einigen Hundertel-Sekunden aufweist, steigt die Passivierungszeit durch „Vorbehandlung“, welche darin besteht, daß an der Anode jeweils 1 Minute anodisch kräftig Sauerstoff entwickelt, mit einem Pinsel die Elektrode dauernd gebürstet, dann durch Berührung mit einem Zinkdraht aktiviert wird, auf einen nach 10—12 solchen Operationen sich einstellenden konstant bleibenden Wert, der ungefähr 100.000mal so groß ist wie die Passivierungszeit der frischen, nicht vorbehandelten Elektrode. Durch photographische Aufnahmen des Bedeckungsvorganges im Reflexionspolarisationsmikroskop konnte einwandfrei gezeigt werden, daß an der behandelten Elektrode die Bedeckung genau wie bei Versuchen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch ein stark doppelbrechendes Salz bewirkt wird, das als normales  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  identifiziert werden konnte, während bei den Versuchen ohne „Vorpräparierung“ irgendeine Änderung der Elektrode auch nach anderthalb Stunden während der anodischen Polarisation nicht bemerkt wurde.

<sup>1</sup> Mitteilung I—XII und XIV sind in den Monatsh. Chem., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), Mitteilung XIII in der Z. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, erschienen.

<sup>2</sup> W. J. MÜLLER und W. MACHU, Monatsh. Chem. 52, 1929, S. 474—492, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1929, S. 580—598; Z. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, S. 687 ff.

Es lag nahe, die sehr rasch eintretende Passivität bei der nicht vorbehandelten Elektrode auf die auf dem Eisen vorhandene natürliche Oxydschicht zurückzuführen, wie dies auch in unseren Arbeiten geschehen ist. Hiebei muß jedoch bemerkt werden, daß trotz der Oxydschicht in allen Fällen am Anfang das Eisen in aktiver Form vorlag, was einerseits aus den ungefähr normalen Potentialwerten von ungefähr  $-0.3$  Volt gegen die normale  $H_2$ -Elektrode, direkt nach Eintauchen gemessen, hervorgeht, andererseits aber auch durch die Tatsache bewiesen wird, daß das Eisen nach Anlegen der anodischen Spannung zunächst mit beträchtlicher Stromstärke in Lösung ging, welche Stromstärke allerdings außerordentlich rasch absinkt, wodurch auch das Potential durch die eintretende Bedeckungspolarisation sehr rasch edlere Werte annimmt.

#### Theoretische Grundlagen.

Die theoretische Grundlage für eine nähere Untersuchung der Erscheinungen, die sich bei der Passivierung einer derartigen mit einer Oxydschicht bedeckten Elektrode abspielen, ist in der Abhandlung XII über den Stromdurchgang durch eine mit einer Schicht bedeckten Metallelektrode auseinandergesetzt. Nach den dortigen Ausführungen hängen die Vorgänge, die sich bei anodischer Beladung an einer solchen Elektrode abspielen, prinzipiell von der Höhe des im Versuchsstromkreis wirksamen Potentials ab. Liegt dieses Potential unter dem Zersetzungspotential der Anionen an der als unlösliche Elektrode wirkenden Deckschicht, dann kann der Stromdurchgang nur durch die Poren in der Deckschicht zum Metall gehen, welches dabei in Lösung geht. Durch dieses Inlösengehen tritt in den Poren Bedeckungspassivität ein, für welche bei großen freien Oberflächen die beiden Bedeckungsgesetze als gültig erwiesen wurden. Derartige Versuche gestatten also, einmal die Gültigkeit der Bedeckungsgesetze für sehr kleine Oberflächen zu prüfen und den Widerstand in den Poren wenigstens für die Anfangsstromstärke zu bestimmen und damit einen Zusammenhang von Schichtdicke und Porenwiderstand zu ermitteln. Liegen die angelegten Potentiale über der Zersetzungsspannung der Anionen an der unangreifbaren Deckschicht, so geht zunächst der Strom teilweise durch die Poren und teilweise durch die Deckschicht. In den Poren tritt sehr schnell Bedeckungspassivität ein, wonach diese zur Stromleitung praktisch nicht mehr beitragen, so daß in diesem Fall lediglich

der durch die Deckschicht gehende Strom gemessen wird. Da in dem gewählten Elektrolyten Normal-Natriumsulfatlösung die Deckschicht durch die in den früheren Arbeiten beschriebene Präparierung entfernt werden kann, läßt sich durch Vergleich der Widerstände in geometrisch gleicher Anordnung der Widerstand der Deckschicht direkt ermitteln. Solche Versuche geben aber Antwort auf die von TRONSTAD aufgeworfene Frage, ob die Bedeckungsgesetze, die für Elektroden größerer Oberflächenausdehnung vielfach bestätigt sind, auch für die Bedeckung in sehr kleinen Poren gültig sind.

#### Versuchsmethoden und Versuche.

Die Versuche schließen sich den von uns (l. c.) früher mitgeteilten Versuchen über die Passivierung von Eisen in Natriumsulfatlösungen an. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie die früher benutzte, nur müssen die Strom-Zeitkurven wegen der Raschheit der sich abspielenden Vorgänge an der Anode in der früher beschriebenen Weise oszillographisch aufgenommen werden. Würde man die hier beschriebenen Versuche mit Hilfe normaler Meßinstrumente durchführen wollen, so würde man zur Anschauung kommen, daß das Eisen schon von Anfang an wegen der Bedeckung mit der Luftoxydhaut passiv sei, da der Passivierungsvorgang sich in einigen Hundertstel-Sekunden abspielt, auf diese schnellen Stromstärkeänderungen die stark gedämpften Ampèremeter aber überhaupt nicht ansprechen.

Als Kathode wurde eine Platindrahtnetzelektrode benützt. Da bei dem ersten Stromstoß natürlich das Potential der Kathode eine große Rolle spielt und eine vorher an der Luft befindliche Platinkathode ein starkes Sauerstoffpotential zeigt, ist es hier besonders notwendig, die Kathode vor dem Versuch mit Hilfe einer Hilfselektrode mit der bei dem Versuch sich einstellenden und durch einen Vorversuch leicht festzustellenden Stromstärke einige Zeit (zirka 10 Minuten) kathodisch vorzupolarisieren. Fig. 1 und 2 zeigen oszillographische Aufnahmen derselben Eisenelektrode während der gleichen angelegten Spannung, nämlich bei 2·0 Volt mit und ohne Vorpolarisation der Kathode. Man sieht, daß die Anfangsstromstärke ohne Vorpolarisation (Fig. 1) fast viermal so groß ist als mit Vorpolarisation (Fig. 2) (0·0377 Amp./ $cm^2$  bzw. 0·0106 Amp. pro  $cm^2$ ).

Die auf dem Eisen befindliche Oxydschicht ändert sich beim Liegen an der Luft, so daß für Vergleichsversuche mit verschie-

denen Elektroden, die in der gleichen Weise vorbereitet und in gleicher Weise behandelt werden sollen, immer eine ganze Serie von Eisenelektroden zugleich vorbereitet werden muß. Auf diese Art gelingt es, auch mit verschiedenen Eisenelektroden, die in gleicher Weise behandelt sind, gut reproduzierbare Werte zu erhalten. Die Verwendung derselben Eisenelektrode für Messungen bei verschiedenen Spannungen mehrmals hintereinander, ist nicht möglich, denn es treten im Elektrolyten Veränderungen der Schicht ein, so daß solche Werte wegen Änderung der freien Porenfläche nicht mehr vergleichbar sind.

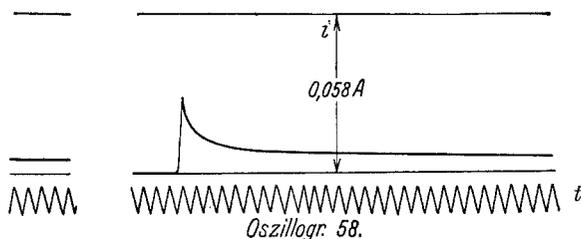


Fig. 1.

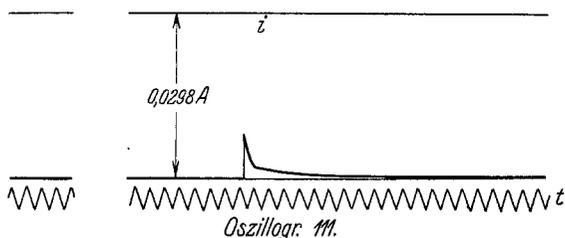


Fig. 2.

In der folgenden Tabelle 1 sind diese Verhältnisse illustriert. Spalte 1 enthält die Nummer des Oszillogramms, Spalte 2 das angelegte Potential, Spalte 3 die Verweilzeit im Elektrolyten vor dem Einschalten, Spalte 4 die Passivierungszeit, Spalte 5 die Strommenge, Spalte 6 die Anfangsstromstärke und Spalte 7 die Endstromstärke. Die weitgehende Änderung aller dieser gemessenen Werte zeigt, daß beim Lagern im Elektrolyten Änderungen der Oxydschicht, welche in einem Weiterwerden der Poren bestehen und welche mit dem Rosten im engsten Zusammenhang stehen, eintreten. Diese Erscheinungen sind deshalb besonders merkwürdig, weil an sich nicht zu erwarten war, daß eine neutrale Natriumsulfatlösung die Oxydschicht angreift. Wir werden in einer besonderen Arbeit auf diese Verhältnisse zurückkommen.

Tabelle 1.

Nummer des Oszillogramms	Angelegte Spannung in V	Berührungsdauer mit dem Elektrolyten	Passivierungszeit	Strommenge in Amp./sec.	Anfangsstromstärke in Amp./cm <sup>2</sup>	Endstromstärke in Amp./cm <sup>2</sup>
164	2·51	0·5'	0·087''	6·32·10 <sup>-4</sup>	0·0253	0·00430
139	2·52	2'	0·21''	23·1·10 <sup>-4</sup>	0·0307	0·00331
142	2·52	4'	0·32''	49·0·10 <sup>-4</sup>	0·0391	0·00356
149	2·52	12'	1·25''	305·0·10 <sup>-4</sup>	0·0540	0·01050
144	2·52	20'	1·34''	393·0·10 <sup>-4</sup>	0·0538	0·00580
146	2·52	30'	1·91''	756·0·10 <sup>-4</sup>	0·0600	0·01190

Für die Vergleichbarkeit der Messungen ist es daher wichtig, den Passivierungsversuch genau gleiche Zeiten lang nach Einsetzen der Elektrode in den Elektrolyten anzustellen.

Bei allen folgenden Versuchen wurde die Einschaltung des Stromes genau 30 Sekunden nach Einsetzen der Elektrode vorgenommen, um die Verhältnisse möglichst reproduzierbar zu gestalten.

Die Verschiedenheit in der Vorbehandlung der Elektroden bei nachstehend geschilderten Versuchen bestand einmal im verschieden langen Liegenlassen derselben an der Luft, zur Erzeugung dickerer Schichten wurden die Elektroden aber im Trockenschrank bei 100° bzw. 110° längere Zeit aufbewahrt. Die hiedurch bewirkte Anlassung ging bis zur Erreichung einer rotvioletten bzw. blauen Interferenzfarbe. Da die Schichten gegen Berührung außerordentlich empfindlich sind, wurden sämtliche bei diesen Versuchen benutzten Elektroden gleich nach dem Schleifen mit dem Gummischlauch zum Schutz der Elektrode montiert. Die so montierte Elektrode wurde dann einfach auf das Glasrohr mit dem Kupferkontaktplättchen und Ableitungsdraht (in Form der geschützten Elektrode) aufgeschoben.

Beim gewöhnlichen Einsetzen der Elektrode in den Elektrolyten bleiben an der Elektrode leicht Luftbläschen hängen, die man bei Versuchen in Säuren durch Abpinseln leicht entfernen kann. Dieses Verfahren war hier nicht möglich, da durch das Abpinseln die sehr empfindlichen Schichten verletzt wurden und dadurch gänzlich unkontrollierbare Resultate erhalten wurden. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wurde der Raum über der mit dem Gummischlauch gefaßten Elektrode vorsichtig mit einer Pipette mit dem Elektrolyten gefüllt, was leicht unter Vermeidung von

Luftbläschen geschehen kann. Erst die so vorbereitete Elektrode wurde in die Zelle eingesetzt.

Auf den Oszillogrammen ist die Zeit mit Hilfe des städtischen Wechselstromes (50 Perioden/Sekunde) geschrieben und jeweils zur Eichung eine mittels Hilfsstromes wohl definierte Stromstärke mit möglichst großem Ausschlag geschrieben worden. Die Strom-

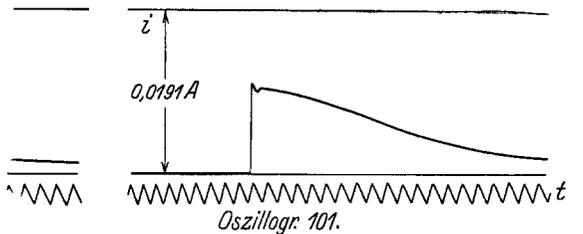


Fig. 3.

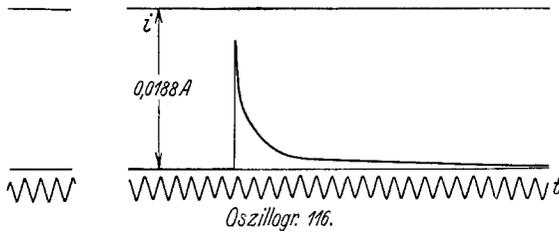


Fig. 4.

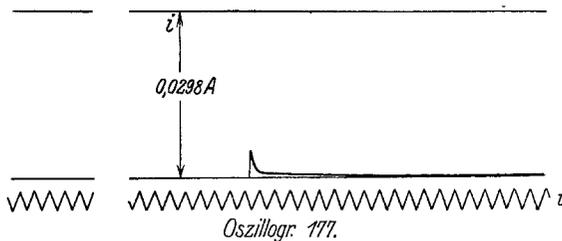


Fig. 5.

stärke wurde dann proportional zu dieser Eichstromstärke ausgerechnet. Die Form der Oszillogramme ist beispielsweise aus den Fig. 3, 4 und 5 erkenntlich.

Die Versuche sind unter vollständig vergleichbaren Verhältnisse bei 0·0, 0·5; 1·0; 1·5 und 2·0 V. durchgeführt.

In der folgenden Tabelle 2 sind die aus den Oszillogrammen sich ergebenden Zahlenwerte für verschiedene Arten der Vorbehandlung und verschieden angelegte Spannung eingetragen,

u. zw. enthält Spalte 1 die Nummer des Oszillogramms, Spalte 2 die Art der Vorbehandlung, Spalte 3 die angelegte Spannung in Volt, Spalte 4 die Anfangsstromstärke, Spalte 5 die Endstromstärke, Spalte 6 die Passivierungszeit (Zeit bis zum vollständigen Abfall der Stromstärke) und Spalte 7 die durchgegangene Strommenge in Ampere-Sekunden.

Tabelle 2.

Nr. des Oszillogramms	Art der Vorbehandlung	Angelegte Spannung i. V.	Anfangsstromstärke in Amp./cm <sup>2</sup>	Endstromstärke in Amp./cm <sup>2</sup>	Passivierungszeit in Sekunden	Strommenge in Amp./sec.
168	0 Stund. a. d. Luft gel.	0·0	—0·0170			
103	0 " " " " "	0·51	—0·00131	—0·0003		
99	0 " " " " "	0·51	—0·00249	—0·0004		
97	0 " " " " "	1·02	0·00579	0·00068		
101	0 " " " " "	1·51	0·0134	0·0012	0·4	2·12·10 <sup>-3</sup>
96	0 " " " " "	2·02	0·0204	0·0005	0·16	1·55·10 <sup>-3</sup>
115	24 " " " " "	0·0	—0·0145			
105	24 " " " " "	0·51	—0·00264	—0·0005		
107	24 " " " " "	1·02	0·00235	0·0013	0·04	
104	24 " " " " "	1·51	0·01306	0·0008	0·22	4·22·10 <sup>-4</sup>
111	24 " " " " "	2·0	0·0106	0·002	0·10	1·73·10 <sup>-4</sup>
121	7 Monate " " " "	0	—0·0156	0		
120	7 " " " " "	0·51	0	0		
119	7 " " " " "	1·02	0·00683	0·0013	0·4	4·96·10 <sup>-4</sup>
116	7 " " " " "	1·52	0·0206	0·00065	0·14	1·34·10 <sup>-4</sup>
118	7 " " " " "	2·00	0·0231	0·0010	0·05	2·07·10 <sup>-4</sup>
122	113 Std. bei 100° Celsius	0	—0·0103			
125	113 " " 100° "	0·52	—0·00368			
124	113 " " 100° "	1·02	0·00289	0·0007	0·4	3·25·10 <sup>-4</sup>
123	113 " " 100° "	1·52	0·00252	0·0009	0·3	2·19·10 <sup>-4</sup>
130	113 " " 100° "	1·51	0·00926	0·0010	0·08	1·96·10 <sup>-5</sup>
126	113 " " 100° "	2·0	0·00378	0·0006	0·12	2·47·10 <sup>-4</sup>
129	113 " " 100° "	2·0	0·0185	0·0010	0·06	2·19·10 <sup>-5</sup>
180	120 " " 110° "	0	—0·00388	—0·0001		
179	120 " " 110° "	0·50	—0·00191	—0·0004		
178	120 " " 110° "	1·00	0·00149	0·00038	0·08	4·12·10 <sup>-6</sup>
177	120 " " 110° "	2·00	0·00707	0·00093	0·02	4·26·10 <sup>-5</sup>

Wie die Zahlen dieser Tabelle zeigen, schwanken die Zahlenwerte sowohl der Anfangsstromstärke wie der Passivierungszeit, die ja an verschiedenen Stücken gemessen wurden, auch bei gleich angelegtem Potential einigermaßen. Der Grund dafür ist natürlich der, daß eine vollständig gleiche und reproduzierbare Ausbildung der Poren nicht zu erwarten ist und die Werte

für ein bestimmtes angelegtes Potential natürlich immer Schwankungen aufweisen werden. Diese Fehler gleichen sich beim graphischen Auftragen einigermaßen aus und so sind in den Figuren 6 bis 10 die Stromwerte mit dem angelegten Potential aufgetragen. Bis auf Fig. 9, in welcher sehr starke Streuungen vorhanden sind, läßt sich durch die Punkte sehr schön eine Gerade legen. Die Steigung dieser durchgelegten Geraden entspricht dem Gesamt-

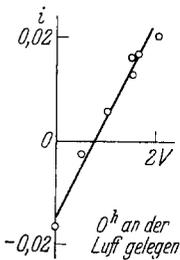


Fig. 6.

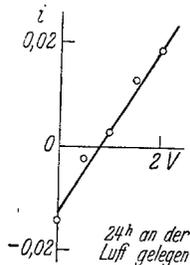


Fig. 7.

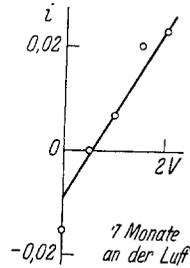


Fig. 8.

widerstand in der Kombination angelegtes Potential-Meßzelle. Bei kurz geschlossener Kette (in der Tabelle und Kurve bei 0 Volt eingetragen) ist natürlich die Stromrichtung umgekehrt, da das Eisen unedler als die mit Wasserstoff beladene Platinkathode ist. Man sieht ohne weiteres, daß die Steigung dieser Kurven und somit der Gesamtwiderstand von der Behandlung der Elektroden stark abhängt, den geringsten Widerstand in den Poren  $w_p =$

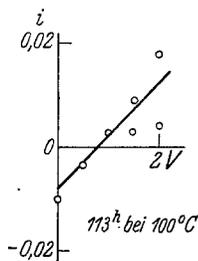


Fig. 9.

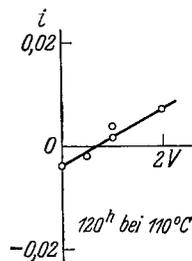


Fig. 10.

20·9 Ohm weisen hienach die Nullstunden an der Luft gelegener Elektroden auf. Bei diesen Messungen wurden die Elektroden so rasch wie möglich unmittelbar nach dem Schleifen zur geschützten Elektrode zusammengesetzt und nach kurzer (zirka 10 Minuten langer) Vorpolarisation der Kathode der Versuch angestellt.

Bei Elektroden, die 24 Stunden an der Luft gelegen haben, steigt der Widerstand  $w_p$  auf 32·5 Ohm. Bei 7 Monate langer

Lagerung an der Laboratoriumsluft geht der Widerstand im Mittel wieder etwas zurück (30·4 Ohm). Wesentlich vergrößert wird der Porenwiderstand durch das Anlassen bei 100° während 113 Stunden, nämlich  $w_p = 66·8$  Ohm, während nach 120 Stunden langem Lagern bei 110° C der Widerstand 151·3 Ohm beträgt, was dem bekannten Dickenwachstum der Schicht bei höherer Temperatur, das auch an den Interferenzfarben kenntlich ist, entspricht.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Widerstände für die verschieden lang gelagerten Elektroden aus der Steigung der Kurve berechnet. Für eine von der Oxydhaut befreite („präparierte Elektrode“) ergibt sich aus den Zahlen, die in unseren früheren Arbeiten<sup>3</sup> (l. c.) veröffentlicht wurden, der Widerstand im Mittel zu 31·0 Ohm. Zieht man diesen Wert von den gefundenen Zahlen ab,

Tabelle 3.

Art der Vorbehandlung	Gemessener Widerstand $w$ in Ohm	Widerstand an der „präparierten“ Elektrode $w_0$ in Ohm	Porenwiderstand $w_p$ in Ohm $w_p = w - w_0$
0 Stunden an der Luft gelegen	51·9	31·0	20·9
24 „ „ „ „ „	63·5	31·0	32·5
7 Monate „ „ „ „ „	61·4	31·0	30·4
113 Stunden bei 100° Celsius	97·8	31·0	66·8
120 „ „ 110° „	182·3	31·0	151·3

so ergibt sich der Widerstand der Poren. Die Zahlen zeigen deutlich, daß in den ersten 24 Stunden des Lagerns an der Luft eine beträchtliche Änderung des Widerstandes auf ungefähr das Doppelte vorhanden ist, während die längere Lagerung der Elektroden an der Laboratoriumsluft keinen wesentlichen Einfluß hat, sondern eher sogar eine Verminderung des Widerstandes mit sich bringt. Sehr stark ist die Erhöhung des Widerstandes bei der Bildung dicker Schichten, die sich auch durch Interferenzfarben bemerkbar machen, wie sich aus den letzten beiden Zeilen der Tabelle 3 ergibt<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> W. J. MÜLLER und W. MACHU, l. c.

<sup>4</sup> Bei Beginn dieser Versuche waren wir auf die Notwendigkeit der Vorpolarisierung der Kathode noch nicht genügend aufmerksam gemacht worden. Es mußte daher sehr viele Zahlen, die für zwischenliegende Zeiten des an der Luftliegenlassens, z. B. für eine Woche und sieben Wochen, verworfen werden. Die mitgeteilten Zahlen genügen aber vollkommen, um den allgemeinen Lauf genügend zu kennzeichnen. Der Gang dieser verworfenen Versuche war aber qualitativ der gleiche wie jener der mitgeteilten exakten Versuche.

Aus den Stromstärkezahlen der Stromzeitkurve lassen sich aber noch weitere Aufschlüsse über das Verhalten der porösen Deckschicht ziehen. Nach vollendeter Passivierung ist der Porenstrom, wie man aus den oben mitgeteilten Oszillogrammen deutlich ersieht, bei angelegten Potentialen unter 2·0 V auf einen außer-

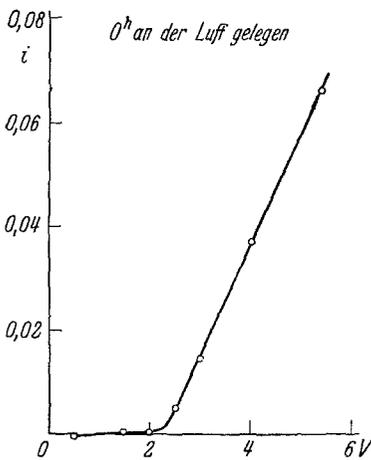


Fig. 11.

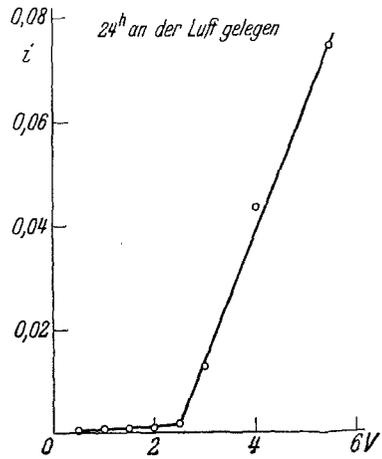


Fig. 12.

ordentlich kleinen Betrag gesunken. Nimmt man den Versuch demnach mit Spannungen vor, bei welchen an der Elektrode schon Sauerstoffentwicklung vorhanden ist, so entspricht der anfänglich gemessene Strom der Summe Porenstrom plus Strom durch die

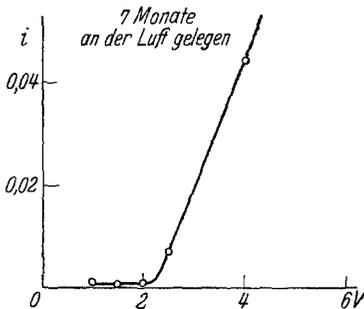


Fig. 13.

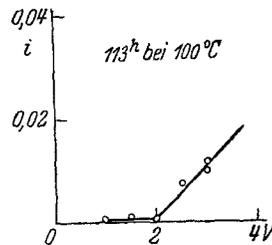


Fig. 14.

Deckschicht, wovon nach vollendeter Passivierung lediglich der Strom durch die Deckschicht übrigbleibt. Hieraus ergibt sich eine neue Methode zur Ermittlung einer Größe, welche für die Erforschung der Eigenschaften von Deckschichten sehr wichtig ist, nämlich des Widerstandes der Deckschicht in situ. Zeichnet man nämlich diesen Reststrom und die angelegte Spannung in Kurven auf,

so kann man wieder aus der Steigung der erhaltenen Kurve praktisch den Widerstand der mit der Schicht bedeckten Elektrode ermitteln (Fig. 11—15). Zieht man hier vom ermittelten Widerstand das  $w_0$ , das in den Versuchen mit der „vorpräparierten Elektrode“, also der schichtfreien Elektrode, erhalten wurde, ab, so erhält man den Widerstand der Deckschicht, der bis jetzt auf keine Weise bestimmt werden konnte. Tabelle 4 enthält die Werte, die wir aus den experimentellen Werten von  $w'$  für die verschiedenen vor-

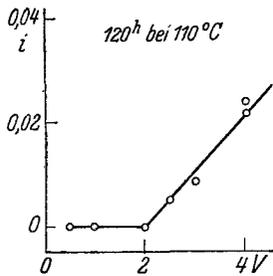


Fig. 15.

behandelten Elektroden erhielten, woraus sich durch Abziehen des Wertes von 32.7 Ohm der Widerstand der Schicht selbst ergibt. Dieser beträgt bei einer an der Luft gelegenen Elektrode etwa 10 Ohm und steigt bei der Verdickung der Schicht durch Lagern bei 110° auf den etwa sechsfachen Betrag. Diese Zahlen sind bei den großen Schwankungen natürlich nur als erster Anhalt für die Größenordnung der hier auftretenden Widerstände zu betrachten.

Art der Vorbehandlung	Gemessener Widerstand $w'$ in Ohm	Widerstand der „präparierten“ Elektrode $w_0'$ in Ohm	Schichtwiderstand $w_s$ in Ohm $w_s = w' - w_0'$
0 Stunden an der Luft gelegen	46.9	32.7	14.2
24 „ „ „ „	41.2	32.7	8.5
7 Monate „ „ „ „	40.4	32.7	7.7
113 Stunden bei 100° Celsius	83.5	32.7	50.8
120 „ „ 110° „	99.0	32.7	66.3

Aus den Interferenzfarben Rotviolett und Stahlblau berechnet sich bei Annahme eines Brechungsexponenten von 2.5 — die Änderung des Brechungsexponenten um eine Einheit ändert an der Größenordnung nichts — die Schichtdicke der bedeckten Schicht in den Versuchen Oszillogramm 130 und 177 nach der Quinckeschen Tabelle zu  $2.0 \cdot 10^{-5}$  und  $2.2 \cdot 10^{-5}$  cm. Die spezifische Leitfähigkeit der Schicht ergibt sich hienach zu  $2.2 \cdot 10^{-7}$

und  $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ . Diese sehr niedrige Leitfähigkeit beweist, daß es sich bei diesen Schichten nicht um solche von wasserfreien Oxyden handeln kann, da die spezifische Leitfähigkeit von Magnetit nach Landolt Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen, 4. Auflage 1912, S. 1079, ungefähr 1,7, jene von Eisenglanz ungefähr 3, also in der Größenordnung ungefähr gleich ist. Die hier angegebene

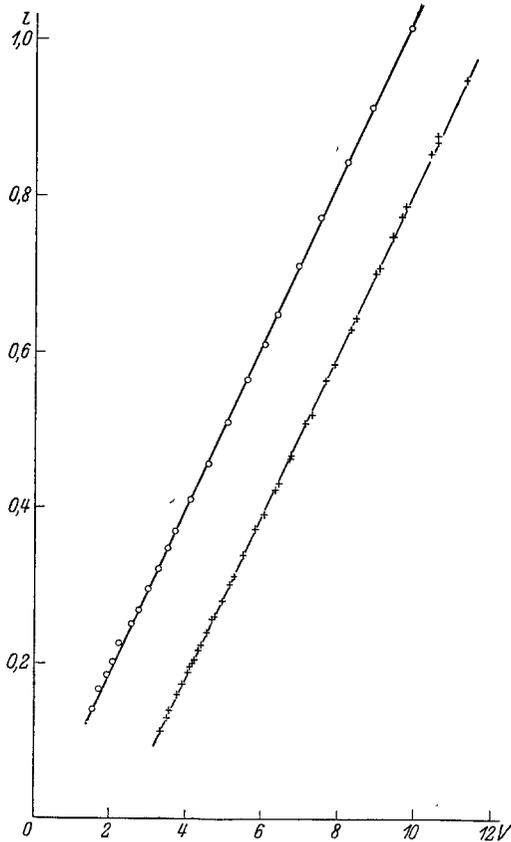


Fig. 16.

Methode zur Bestimmung des Schichtwiderstandes läßt sich auch auf die bei der chemischen Passivierung auftretenden Schichten anwenden.

In Fig. 16 ist für 1-normale Schwefelsäure als Elektrolyt die Anfangsstromstärke vor der Passivierung und die Endstromstärke nach der Passivierung als Funktion der angelegten Spannung aufgetragen, wobei natürlich jeweils das effektive, an der Zelle anliegende, zum betreffenden Stromwert gehörige Potential eingetragen ist. Die Anfangsstromstärken sind durch Punkte, die End-

stromstärken durch Kreuze wiedergegeben. Aus den beiden Kurven ergibt sich der Widerstand im aktiven (nichtbedeckten Zustande) zu 9·42 Ohm, im passiven Zustande zu 9·48 Ohm, die Differenz für den Schichtwiderstand beträgt demnach 0·06 Ohm. Dieselben Zahlenpaare für eine „präparierte“ Eisenelektrode in n. Natriumsulfatlösung ergeben die Widerstände im aktiven Zustande von 31·0 Ohm, im passiven Zustande von 32·7 Ohm, die Differenz beträgt demnach 1·7 Ohm.

Aus diesen Messungen geht mit Sicherheit hervor, daß der Widerstand der bei der chemischen Passivierung gebildeten Schicht zwar vom Elektrolyten abhängt, aber um mindestens 1 Zehnerpotenz kleiner ist als der Widerstand der an der Luft gebildeten natürlichen Oxydschicht. Ob diese Verkleinerung nur auf wesentlich kleinere Schichtdicken oder auf einer materiellen Verschiedenheit dieser Oxydschichten beruht, läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht entscheiden. Die Tatsache, daß diese Schichten durch die Wirkung eines kathodischen Stromstoßes beim Aktivieren mit einem Zinkdraht momentan entfernt werden, kann sowohl durch die Annahme, daß die Schicht wesentlich dünner ist, wie durch die Annahme, daß die Schicht stofflich verschieden ist, erklärt werden.

#### Berechnung nach den Bedeckungsgesetzen.

In den folgenden Tabellen 5—9 ist für die oben genannten Kurven für angelegte Potentiale von 1·50 V die Berechnung entsprechend dem Flächenbedeckungsgesetz

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

durchgeführt. Die nach diesem Gesetz berechneten Konstanten A zeigen durchwegs einen mit der Zeit ansteigenden Charakter. Immerhin ist die Konstanz im Anfange des Versuches eine verhältnismäßig befriedigende, was sich besonders bei dem Versuche Oszillogramm 116 (7 Monate an der Luft gelegen) zeigt, während die größte Steigerung bald nach Anfang bei den längere Zeit bei 110° C gelagerten Elektroden auftritt. Aus unseren früheren Versuchen ist bekannt, daß nach Erreichung einer gewissen Bedeckung die weiteren Bedeckungsvorgänge nicht mehr dem Flächenbedeckungsgesetz, sondern dem Tiefenbedeckungsgesetz gehorchen, wonach

$$t_1 - t_2 = B \left( \frac{1}{i_1^2} - \frac{1}{i_2^2} \right) \quad (2)$$

Tabelle 5.

Oszillogramm Nr. 101; 1·0 *n*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; 1·51 Volt; 0 Stunden an der Luft gelegen;  $F_0 = 0\cdot786 \text{ cm}^2$ ;  $i_0 = 0\cdot0134 \text{ Amp./cm}^2$ ;  $C = 0\cdot351''$ ;

$$A = 1\cdot59\cdot10^{-3}$$

$t_{\text{sec}}$	$i_{\text{Amp./cm}^2}$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A\cdot10^3$
0	$0\cdot01340 = i_0$						
0·20	0·00672	0·00668	-150	-5·2	-155	-0·151	0·977
0·22	608	732	-136·6	+13·9	-122·7	-0·131	1·07
0·24	632	808	-123·7	31·1	-92·6	-0·111	1·19
0·26	466	874	-114·3	47·1	-67·2	-0·091	1·35
0·28	420	920	-108·7	58·5	-50·2	-0·071	1·41
0·30	377	963	-103·7	69·9	-33·8	-0·051	1·50
0·32	333	0·01007	-99·3	82·5	-16·8	-0·031	1·34
0·34	308	1032	-97·0	90·2	-6·8	-0·011	1·61
0·36	281	1059	-94·4	99·2	+4·8	+0·009	1·82
0·38	256	1084	-92·2	111·2	19·0	0·029	1·53
0·40	237	1103	-90·7	114·6	23·9	0·049	1·63
0·42	223	1117	-89·4	120·3	30·9	0·069	2·01
0·44	214	1126	-88·8	123·7	34·9	0·089	2·55
0·46	206	1134	-88·3	127·3	39·0	0·109	2·80
0·48	195	1145	-87·3	132·3	44·9	0·129	2·88

$$\kappa = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{k(1-u)}{w_0 \cdot s \cdot 96500} = \frac{0\cdot351^2 \cdot 0\cdot0134^2 \cdot 5\cdot7\cdot10^{-4}}{1\cdot59\cdot10^{-3} \cdot 7\cdot75^2 \cdot 10^{-6} \cdot 20\cdot9} = 63\cdot2\cdot10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}$$

$$\delta = C \cdot \frac{i_0}{F_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s \cdot 96500} = \frac{0\cdot351 \cdot 0\cdot0134 \cdot 5\cdot7\cdot10^{-4}}{7\cdot75\cdot10^{-3}} = 3\cdot46\cdot10^{-4} \text{ cm}$$

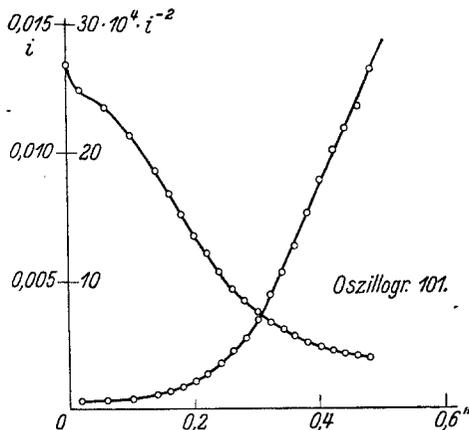


Fig. 17.

sein muß; für das Eintreten des Tiefenwachstums ist das Ansteigen der Konstante  $A$  des Flächenbedeckungsgesetzes ein Anzeichen. Graphisch läßt sich dies am leichtesten überprüfen durch

Tabelle 6.

Oszillogramm Nr. 104; 1·0 n-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; 1·51 Volt; 24 Stunden an der Luft gelegen;  $i_0 = 0·01312$  Amp./cm<sup>2</sup>;  $F_0 = 0·786$  cm<sup>2</sup>;  $C = 0·125''$ ;  $A = 5·68·10^{-4}$

$t_{\text{sec}}$	$i$ Amp./cm <sup>2</sup>	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A \cdot 10^4$
0	0·01312 = $i_0$						
0·020	0·00835	0·00477	-210	-40·8	-251	-0·105	4·18
0·025	783	529	-189	-29·8	-210	-0·100	4·76
0·030	745	569	-176	-20·9	-197	-0·095	4·82
0·040	672	640	-151	- 3·7	-147·3	-0·085	5·72
0·050	596	716	-140	+14·4	-125·6	-0·075	5·98
0·060	529	783	-128	29·7	- 98·3	-0·065	6·61
0·070	489	825	-121	38·8	- 82·2	-0·055	6·58
0·080	449	863	-116	49·6	- 66·4	-0·045	6·78
0·100	352	960	-104	76·4	- 27·6	-0·025	9·06
0·110	309	0·01003	- 99·8	88·4	- 11·4	-0·015	13·2
0·120	294	1018	- 98·3	94·7	- 3·6	-0·005	13·9
0·140	257	1055	- 94·8	107·8	+ 13·0	+0·015	11·6
0·160	223	1089	- 91·8	121·0	29·2	0·035	12·0
0·220	155	1157	- 86·4	153·4	67·0	0·095	14·2
0·280	143	1169	- 85·4	160·0	74·6	0·155	20·8
0·340	136	1176	- 85·1	164·3	79·2	0·215	27·1

$$\alpha = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{1}{w_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s \cdot 96500} = \frac{0 \cdot 125^2 \cdot 1 \cdot 72 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 68 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 63^2 \cdot 10^{-6} \cdot 32 \cdot 5} = 134 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\vartheta = C \left( \frac{i_0}{F_0} \right) \frac{k(1-u)}{s \cdot 96500} = \frac{0 \cdot 125 \cdot 0 \cdot 01312 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 63 \cdot 10^{-3}} = 3 \cdot 55 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

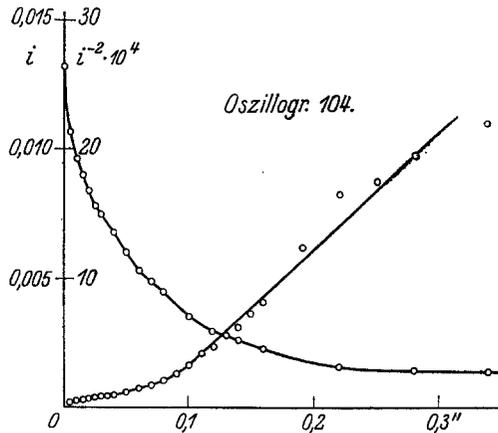


Fig. 18.

Auftragen der Werte von  $1/i^2$  als Ordinate gegen die Zeit als Abszisse, wobei bei Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes nach obiger Formel eine gerade Linie erhalten werden muß. In den

Fig. 17—21 sind die entsprechenden Versuche in der eben beschriebenen Weise sowie die Stromzeitkurve aufgezeichnet. Der Eintritt des Flächenbedeckungsgesetzes liegt bei den 0 Stunden an der Luft gelegenen Elektroden bei etwa 0·32 Sekunden, nach 24 Stunden langem Liegen bei 0·09 Sekunden, nach 7 Monaten bei 0·04 Sekunden. Bei 110 Stunden langem Lagern bei 100° C

Tabelle 7.

Fe; Oszillogramm Nr. 116; 1 n-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; 1, 52 Volt; 7 Monate an der Luft gelegen;  $F_0 = 0\cdot758 \text{ cm}^2$ ;  $i_0 = 0\cdot02058 \text{ Amp./cm}^2$ ;  $C = 0\cdot0345''$ ;

$$A = 3\cdot47\cdot10^{-4}$$

$t_{\text{sec}}$	$i \text{ Amp./cm}^2$ $0\cdot02058 = i_0$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A\cdot10^4$
0·005	0·01180	0·00878	—113·8	—10·73	—124·5	—0·0295	2·37
0·010	853	1205	— 82·9	+16·86	— 66·0	—0·0245	3·71
0·015	781	1277	— 78·3	+14·9	— 53·4	—0·0195	3·67
0·020	698	1360	— 73·5	33·4	— 40·1	—0·0145	3·62
0·025	614	1444	— 69·3	41·4	— 27·9	—0·0095	3·41
0·030	504	1554	— 64·3	54·7	— 9·6	—0·0045	3·64
0·035	441	1617	— 61·8	63·1	+ 1·3	+0·0005	3·87
0·040	398	1660	— 60·2	69·3	9·1	0·0055	6·04
0·045	350	1708	— 58·5	77·0	18·5	0·0105	5·68
0·050	307	1751	— 57·2	84·4	27·2	0·0155	5·70
0·055	268	1790	— 56·2	92·2	36·0	0·0205	5·69
0·060	244	1814	— 55·2	97·3	42·1	0·0255	6·06
0·065	228	1830	— 54·7	101·0	46·3	0·0305	6·59
0·070	197	1861	— 53·7	111·2	57·5	0·0355	6·18
0·075	189	1869	— 53·5	111·3	57·8	0·0405	7·02
0·085	181	1877	— 53·3	113·7	60·4	0·0505	8·35
0·095	154	1904	— 52·5	122·1	69·6	0·0605	8·71
0·135	118	1940	— 51·5	135·9	84·4	0·1005	11·84
0·175	107	1951	— 51·2	141·0	89·8	0·1405	15·67

$$\kappa = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{1}{w_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s\cdot96500} = \frac{0\cdot0345^2 \cdot 0\cdot02058^2 \cdot 5\cdot7\cdot10^{-4}}{3\cdot47\cdot10^{-4} \cdot 4\cdot13^2 \cdot 10^{-6} \cdot 30\cdot4} = 15\cdot9\cdot10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\vartheta = C \left( \frac{i_0}{F_0} \right) \frac{k(1-u)}{s\cdot96500} = \frac{0\cdot0345 \cdot 0\cdot02058 \cdot 5\cdot7\cdot10^{-4}}{4\cdot13\cdot10^{-3}} = 9\cdot80\cdot10^{-5} \text{ cm}$$

tritt das Tiefenbedeckungsgesetz schon nach  $1/_{100}$  Sekunden ein, die Kurve hat aber bei 0·09 Sekunden einen deutlichen Knick. Für die 113 Stunden bei 110° gelegene Elektrode ist die Kurve mit den anderen nicht ganz vergleichbar, da hier der Versuch mit einer Spannung von 2 Volt durchgeführt wurde. Der Zeitpunkt des Einsetzens der Tiefenbedeckung tritt hier schon bei 0·005 Sekunden ein.

Tabelle 8.

Oszillogramm Nr. 130; 1.0 *n*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; 1.51 Volt; 113 Stunden bei 100° C vorbehandelt;  $F_0 = 0.786 \text{ cm}^2$ ;  $i_0 = 0.00907 \text{ Amp./cm}^2$ ;  $C = 0.052''$ ;  
 $A = 5.86.10^{-4}$

$t_{\text{sec}}$	$i_{\text{Amp./cm}^2}$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A.10^4$
0	$0.00907 = i_0$						
0.025	0.00260	0.00647	-154.7	99.8	-54.9	-0.022	4.01
0.030	241	666	-150.3	112.2	-38.1	-0.017	4.47
0.035	225	682	-146.7	122.4	-24.3	-0.012	4.94
0.040	202	705	-141.8	137.7	+ 4.1	-0.002	4.88
0.050	183	724	-138.2	152.8	+14.6	+0.008	5.48
0.060	153	754	-132.6	176.2	43.6	0.028	6.43
0.080	128	779	-128.3	199	70.7	0.048	6.79
0.100	103	804	-124.3	237	113	0.068	6.01
0.120	089	817	-122.4	243	121	0.088	7.27
0.140	084	823	-121.6	251	130	0.108	8.31
0.160	069	838	-118.6	275	157	0.128	8.14

$$\kappa = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{1}{w_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s.96500} = \frac{0.052^2 \cdot 0.00907^2 \cdot 5.7 \cdot 10^{-4}}{5.86.10^{-4} \cdot 1.91^2 \cdot 10^{-6} \cdot 66.8} = 8.6.10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\delta = C \left( \frac{i_0}{F_0} \right) \frac{k(1-u)}{s.96500} = \frac{0.052 \cdot 0.00907 \cdot 5.7 \cdot 10^{-4}}{1.91 \cdot 10^{-3}} = 1.41.10^{-4} \text{ cm}$$

Tabelle 9.

Oszillogramm Nr. 177; 1.0 *n*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung; 2.00 Volt; 120 Stunden bei 110° C vorbehandelt;  $F_0 = 0.754 \text{ cm}^2$ ;  $i_0 = 0.00533 \text{ Amp./cm}^2$ ;  $C = 0.0135''$ ;  
 $A = 2.32.10^{-5}$

$t_{\text{sec}}$	$i_{\text{Amp./cm}^2}$	$i_0 - i$	$H$	$L$	$L+H$	$t-C$	$A.10^5$
0	$0.00707 = i_0$						
0.0025	0.00524	0.00183	-547	-148.7	-695.7	-0.0110	1.58
0.0050	401	306	-327	- 38.1	-365.1	-0.0085	2.32
0.0075	262	445	-225	+ 72.7	-152.3	-0.0060	3.95
0.0100	199	508	-197	132.4	- 64.6	-0.0035	5.42
0.0125	163	544	-188.7	170.7	- 18.0	-0.0010	5.62
0.0150	142	565	-177.3	201	+ 23.7	+0.0015	6.32
0.0175	129	578	-173.0	213	40.0	0.0040	10.00
0.0200	105	602	-166.2	247	57.8	0.0065	11.28
0.0250	097	611	-163.8	261	97.2	0.0115	11.83
0.0300	084	623	-160.6	283	122.4	0.0165	13.48
0.0350	078	629	-158.8	291	132.2	0.0215	16.27
0.0450	060	647	-154.7	335	181.3	0.0315	17.37
0.0550	052	655	-152.7	357	204.3	0.0415	20.30

$$\kappa = \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{1}{w_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s.96500} = \frac{0.0135^2 \cdot 0.00707^2 \cdot 5.7 \cdot 10^{-4}}{5.41^2 \cdot 10^{-8} \cdot 2.3 \cdot 10^{-5} \cdot 151.3} = 64.3.10^{-4} \Omega^{-1}$$

$$\delta = C \left( \frac{i_0}{F_0} \right) \frac{k(1-u)}{s.96500} = \frac{0.0135 \cdot 0.00707 \cdot 5.7 \cdot 10^{-4}}{5.41 \cdot 10^{-4}} = 1.0.10^{-4} \text{ cm}$$

Aus diesen Zahlen wie auch aus dem Gang der Konstanten  $A$  für die Flächenbedeckung geht ohne weiteres hervor, daß der Bereich der Gültigkeit der Flächenbedeckung durch das Lagern an

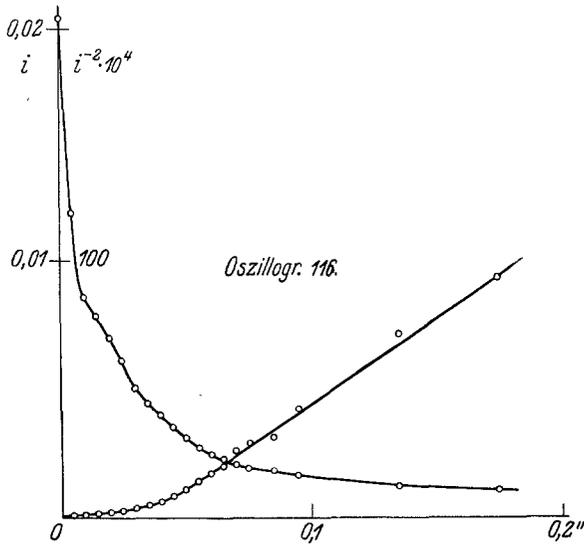


Fig. 19.

der Luft nur sehr wenig geändert wird, was damit übereinstimmt, daß hiefür auch nur ein sehr geringer Einfluß auf den Widerstand in den Poren gefunden wurde. Merkwürdigerweise sind die Zahlen, die man bei länger gelagerten Elektroden erhält, regelmäßiger als

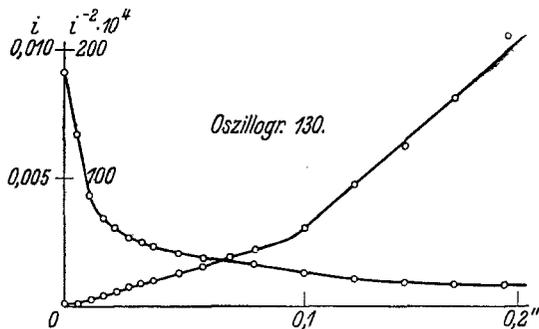


Fig. 20.

jene, die bei Versuchen für die 0 Stunden an der Luft gelegenen Elektroden erhalten wurden.

Die Verdickung der Schicht und damit eng verbunden die Verengung der Poren bewirkt, daß der Gültigkeitsbereich des

Flächenbedeckungsgesetzes zeitlich stark verkürzt wird. Bei der Kurve Fig. 20 hat man ganz den Eindruck, daß sich zuerst Flächenbedeckung und Tiefenbedeckung überlagern, während die Versuche bei 113 Stunden und  $110^{\circ}$  C beinahe rein das Tiefenbedeckungsgesetz ergeben. Man kann nach diesen Versuchen als sicher gestellt annehmen, daß bei der normalen, an der Luft befindlichen Oxydschicht zuerst eine Flächenbedeckung in den Poren eintritt.

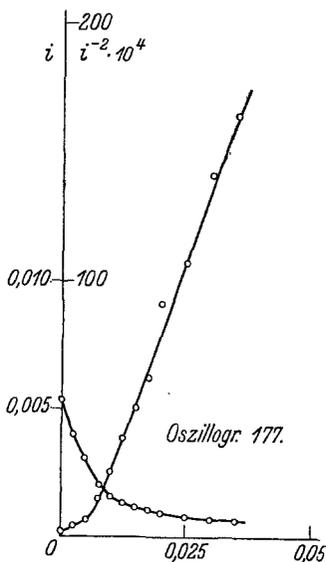


Fig. 21.

Vergleicht man in den Fig. 17—21, in welchen die Stromzeitwerte und die  $1/i^2$ -Kurve aufgetragen sind, die Stromstärken, so sieht man, daß die Hauptmenge des Stromes für die Flächenbedeckung verwendet wird, und erst bei sehr kleinen Stromdichten das Tiefenbedeckungsgesetz Gültigkeit erlangt. Auch die Zeit, während welcher die Konstante  $A$  eine relativ gute Konstanz zeigt, stimmt mit dem Eintreten des Tiefenbedeckungsgesetzes überein. Diese Zeit ist in den Tabellen 5—9 durch einen durchgehenden Strich gekennzeichnet.

Aus den Konstanten der Bedeckungsgesetzmäßigkeiten lassen sich, wie schon früher<sup>5</sup> gezeigt, eine Reihe von Werten berechnen, welche für die untersuchten Fälle charakteristisch sind.

<sup>5</sup> Vgl. W. J. MÜLLER und KONOPICKY, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 712 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 712 ff.

Durch Kombination der Werte für  $A$  und  $C$  ergibt sich für die Leitfähigkeit in den Poren die Formel

$$\kappa = \left[ \frac{C^2}{A} \cdot \frac{i_0^2}{F_0^2} \cdot \frac{1}{w_0} \right] \frac{k(1-u)}{s \cdot 96500} \tag{3}$$

Die Werte von  $\kappa$  sind in der nachstehenden Tabelle 10 in Spalte 5

Tabelle 10.

Art der Vorbehandlung	Nummer des Oszillogramms	$A$	$C_{sec}$	$\kappa$	$\frac{\delta \text{ berechnet aus } \sqrt{\frac{A \cdot \kappa \cdot k(1-u)}{s \cdot 96500}}}{\delta}$	$\frac{\delta \text{ berechnet aus } \frac{C}{i_0} \cdot \frac{k(1-u)}{s \cdot 96500}}{\delta}$
0 St. a. d. Luft gel.	101	$1 \cdot 59 \cdot 10^{-3}$	0.351	$63 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-4}$
24 St. a. d. Luft gel.	104	$5 \cdot 48 \cdot 10^{-4}$	0.125	$134 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 75 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 55 \cdot 10^{-4}$
7 Mon. a. d. Luft gel.	116	$3 \cdot 47 \cdot 10^{-4}$	0.0345	$15 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 73 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 80 \cdot 10^{-5}$
113 St. bei 100° C	130	$5 \cdot 86 \cdot 10^{-4}$	0.052	$8 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 37 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 41 \cdot 10^{-4}$
120 St. bei 110° C	177	$2 \cdot 32 \cdot 10^{-5}$	0.0135	$64 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 43 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 04 \cdot 10^{-4}$
Art der Vorbehandlung	$\frac{\delta \text{ berechnet aus } \frac{A}{C} \cdot \frac{i_0}{s \cdot 96500}}{\delta}$	Mittel von $\delta$		$\delta$ , optisch	$\frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{t_1^2} - \frac{1}{t_2^2}}$	$B$
0 St. a. d. Luft gel.	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$	} Aus dem Widerstand $w_s$ geschätzt	$2 \cdot 32 \cdot 10^{-4}$	
24 St. a. d. Luft gel.	$3 \cdot 97 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 77 \cdot 10^{-4}$	$0 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 12 \cdot 10^{-4}$	
7 Mon. a. d. Luft gel.	$9 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 76 \cdot 10^{-5}$	$0 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 92 \cdot 10^{-4}$	
113 St. bei 100° C	$1 \cdot 36 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 38 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 63 \cdot 10^{-4}$	
120 St. bei 110° C	$1 \cdot 27 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 22 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 82 \cdot 10^{-4}$	

angeführt. Sie zeigen, wie es kaum anders zu erwarten war, recht bedeutende Schwankungen um den Mittelwert von rund  $60 \cdot 10^{-4}$ . Die Leitfähigkeit der als Elektrolyt benutzten normal Natriumsulfatlösung beträgt bei 20° C  $500 \cdot 10^{-4}$ , die Leitfähigkeit der ge-

sättigten Ferrosulfatlösung  $470 \cdot 10^{-4}$ . Die ermittelte Leitfähigkeit beträgt also ungefähr  $\frac{1}{8}$  der für die gesättigten Lösungen normalerweise sich ergebenden Leitfähigkeiten. Derartige Abweichungen sind schon früher von uns <sup>6</sup>, besonders beim Nickel beobachtet worden. Beim Nickel fanden wir <sup>7</sup> eine Leitfähigkeit von  $88 \cdot 10^{-4}$  und  $76.7 \cdot 10^{-4}$ . Im Falle des Nickels konnte der Grund für die niedrige Leitfähigkeit einwandfrei dahin festgestellt werden, daß die Bedeckung fast ausschließlich nicht durch das normale Sulfat, sondern durch ein basisches Salz wesentlich kleinerer Löslichkeit erfolgt. Es kann daher eine Sättigung an leichtlöslichem Salz nicht eintreten. Es erscheint nach diesen Resultaten sehr wahrscheinlich, daß auch das im Falle der Bildung der Bedeckung in den Poren auftretende Salze nicht das normale Salz, sondern ein basisches Salz ist. Es ist natürlich auch nicht ausgeschlossen, daß die Leitfähigkeit in den Poren durch Adsorption der in der Porenlösung vorhandenen Salze an die wahrscheinlich kolloidale Eigenschaften aufweisende Porenwand herabgesetzt wird.

Für die Schichtdicke  $\delta$  lassen sich aus der Bedeckungsgleichung drei Formeln ableiten, u. zw. ist

$$\delta = \sqrt{\frac{A \cdot k (1-u) w_0}{s \cdot 96500}} \quad (4)$$

(aus der Konstanten  $A$  allein berechnet).

$$\delta = C \frac{i_0}{F_0} \left( \frac{k (1-u)}{s \cdot 96500} \right) \quad (5)$$

(aus der Konstanten  $C$  allein berechnet) und endlich

$$\delta = \frac{A}{C} \cdot \frac{\alpha w_0 F_0}{i_0} \quad (6)$$

durch Kombination der Konstanten  $A$  und  $C$ ).

Die entsprechend berechneten Werte von  $\delta$  sind in der Tabelle 10 in den Spalten 6, 7 und 8 angeführt. In den Formeln, in welchen  $\alpha$  zur Anwendung kommt, ist jeweils das in Spalte 4 aufgeführte berechnete  $\alpha$  eingesetzt. Die Übereinstimmung der auf ganz verschiedenen Grundlagen berechneten Zahlen für die Dicke  $\delta$  ist eine überraschend gute. Die Schichtdicke  $\delta$  sinkt, wie das zu erwarten ist, mit der optisch ermittelten Dicke der Oxydschicht

<sup>6</sup> Ebenda.

<sup>7</sup> W. J. MÜLLER, H. K. CAMERON und W. MACHU, Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 515, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1932, S. 515.

und ist durchwegs größer als die optisch und aus dem Widerstand der Schicht ermittelte „optische Dicke“ der Oxydschicht. Bei den angelassenen Schichten beträgt die Differenz ungefähr eine halbe Zehnerpotenz, bei der 7 Monate an der Luft gelegenen Elektrode etwa 1 Zehnerpotenz und bei den „frischen Schichten“, nämlich 0 Stunden und 24 Stunden alten Schichten, ungefähr 2 Zehnerpotenzen.

Die auffallende Tatsache, daß die Differenz bei den „frischen Schichten“ am größten und bei den Schichten, die Anlaßfarben gezeigt haben, am kleinsten ist, legt die Vermutung nahe, daß die Differenz dadurch zustande kommt, daß alle Schichten im Elektrolyten quellen, wobei der Quellungsbetrag bei den angelassenen Schichten am kleinsten, bei den „frischen Schichten“ am größten ist. Die Annahme, daß die Schichten im Elektrolyten quellen, wird besonders nahegelegt durch die in der Tabelle 1 niedergelegten Ergebnisse, wonach die Schichten nach dem Einbringen in den Elektrolyten einer raschen Veränderung im Sinne einer wesentlichen Vergrößerung der Poren unterworfen sind.

Außer der Schichtdicke  $\delta$  lassen sich aber auch aus den Bedeckungsgesetzmäßigkeiten ebenfalls in verschiedener Weise die freie Fläche  $F_0 - F$  bei Beginn der Bedeckung, d. h. die am Anfang effektiv vorhandene Porenfläche berechnen. Auch diese läßt sich aus den Konstanten des Bedeckungsgesetzes und in einer davon unabhängigen Weise aus der  $i_0 - t_p$ -Beziehung sowie aus der Schichtdicke und dem Widerstand berechnen. Für diese letztere Berechnung lautet die Gleichung

$$F_0 - F = \frac{\delta}{\kappa \cdot w_p} \quad (7)$$

Mißt man durch Planimetrieren die bis zur Passivierung hindurchgegangene Strommenge, so erhält man eine zweite, davon unabhängige Flächenbestimmung, da die bedeckte Fläche gleich sein muß dem Volumen der abgeschiedenen Salzmenge, dividiert durch die Schichtdicke  $\delta$ . Dieses Volumen setzen wir gleich dem Stromäquivalent in Ferrosulfatheptahydrat, dividiert durch die Dichte des Ferrosulfatheptahydrats von 1.9. Der Fehler, der dadurch begangen wird, daß hier nicht das basische Salz, das wahrscheinlich die Bedeckung bildet, eingesetzt wird, dessen Dichte unbekannt, aber sicher höher ist als jene des Ferrosulfatheptahydrats, kann, wie überschlägige Betrachtungen zeigen, an der Größenordnung der ermittelten Werte nichts ausmachen. Als dritter, von

diesen beiden völlig unabhängiger Weg ergibt sich die Ermittlung der freien Porenfläche aus der  $i_0-t_p$ -Beziehung. Diese lautet

$$t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0 - F} \right)^{-n} \quad (8)$$

Der Wert der Konstanten  $B$  und  $n$  in normaler Natriumsulfatlösung wurde von uns für eine unbedeckte Elektrode zu  $B = 1.33$  und  $n = 1.878$  ermittelt<sup>8</sup>. Es ergibt sich also

$$\begin{aligned} \log t_p &= \log B - n \log i_0 + n \log (F_0 - F) \quad \text{und} \quad (9) \\ \log (F_0 - F) &= \frac{\log t_p - \log B + n \log i_0}{n} \end{aligned}$$

In dieser Formel stellt  $i_0$  die gemessene Anfangsstromstärke,  $t_p$  die gemessene Passivierungszeit und  $F_0 - F$  die freie Porenfläche am Anfang des Versuches dar. Wie ein Blick auf die nachfolgende Tabelle 11 zeigt, stimmen die nach diesen drei verschiedenen

Tabelle 11.

Art der Vorbehandlung	Nummer des Oszillogramms	Mittel von $F_0 - F$ , berechnet aus $t = B \left( \frac{i_0}{F_0 - F} \right)^{-n}$	$F_0 - F$ berechnet aus $\frac{\delta}{\kappa \cdot w_p}$	$F_0 - F$ berechnet aus der Strommenge und $\frac{gr \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot (1-u)}{2 \cdot 1 \cdot 9}$	Mittel von $F_0 - F$	$F'_0$
0 St. a. d. Luft gel.	101	$7.75 \cdot 10^{-3}$	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-4}$
24 St. a. d. Luft gel.	104	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$7.73 \cdot 10^{-4}$	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$
7 Mon. a. d. Luft gel.	116	$4.13 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$
113 St. bei 100° C	130	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$3.17 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$
120 St. bei 110° C	177	$5.41 \cdot 10^{-4}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$8.98 \cdot 10^{-5}$

Methoden berechneten Werte für die gleichen Bedingungen der Größenordnung nach vollständig überein. In der Spalte 6 der Tabelle 11 sind die zur gleichen Behandlung gehörigen Werte gemittelt. Sie liegen in der Größenordnung von  $4 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-4}$ , u. zw. sinkt die freie Porenfläche mit zunehmender Schichtdicke.

<sup>8</sup> W. J. MÜLLER und W. MACHU, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 591, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 580.

Eine genaue Bestimmung dieser Größen konnte an Hand des vorliegenden Materials, welche in erster Linie die in Betracht kommenden Größenordnungen festlegen sollte, nicht durchgeführt werden.

Die so erhaltenen Porengrößen gelten natürlich nur für eine n. Natriumsulfatlösung als Elektrolyt, d. h. für Sulfationen. Es ist zu erwarten, daß nach den Ausführungen von ISGARISCHEW<sup>9</sup>, EVANS und E. MÜLLER und O. ESSIN<sup>10</sup> bei Wahl eines anderen Elektrolyten andere Werte gefunden werden, u. zw. ist zu erwarten, daß diese „scheinbare Porenfläche“ bei kleinen Ionen (Chlorionen) größer und bei größeren Ionen (Phosphationen) kleiner ausfällt als die für Natriumsulfat ermittelte Zahl. Über Versuche in dieser Richtung behalten wir uns vor, demnächst zu berichten.

Eine weitere wichtige Größe ist die mittlere Porenfläche, bei welcher das Flächenbedeckungsgesetz in das Tiefenbedeckungsgesetz übergeht. Aus der Konstanten des Tiefenbedeckungsgesetzes  $B' = \frac{t_1 - t_2}{\frac{1}{i_1^2} - \frac{1}{i_2^2}}$ , wobei  $B' = \frac{\alpha \cdot E \cdot F_0'^2 \cdot s}{k(1-u)}$ , ergibt sich die Größe

$$F_0' = \sqrt{\frac{B' \cdot k(1-u)}{\alpha E s}}. \quad (10)$$

Die Konstante  $B'$  entspricht der Steigung der Geraden, welche die Werte  $1/i^2$  mit der Zeit ergeben. Für  $\alpha$  wurden die in Tabelle 10 ermittelten Werte eingesetzt. Auch hier handelt es sich nur um eine größenordnungsmäßige Bestimmung. Die Zahlenwerte für  $F_0'$  liegen rund eine Zehnerpotenz unter denen für  $F_0 - F$  erhaltenen Werten und etwa eine Zehnerpotenz tiefer, als die Werte, welche bei der Bedeckung für Kupfer, Zink und Blei bei Passivierung der unbedeckten Metalloberflächen in Schwefelsäure erhalten wurden.

### Folgerungen.

Die mitgeteilten Versuche zeigen wieder die große Kompliziertheit der Passivitätserscheinungen, welche sich bei der Passivierung von Eisen in Natriumsulfatlösungen ergeben. Sie zeigen aber auch, daß die von uns entwickelten Theorien der Kinetik der Passivitätserscheinungen imstande sind, die verwickelten, hier vorliegenden Verhältnisse klar und eindeutig wiederzugeben. Die

<sup>9</sup> ISGARISCHEW und BERGMANN, Z. Elektrochem., 28, 1922, S. 40, 47.

<sup>10</sup> l. c.

auf Grund dieser Theorie mögliche experimentelle Trennung der Vorgänge in den Poren und an der Deckschicht selbst, welche dadurch gegeben ist, daß unter einem bestimmten wirksamen Potential die Vorgänge an der Deckschicht auf Restströme, welche gegenüber dem Gesamtstrom zu vernachlässigen sind, beschränkt sind, erlaubte eine Feststellung des Widerstandes in den Poren und der Deckschicht. Diese Bestimmung ermöglichte weiterhin die Feststellung der Tatsache, daß die natürliche, an der Luft sich bildende Oxydschicht während der ersten 24 Stunden des Lagerns eine starke Veränderung und ein Anwachsen auf ungefähr das Doppelte zeigt, daß aber längeres Lagern an der Luft keine wesentlichen Veränderungen der Schicht hervorruft.

Wird die Schicht durch Lagern bei höheren Temperaturen auf sichtbare Interferenzfarben verstärkt, so wächst der Widerstand in den Poren. Aus der Theorie der Bedeckung geht hervor, daß durch die Bedeckung bei anodischer Beladung der Widerstand in den Poren außerordentlich rasch ansteigt und dies erlaubt durch Anwendung höherer angelegter Potentiale den Widerstand des schichtbedeckten Materials aus der Kurve — angelegte Spannung—Endstromstärke — zu ermitteln. Diese Widerstände sind verhältnismäßig recht hoch, eine genauere Bestimmung bei verschiedenen Schichtdicken, aus welchen der spezifische Widerstand zu berechnen wäre, bleibt späteren Versuchen vorbehalten.

Die Auswertung der Stromzeitkurven nach den Bedeckungsgesetzen ergab die interessante Tatsache, daß auch an solchen zum größten Teile mit Oxyd bedeckten Elektroden das Flächenbedeckungsgesetz und das Tiefenbedeckungsgesetz in derselben Weise gültig sind wie bei von Anfang an nicht bedeckten Elektroden. Die Auswertung der charakteristischen Größen  $\alpha$  (Leitfähigkeit in den Poren),  $\delta$  (Dicke der Bedeckungsschicht),  $F_0$ — $F$  (mittlere Anfangsporenfläche) und  $F_0$  (Porengröße), bei welcher die Flächenbedeckung in die Tiefenbedeckung übergeht, ergab folgendes:

1. Die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in den Poren der Deckschicht beträgt etwa ein Achtel der Leitfähigkeit einer mit Ferrosulfat-heptahydrat gesättigten Lösung. Hiefür liegen zwei Erklärungsmöglichkeiten vor. Entweder sind die Salzlösungen durch Absorption an den Porenwänden verdünnter, oder aber, was wahrscheinlicher erscheint, findet die Bedeckung in den Poren unter diesen Umständen nicht mit Ferrosulfat-heptahydrat, sondern einem basischen Salz statt.

2. Die nach den verschiedenen Methoden größenordnungsgemäß übereinstimmend ermittelte Dicke der Schicht  $\delta$  ist wesentlich größer als die optisch bestimmte und für optisch nicht wirksame Schichten und der aus dem Widerstand ermittelten Schichtdicke. Die Differenz ist klein bei optisch wirksamen (angelassenen Schichten), groß bei den „frischen“, optisch nicht wirksamen Schichten. Da kaum anzunehmen ist, daß die Bedeckungsschichten in den Poren über die umgebende Oxydschicht wesentlich herauswachsen, wird diese Differenz mit dem Quellen der an der Luft gebildeten Schicht beim Eindringen der Elektrode in den Elektrolyten erklärt. Daß an den Schichten Quellungsvorgänge stattfinden, geht mit Sicherheit aus der außerordentlichen Veränderlichkeit der Schichten im Elektrolyten, die sich in einem raschen Wachsen der Passivierungszeit bei steigender Stromstärke auswirkt, hervor.

3. Die freie Fläche am Anfang  $F_0 - F$  ergibt bei Berechnung nach verschiedenen Gesetzmäßigkeiten in der Größenordnung gut übereinstimmende Werte, welche für die angelassenen Schichten ungefähr eine Zehnerpotenz kleiner sind als für reine Luftschichten — zirka  $2.5 \cdot 10^{-4}$  für angelassene und  $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$  für „frische“ Schichten. Ist die freie Fläche auf zirka  $10^{-4} \text{ cm}^2$  verkleinert, setzt das Tiefenbedeckungsgesetz ein. Diese Grenze liegt ungefähr eine Zehnerpotenz tiefer als wie bei der Bedeckung von Kupfer, Zink und Blei in schwefelsaurer Lösung bei freien Oberflächen, wo sie mit  $10^{-3} \text{ cm}^2$  gefunden wurde.

4. Die Arbeit ergibt neue Wege zur Charakterisierung der Eigenschaften von Deckschichten. Einmal erlaubt die beschriebene Trennung der Vorgänge in Poren und an der Deckschicht die getrennte Ermittlung des Widerstandes in den Poren und der Deckschicht. Die Anwendung der Bedeckungsgesetze ergibt zahlenmäßige Angaben über die Größe der Porenfläche, die Dicke der bei der primären Passivierung in den Poren entstehenden Schichten und den Widerstand in den Poren.

Die Versuche beweisen die von uns in vielen Arbeiten festgestellte, von manchen Seiten bezweifelte Tatsache, daß die auf einem Metall vorhandene natürliche Oxydschicht niemals vollständig geschlossen ist, sondern immer auch noch bei beträchtlicher Dicke der Schicht von Poren durchsetzt ist und daß die von uns in vielen Fällen für nicht bedeckte Elektroden ermittelten Bedeckungsgesetze auch noch bei der Bedeckung in einer Porenfläche von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  pro  $\text{cm}^2$  gültig sind.

### Zusammenfassung.

Durch Anwendung des Oszillographen konnten die Passivierungskurven (Strom-Zeitkurven) für die mit einer natürlichen Oxydschicht oder durch Anlassen mit einer künstlichen Oxydschicht bedeckte Eisenelektrode in n.-Natriumsulfatlösung bestimmt werden. Die Diskussion dieser Kurven nach den Gesetzmäßigkeiten für den Stromdurchgang durch mit einer Schicht bedeckten löslichen Metallelektrode erlaubte zum erstenmal, den Widerstand in den Poren einer solchen Schicht und den Schichtwiderstand getrennt zu bestimmen, wobei der Verlauf dieser Größen bei Verdickung der Schicht dem entspricht, was zu erwarten war, daß nämlich bei Verdickung der Schicht die Poren wesentlich verkleinert werden und damit der Widerstand in den Poren steigt und daß auch der Schichtwiderstand entsprechend der Dicke wächst.

Die Anwendung der Bedeckungsgesetze auf die Strom-Zeitkurven zeigte, daß im Anfange des Bedeckungsvorganges, besonders bei dünnen Schichten, noch das Flächenbedeckungsgesetz gültig ist, das bei einer Verminderung der freien Fläche auf zirka  $10^{-4}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^3$  in das Tiefenbedeckungsgesetz übergeht. Die freie Porenfläche konnte nach drei völlig voneinander unabhängigen Methoden-Berechnung aus der Menge des abgeschiedenen Eisensalzes und der mit Hilfe des Flächenbedeckungsgesetzes berechneten Schichtdicke — aus der  $i_0-t_p$ -Beziehung, welche keinerlei Voraussetzung über die Dicke der Schicht enthält, sowie aus der Leitfähigkeit und Anfangsstromstärke übereinstimmend bestimmt werden, u. zw. bei an der Luft gelegenen Elektroden zu zirka  $10^{-3}$ , bei angelassenen Elektroden zirka  $10^{-4} \text{ cm}^2$  Gesamtfläche.

Das in den Poren liegende Eisen ist immer aktiv. Chemische Passivierung tritt in diesen Fällen überhaupt nicht ein, da der bei Stromdurchgang durch die Deckschicht und Sauerstoffentwicklung an dieser durch die Poren gehende Strom eine für eine chemische Passivierung des darunterliegenden Eisens genügende Stärke nach den für den Stromdurchgang für bedeckte Elektroden entwickelten Gesetzmäßigkeiten nicht besitzen kann. Die Passivität ist in diesen Fällen lediglich auf die auf dem Eisen befindliche Oxydschicht zurückzuführen.

---