

Zur Theorie der Metallpotentiale I

Die Lokalstromtheorie der Metallpotentiale und ihre Anwendung auf das elektromotorische Verhalten der Metalle in sauerstofffreien Lösungen

Von

W. J. MÜLLER

Aus dem Institut für chemische Technologie anorgan. Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 26. 10. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 29. 10. 1936)

Aus den vielfachen Arbeiten über die Erscheinung der Passivität der Metalle¹, welche in meinem Buch, „Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung“, zusammengefaßt sind, ergab sich die Tatsache, daß eine Deckschicht auf Metallen, wie sie nach Untersuchungen von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER und vor allem von U. R. EVANS praktisch auf allen Metallen vorhanden ist, immer Poren in einem Ausmaß von ungefähr 10^{-3} cm^2 auf 1 cm^2 Oberfläche aufweist, daß diese Porenfläche nicht unter ein Ausmaß von ca. 10^{-4} cm^2 pro Quadratzentimeter verringert werden kann, daß aber die Deckschicht unter Umständen weitgehend entfernt werden kann.

Aus diesen grundlegenden Tatsachen ergab sich², daß man im Falle einer solchen Bedeckung nach keiner der bekannten Methoden das Potential des Metalles ε_{me} selbst messen kann, sondern, daß das an einer solchen Elektrode gemessene Potential e' dem Wert

$$e' = \varepsilon_{me} + i \cdot w_p \quad 1)$$

entspricht, wo w_p den Widerstand in den Poren der Deckschicht und i die in diesen Poren fließende Stromstärke bedeutet. In dem Falle, daß ein äußerer Strom nicht in Betracht kommt und zwischen dem Potential des Metalles ε_{me} und dem Potential der Deckschicht ε , eine Potentialdifferenz vorhanden ist, tritt an Stelle des Stromes i der Lokalstrom

¹ W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle usw. Berlin 1933.

² Buch S. 45.

$$i_L = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w_p + w_s}, \quad 2)$$

in welchem w_s den Widerstand im Elektrolyten außerhalb der Poren und in der Schicht und ε_s das Potential der Deckschicht bedeutet. Man setzt in Gleichung 1 für i den Wert von i_L ein und erhält

$$e' = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) \frac{w_p}{w_p + w_s} = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) K, \quad 3)$$

wo $K = \frac{w_p}{w_p + w_s}$ eine Konstante bezeichnet, welche den Einfluß der Widerstandsverhältnisse des Lokalelementes auf das gemessene Potential e' darstellt und als *Korrektionskoeffizient* bezeichnet wurde.

Die Richtigkeit dieser Überlegung konnte dadurch erwiesen werden, daß man durch Verbindung dieses Gesetzes mit dem Gesetz der Flächenbedeckung ein Zeitgesetz der Selbstpassivierung³ ableiten konnte, welches durch die Gleichung

$$t = M + N \log \frac{e' - \varepsilon_{me}}{\varepsilon_s - e'} \quad 4)$$

dargestellt wird. Die Gültigkeit dieses Gesetzes konnte durch Verfolgung der Potentialänderung von Blei, einer von der Deckschicht befreiten Bleioberfläche, in Schwefelsäure erbracht werden⁴. Auf die Lokalelement-Theorie der Korrosion konnten speziell beim Aluminium wichtige Schlüsse gezogen werden⁵.

Eine allgemeine Anwendung der Gleichung 3 hatte wohl aber die Schwierigkeit, daß nur zwei der in ihr verwendeten Größen, nämlich e' und i_L experimentell bestimmt werden konnten und infolgedessen eine eindeutige Bestimmung der vier in Frage kommenden Größen ε_{me} , ε_s , w_p und w_s nicht möglich war.

Eine Änderung der Situation trat nur dadurch ein, daß die Konstante K unabhängig, experimentell aus dem Differenzeffekt bestimmt werden kann. Als Differenzeffekt bezeichnet THIEL und ECKEL die Tatsache, daß bei Zuschalten eines Nebenschlusses zu einer in Auflösung befindlichen Metallelektrode eine Veränderung der Stromverhältnisse dahin eintritt, daß

³ Buch S. 48.

⁴ Buch S. 51.

⁵ W. J. MÜLLER, Zur Theorie der Korrosion, IV. Korrosion und Metallschutz 12 (1936) 132.

$$i_L + i_E - i_g = i_L - i_{L_1} = \Delta, \quad (5)$$

wo i_L im stationären Zustand den Lokalstrom, i_g den Gesamtstrom (Lokalstrom i_{L_1} + Nebenschlußstrom i_E) und i_E den Nebenschlußstrom gesondert bedeutet. Für den Fall des Zinks fanden diese Autoren, daß die Beziehung

$$\Delta = K \cdot i_E \quad (6)$$

gültig ist, wo K eine Konstante bedeutet.

Durch Anwendung der KIRCHHOFF'schen Gesetze auf dem Fall des Differenzeffektes konnten E. LÖW und ich⁶ zeigen, daß diese Konstante K der Gleichung

$$K = \frac{w_p}{w_p + w_s} \quad (7)$$

entspricht und daher identisch ist mit der Konstante K , die wir in Gleichung 3 als Korrektionskoeffizient bezeichnet haben.

Weiterhin konnte ich zeigen⁷, daß bei Bestimmung des Differenzeffektes sich die Größen ε_{me} und w_p aus den gemessenen Potentialen e' und e'' , gemessen bei zwei verschiedenen Stromstärken i_L und i_{L_1} , berechnen lassen, wodurch in Verbindung mit der experimentellen Bestimmung der Konstanten K die gesamten für die Wirkung von Lokalelementen maßgebenden Größen ε_{me} , ε_s , w_p und w_s , experimentell ermittelbar sind.

Diese Tatsachen stellen einen einwandfreien Beweis für die Richtigkeit der Lokalstromtheorie der Korrosion von Metallen durch Säuren dar und beweisen die grundsätzliche Richtigkeit der Gleichung 3 für das an einer Metallelektrode gemessene Potential e' . Es soll daher im Nachstehenden gezeigt werden, daß sich auf Grund der Gleichung 3 eine geschlossene Theorie für die Potentialeinstellung von Metallelektroden ergibt, welche mit den bekannten Tatsachen im Einklang ist.

Die Lokalelementtheorie der Metallpotentiale.

Die Gleichung 3 läßt sich umgeformt schreiben in Gleichung

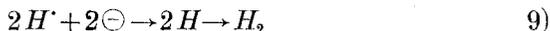
$$e' = \varepsilon_{me} (1 - K) + \varepsilon_s K. \quad (8)$$

Diese Gleichung zeigt qualitativ, daß das gemessene Potential einmal von den Widerstandsverhältnissen im Lokalelement, die durch die Größe K wiedergegeben werden und ganz besonders

⁶ W. J. MÜLLER und E. LÖW. Z. Elektrochem. 42 (1936) 789.

⁷ W. J. MÜLLER, Z. Elektrochem. 42 (1936) 830.

aber von der Größe ε_s , dem Potential der Lokalstromkathode abhängt. Diese Tatsache wird qualitativ bestätigt durch die große Abhängigkeit der Metallpotentiale von der Natur der Lösung, in welcher die Potentiale gemessen werden. In lufthaltigen Elektrolyten, oder Elektrolyten die Oxydationsmittel enthalten, werden wesentlich edlere Potentiale als in sauerstofffreien Lösungen erhalten⁸. Diese Tatsache ist für die Bestimmung von Metallpotentialen von den verschiedensten Forschern^{9, 10} dahingehend berücksichtigt worden, daß man sich bemüht hat, die Potentiale in möglichst luftfreien Lösungen zu bestimmen. In diesem Fall kommt als kathodische Reaktion wohl einzig die Entladung der Wasserstoffionen nach



in Betracht, für welche die theoretischen Verhältnisse einigermaßen klarliegen. Wir befassen uns demgemäß zunächst mit den

Metallpotentialen in luftfreien Lösungen.

Das Wasserstoffpotential, das sich an einer beliebigen nichtangreifbaren Elektrode¹¹ einstellt, ist gegeben durch die Gleichung

$$\varepsilon_h = \varepsilon_{h_0} + 0.058 \log C_{HIon}, \quad (10)$$

wo ε_h das gemessene Potential, ε_{h_0} das Normalpotential des Wasserstoffes an dieser Elektrode und C_{HIon} die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung bedeutet. Diese Gleichung gilt für einen H_2 -Druck von 1 Atm. An einer idealen Wasserstoffelektrode setzt man $\varepsilon_{h_0} = 0$. Auf die absoluten Potentiale zurückzugehen ist für die weiteren Entwicklungen entbehrlich, daß es sich immer um Potentialdifferenzen handelt. An den meisten Metallen tritt aber bei kathodischer Polarisation die Erscheinung der Überspannung des Wasserstoffes auf, wobei das an der Elektrode sich einstellende Wasserstoffpotential vom elektrischen Strom in erster Annäherung durch die Formel

$$\varepsilon_h = a + b \log (i_K - C) \quad (11)$$

gegeben ist, wo a , b und C Konstanten, i_K die kathodische Strom-

⁸ FOERSTER, Elektrochemie wäßriger Lösungen. 1923, 223 ff.

⁹ BODFORSS, Z. physik. Chem. A. 160 (1932) 141.

¹⁰ COLOMBIER, Thésès Nancy, (1936). In beiden früheren Literatur.

¹¹ Die Natur des Elektrodenmaterials, Metall oder Nichtmetall, spielt hier in allen denjenigen Fällen keine Rolle, wo der abgeschiedene Wasserstoff mit dem Elektrodenmaterial nicht reagiert.

stärke bedeutet, also von der Stromstärke abhängig ist. Bei höheren Salz- oder Säurekonzentrationen ändert sich die Überspannung mit der Konzentration der Wasserstoffionen¹² angenähert entsprechend der NERNSTschen Formel um $0.058 \log C_{H_{Ion}}$ oder $-0.058 p_H$.

Die kathodische Wasserstoffüberspannung die sich natürlich auch an Lokalstromkathoden einstellen muß, ist nach der heutigen ziemlich allgemein anerkannten Theorie von VOLMER und ERDEY-GRÚZ dadurch gegeben, daß die Wasserstoffionen primär die Doppelschicht auffüllen, wodurch eine Potentialverschiebung nach unedlen Werten entsteht. Die Entladung der Wasserstoffionen zu Atomen oder Molekülen hängt nun von der katalytischen Kraft der heterogenen Grenzfläche ab. Erfolgt diese Entladung mit großer Geschwindigkeit, wie am Platin, so ist die Überspannung klein oder praktisch = 0. Ist die Geschwindigkeit eine kleine, so wird sich natürlich ein unedles Potential einstellen, die Aufrechterhaltung eines solchen Überspannungspotentials hängt also von der Geschwindigkeit der Entladung der H-Ionen ab. Entsprechend dieser Entladung müssen zur Aufrechterhaltung des Polarisationszustandes, Wasserstoffionen in die Doppelschicht durch den Lokalstrom nachgeliefert werden und dies kann nur dadurch geschehen, daß das Metall an den anodischen Stellen in Lösung geht. Die Metallionenkonzentration in der Grenzfläche wird dann konstant werden.

Für das Metallpotential gilt nach NERNST die Gleichung

$$\varepsilon_{me} = \varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me_{Ion}} \quad (12)$$

wo $C_{Me_{Ion}}$ die Konzentration der Metallionen in der an der Elektrode anliegenden Schicht bedeutet.

Auf die Tatsache, daß für die Potentialeinstellung *nur die Konzentration der am Metall anliegenden Grenzschicht* maßgebend ist, habe ich im Verlauf unserer Passivitätsuntersuchungen mehrfach hingewiesen. Einen direkten Beweis dafür haben MCAULAY und SPOONER¹³ durch Messungen des Cadmiumpotentials in Cadmiumsalz freien Lösungen und Lösungen mit sehr kleinen Cadmiumgehalt erbracht, wo sie festgestellt haben, daß praktisch immer dasselbe Potential sich einstellt, das nach MCAULAY und

¹² Über die Änderung der Überspannung mit der Wasserstoffionenkonzentration vergleiche z. B. KALMANN, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, S. 206ff. Die Änderung um $-0.058 p_H$ gilt nur angenähert.

¹³ MCAULEY und E. C. R. SPOONER, Proceedings of the Royal Society 138 (1932) 494.

SPOONER dadurch gegeben ist, daß immer eine bestimmte Menge Cadmiumsalz durch die Wirkung des Wassers in Lösung geht und sich dadurch in der Grenzschicht eine bestimmte Cadmiumkonzentration einstellt.

Setzt man die Werte aus den Gleichungen 10 und 12 in die Gleichung 8 ein, so erhält man Gleichung

$$e' = (\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion}) (1-K) + (\varepsilon_{h_0} + 0.058 \log C_{H Ion}) K \quad (13)$$

welche das Gesamtverhalten einer im stationären Zustand befindlichen Metallelektrode mit Lokalanoden und Lokalkathoden in sauerstofffreien Lösungen wiedergibt. $C_{Me Ion}$ stellt natürlich die Konzentration oder besser die Aktivität der Metallionen dar. Wird praktisch die Konzentration des Metallsalzes verwendet, ergeben sich natürlich in der Steigung der Kurve die Abweichungen, welche der Aktivität der Metallionen von der Konzentration des Metallsalzes entsprechen.

Die Gleichung ergibt, daß im allgemeinen sowohl die Änderung der Metallionenkonzentration, wie die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration

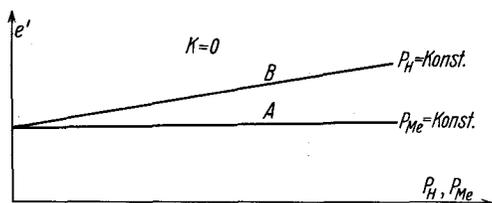


Fig. 1.

und die Konstante K auf das gemessene Potential einen Einfluß hat; dabei können folgende Fälle eintreten:

Fall 1. Das Metallpotential ist bei allen

Konzentrationen edler als das mögliche sich einstellende Wasserstoffpotential. In diesem Fall wird $i_L = 0$ nach Gleichung 1, $e' = \varepsilon_{me}$.

Das sich einstellende Potential ist von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig und ändert sich bei Änderung der Metallionenkonzentration (richtiger Aktivität) mit $\frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion}$. Trägt

man in einem Diagramm als Abszisse die Metallionenkonzentration als $-\log C_{Me Ion} = p_{Me}$ und die Wasserstoffionenkonzentration als p_H auf, so erhält man ein Diagramm in welchem die Kurve A die Abhängigkeit des Potentials, für einen konstanten Wert der Metallionenkonzentration mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration darstellt und in der zweiten Kurve B die Änderung vom e' mit p_{Me} bei konstantem p_H ; die Steigung dieser Kurve B ist durch $\frac{0.058}{n}$ für die Änderung von C_{Me} um eine Zehnerpotenz gegeben.

Fall 2. Das Metallpotential ε_{me} liegt unedler als das Wasserstoffpotential. In diesem Fall tritt ein Lokalstrom i_L auf. Das Verhalten des Metalles ist dann durch die Gleichung 13 gegeben und hängt wesentlich von der Größe der Konstanten K ab, welche wie früher ausgeführt, Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Der Fall $K=0$ ist mit dem Fall 1 identisch. Für das andere Extrem $K=1$ wird das gemessene Potential e' von der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sein. Das Potential ändert sich also mit der Wasserstoffionenkonzentration mit dem Faktor 0'058 für eine Zehnerpotenz. Dieser Fall ist in Fig. 2 dargestellt, wo sich die Kurve A auf ein konstantes p_{Me} , die Kurve B auf ein konstantes p_H bezieht.

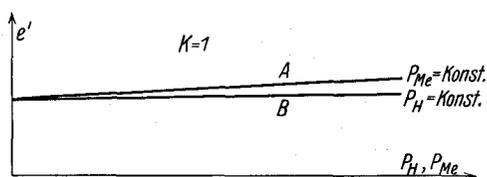


Fig. 2.

Falls die Konstante K einen endlichen Wert annimmt, so werden die Verhältnisse entsprechend der Gleichung 13 sehr kompliziert. Das Null-Potential (bei $p_H=0$ und $p_{Me}=0$) wird sich auf einen Mittelwert zwischen dem Metallpotential und dem Wasserstoffpotential einstellen, welches von der Größe von K abhängt und im Falle $K=0.5$ dem arithmetischen Mittel aus beiden Potentialen entspricht. Ändert man bei konstantem p_H die Metallkonzentration C_{Me} , so steigt das Potential pro Zehnerpotenz um $\frac{0.058}{n \cdot 1 - K}$. Ändert man bei konstantem p_{Me} die Wasserstoffionenkonzentration, so steigt das Potential um $\frac{0.058}{K}$ pro Zehnerpotenz. Die Gesamtheit aller möglichen Potentiale bei Variation von p_{Me} und p_H kann also nur räumlich durch eine Fläche dargestellt werden.

Aus der Erfahrung über den Einfluß der Säurekonzentration¹⁴ auf die Korrosion von Aluminium, Zink und anderen Metallen wissen wir, daß auch das K sich mit der Säurekonzentration sehr stark ändern kann, so daß wir im allgemeinen für stark verschiedene p_H auch mit verschiedenem K rechnen müssen, was die Sachlage noch mehr kompliziert. Für die beiden Grenzfälle p_{Me} -Konstant und p_H -Konstant sind die Verhältnisse in Fig. 3 für den Fall

¹⁴ W. J. MÜLLER, Z. f. Korrosion u. Metallschutz, I. c. dort auch die weitere Literatur (PALMAER, CENTNERSZWER u. Mitarbeiter, STRAUMANIS).

$K=0.5$ dargestellt. Die Punkte A und B auf der Ordinatenachse entsprechen den Potentialen ε_{me} und ε_h für p_H und $p_{Me}=0$, woraus sich der Punkt C als Mischpotential ergibt. Bei konstantem p_{Me} steigt dann das Potential e' mit wachsenden p_H um 0,058, bei konstantem p_H im Falle eines 2-wertigen Metalles um

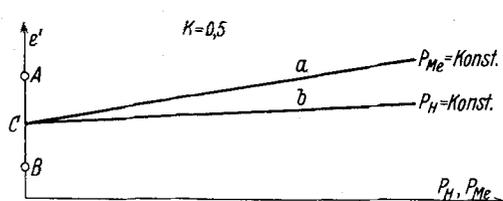


Fig. 3.

$\frac{0.058}{2}$ an. Die Kurve a bezieht sich auf ein konstantes p_{Me} , die Kurve b auf ein konstantes p_H .

Fall 3. Natürlich ist die Möglichkeit vorhanden, daß die Kur-

ven für p_{Me} und p_H sich schneiden. In diesem Fall wird derjenige Kurventeil, der unedlere Werte aufweist, unreal. Es wird auf alle Fälle das Potential e' nur von der edleren Kurve abhängen. In dem in der Zeichnung wiedergegebenen Fall würde also bis zu einem Schnittpunkt der Geraden z. B. $p_H=4$ und $p_{Me}=4$ das Potential nur von der Wasserstoffionenkonzentration und nicht

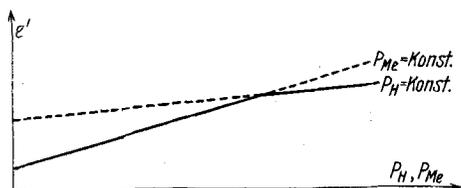


Fig. 4.

von der Metallionenkonzentration oberhalb des Schnittpunktes lediglich von der Metallionenkonzentration abhängen.

Das sich einstellende Potential muß in diesem Fall von einer bestimmten

Grenze ab von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig werden. Im Nachstehenden soll diese Theorie auf vorhandene Versuche angewendet werden. Als 1. Beispiel betrachten wir das Verhalten des Cadmiums, über welches sehr gute Messungen von MCAULAY und SPOONER vorliegen.

MCAULAY und SPOONER benutzten bei ihren Versuchen gemischte Cadmium-Kaliumchloridlösungen. Das p_H kann zu etwa 5—7 geschätzt werden, wobei die Lösungen mit n Kaliumchlorid und geringen Cadmiumkonzentrationen sehr nahe an 7 liegen muß. Die Wasserstoffüberspannung an Cadmium gegen die von MCAULAY und SPOONER benutzte n Kalomelektrode berechnet¹⁵ sich für $p_H=5$ zu -1.043 Volt, für $p_H=7$ zu -1.158 Volt. In

¹⁵ Nach den Zahlen von CASPARI und THEIL und Mitarbeiter l. c. 207.

der folgenden Zeichnung 5 sind die Resultate der Messungen von MCAULAY und SPOONER l. c. S. 498 wiedergegeben. In dieser Figur ist als Abszisse die Cadmiumchloridkonzentration als $p_{\text{CdCl}_2} = -\log \text{Konz. CdCl}_2$ aufgetragen, als Ordinate das gemessene Potential gegen die Normalelektrode. Die oberste durch Punkte dargestellte Kurve bezieht sich auf eine Lösung, welche neben dem Cadmiumchlorid 1 Molar an Kaliumchlorid ist. Die Ringe beziehen sich auf eine entsprechende Lösung, die 1/10 Molar an Kaliumchlorid ist, die Dreiecke $m/50$ an Kaliumchlorid, die aufrechten Kreuze auf $m/100$ die anderen Kreuze auf $m/500$ Kaliumchlorid und die Vierecke auf reine Cadmiumchloridlösungen.

Aus der Figur ersieht man, daß bis zu einem p_{Me} von 4,3 die Potentialverschiebung mit der Konzentration des Cadmiumchlorids an allen Lösungen ungefähr mit der Konstanten $\frac{0,058}{2}$,

d. h. proportional dem \log der Konzentration der Cadmiumionen erfolgt. In den Lösungen, welche Kaliumchlorid enthalten, tritt entsprechend der Komplexbildung mit dem Chlorkalium eine Verminderung der Cadmiumionen ein,

welche in den Lösungen, welche die molare Menge Chlorkalium enthalten, am größten ist und mit sinkender Konzentration des Chlorkaliums kleiner wird. Die Konzentrationsverschiebung der Cadmiumionen beträgt für die molare Kaliumchloridlösung ungefähr ein Absinken auf 1/100. Die Grenzkonzentration in der Chlorkalium reichsten Lösung läßt sich daher auf die Größenordnung 10^{-6} schätzen. Von der Konzentration des Cadmiumsalzes $p_{\text{Me}} = 4,3$ bleibt das Potential konstant, es muß also hier die Konzentration der Cadmiumionen konstant bleiben. Der Grund dafür ergibt sich aus den obigen Ausführungen über die Einstellung der Wasserstoffüberspannung. An den kathodischen Teilen findet dauernd eine Entladung von H-Ionen statt. Diese Wasserstoffionen müssen zur Aufrechterhaltung des Potentials durch einen Strom nachgeliefert werden, die notwendige Menge hängt von der Geschwindigkeit ihrer

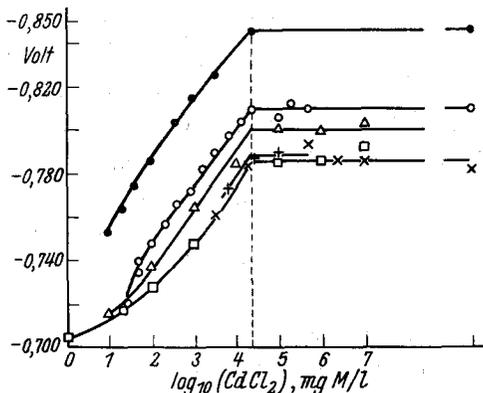


Fig. 5.

Entladung ab. Diese Strommenge muß durch Inlösung-gehen von Cadmiumionen geliefert werden. Die Konzentration in der Grenzschicht am Cadmium ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Wenn durch einen Strom i Cadmiumionen in Lösung gehen, so entspricht die in der Grenzschicht in der Zeiteinheit verbleibenden Menge dm der Gleichung

$$dm = i K u d t - \Delta d t, \quad (14)$$

wo i die Stromstärke, K das elektrochemische Äquivalent, u die Überföhrungszahl des Anions, $\Delta d t$ die dem Konzentrationsgefälle entsprechenden Mengen Cadmiumionen, die in die Lösung diffundieren, bedeutet. Es muß sich also im stationären Zustand eine konstante Konzentration einstellen, wie dies auch nach den Zahlen von MCAULAY und SPOONER der Fall ist.

Nach diesen Feststellungen kann man die Frage stellen, ob es ein p_H gibt, bei welchem das ε_{Me} unedler wird, wie die Wasserstoffüberspannung, d. h., bei welchem p_H Cadmium sich in Säuren lösen muß. In einer Lösung, welche normal an H-Ionen ist, welche also ungefähr $2n$ Schwefelsäure entspricht, würde das Überspannungspotential -0.47 Volt betragen. In einer Cadmiumionen freien Lösung ist aber nach den Versuchen von MCAULAY und SPOONER das Potential der Cadmiumelektrode praktisch unabhängig von der Lösung des $p_{Me} = -0.504$ Volt, so daß in einer solchen Lösung das Cadmium tatsächlich unedler ist als die Wasserstoffüberspannung. In diesem Fall oder bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen, muß also das Cadmium unter Wasserstoffentwicklung in Lösung gehen, wobei jedoch für die in Lösung gehende Menge die Gleichung 2 maßgebend ist, d. h., daß außer der Potentialdifferenz noch der Widerstand in Poren und Schicht maßgebend ist. Dieser ist aber durch Lösungsversuche unter Berücksichtigung des Differenzeffektes experimentell zu bestimmen. Qualitative Versuche haben gezeigt, daß tatsächlich das Cadmium in konzentrierteren Säuren unter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht.

Aus dem theoretischen Verlauf der Kurven p_{Me} , gemessenes Potential, welches die normale Steigung von 0.029 Volt für die Änderung der Cadmiumkonzentration um eine Zehnerpotenz aufweisen, ergibt sich, daß in diesem Fall die Konstante K den Wert $= 0$ besitzt.

Das Potentialverhalten des Nickels.

Als 2. Beispiel betrachten wir das elektrochemische Verhalten des Nickels nach den sorgfältigen Versuchen von COLOMBIER¹⁶. COLOMBIER hat unter besonders sorgfältiger Entfernung von sowohl Sauerstoff wie Wasserstoff, Gleichgewichtspotentiale von Nickel in Nickelsulfatlösungen von verschiedenem p_H und den Nickelkonzentrationen 1 molar, 10^{-2} molar, 10^{-4} molar und 0 molar an Nickel bei einer Variation des p_H von -0.02 bis 6.6 durchgeführt. Nur in den molaren und $1/100$ molaren erhielt er eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Resultate.

In Fig. 6 sind die Meßresultate von COLOMBIER für die molare und die $1/100$ molare Lösung mit p_H als Abszisse und

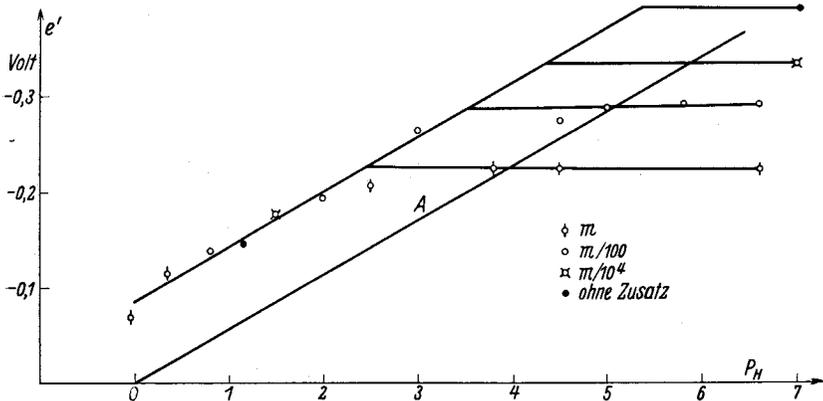


Fig. 6.

dem gemessenen Potential als Ordinate aufgetragen. Die Punkte, welche durch durchstrichene Kreise dargestellt sind, beziehen sich auf die Messungen in der molaren Lösung, die nichtdurchkreuzten Kreise auf die $1/100$ molare Lösung. Zur Orientierung ist als Kurve A das zu den jeweiligem p_H gehörige Wasserstoffpotential ohne Überspannung gezeichnet. Die Kurven sind als gerade Linien durchgezeichnet. Die weiteren Punkte, die mit durchkreuzten Kreisen bezeichnet sind, sind die von COLOMBIER als wahrscheinlich bezeichneten Werte in 10^{-4} molarer Lösung. Die Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß bis zu einem p_H von ungefähr 3, alle Punkte sowohl für die molare, wie für die $1/100$ und für die $1/10.000$ molare Lösung zwanglos auf einer Geraden

¹⁶ COLOMBIER, l. c.

liegen, welche parallel zu der Wasserstoffpotentiallinie A verläuft und einen Abstand von ungefähr 0,09 Volt von dieser hat.

Für die 1 m Lösung ergibt sich bei p_H über 3 ein ungefähr paralleler Verlauf der Kurve mit der Abszissenachse. Dasselbe ergibt sich für die $m/100$ Lösung für die Werte über $p_H=3$. Dieser Kurvenverlauf stellt also den theoretischen Fall dar, wo die Kurven einen Schnittpunkt zeigen, und zwar hängt unterhalb des Schnittpunktes das Potential mit der normalen Steigung von 0,058 pro Zehnerpotenz nur von der Wasserstoffionenkonzentration ab, während es oberhalb des Schnittpunktes praktisch von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig ist und nur von der Metallionenkonzentration abhängt. Dieses Verhalten entspricht also dem im theoretischen Teil unter Fall 3 geschilderten. Bis zu einem e' von $-0,225$ Volt liegt das ϵ_{Me} unedler wie das ϵ_h . Es tritt also eine Wasserstoffentwicklung ein, welche genügt, den Lokalkathoden ein Wasserstoffpotential aufzuprägen. Die Punkte für die verschiedenen Nickelkonzentrationen 1, 10^{-2} und 10^{-4} liegen auf einer Geraden, welche in einem Abstand von $-0,09$ Volt parallel zu der Kurve für das Wasserpotential verläuft. Die Lage der Punkte ist völlig unabhängig von der Konzentration des Nickelsalzes. Da die Kurve die Steigung 0,058 pro Zehnerpotenz aufweist, muß nach Gleichung 13 für diese $K=1$ sein. Dies stimmt mit dem Ergebnis von Bestimmungen der freien Fläche in Nickelsulfatlösung $p_H=5$ überein¹⁷, wo die freie Fläche zu ungefähr 3% der Gesamtfläche bestimmt wurde. Aus der Tabelle Buch S. 47 sieht man ohne weiteres, daß bei so großen freien Flächen der Korrektionskoeffizient tatsächlich nahe an 1 betragen muß.

An den Lokalkathoden stellt sich in diesem Bereich ein Potential ein, welches um 0,09 Volt unedler ist als das reversible Wasserstoffpotential in solchen Lösungen. Diese Größe entspricht also der Überspannung des Wasserstoffes an den Lokalkathoden der Nickelelektrode und fällt in die recht unbestimmten Werte, welche in der Literatur für die Überspannung des Wasserstoffes am Nickel angegeben sind. Die Punkte für die molare Nickelsulfatlösung über $p_H=3$ liegen praktisch auf einer Geraden, welche ungefähr parallel zur Abszissenachse verläuft und die Überspannungsgerade bei p_H ungefähr 2,5 schneidet. Die Unabhängigkeit der hier gemessenen Potentiale vom p_H beweist, daß

¹⁷ W. J. MÜLLER, Z. Korrosion u. Metallschutz 10 (1934) 3.

die Potentialeinstellung von der Konstanten K unabhängig ist. Auch dies ist theoretisch dadurch gefordert, daß in diesem Fall der Lokalstrom $i_L=0$ wird und infolgedessen für die Berechnung desselben lediglich Gleichung 1 in Betracht kommt. Diese absolute Unabhängigkeit vom p_H ist bei den Punkten, auf welchen die Werte für die $m/100$ Lösung liegen, nicht vollständig vorhanden. Der Abstand von der Geraden für die m -Lösungen beträgt für den Anfang der Kurve 0'04 Volt, am Ende 0'07 Volt, im Mittel also 0'055 Volt statt der 0'058 Volt, welche theoretisch gefordert sind. Auch die Punkte für die $10^{-4} m$ Lösung liegen weit unterhalb der verlängerten Kurve für die Überspannung. Der Abstand von der Linie für molare Lösungen beträgt für den einen Punkt 0'08 und einmal 0'12 Volt, während er theoretisch 0'115 Volt betragen sollte. Nimmt man die von COLOMBIER betonte Tatsache der schwierigen Reproduzierbarkeit der e' -Werte in $m/10^{-4}$ Lösungen hinzu, so kann man sagen, daß auch diese Werte der Forderung entsprechen, daß die Konzentrationsverschiebung der e' NERNST'schen Verschiebung entspricht.

COLOMBIER hat bei der Besprechung seiner Resultate einen großen Wert auf die Tatsache gelegt, daß der Schnittpunkt der normalen ϵ_h Linie mit der Geraden für die molare Lösung bei 3'9 Volt liegt und hieraus für diesen Punkt eine Gleichheit des ϵ_h in der Elektrode mit dem Nickelpotential gefolgert. Aus unserer Figur geht ohne weiteres hervor, daß dieser Punkt keine reelle Bedeutung hat, da sich an der Nickelelektrode nicht das normale Wasserstoffpotential, sondern ein Wasserstoffüberspannungspotential einstellt. Der Schnittpunkt der effektiven Wasserstoffpotentiallinie an der Elektrode und der Geraden für die m -Lösung liegt bei etwa $p_H=2'5$. Auch die noch unbestimmteren Werte in der Nickelsalz freien Lösung liegen in den entsprechenden Kurventeilen richtig. Der eine Punkt bei niedrigem p_H fällt ungefähr in die Überspannungslinie des Wasserstoffes, während der andere Punkt bei $p_H=7$ weit unter der Wasserstoffüberspannungslinie für Nickel liegt. Der Abstand dieses Punktes von der molaren Linie beträgt ca. 0'16 Volt. Man erhält also für das p_{Me} die Zahl von ungefähr 5'5 was einer Konzentration von Nickelsalz in der Lösung $p_H=7$ von ungefähr 10^{-5} bis $10^{-6} m$ entspricht, d. h., in der Nickelsalz freien Lösung zur Einstellung des Wasserstoffüberspannungspotentials an der Elektrode dauernd eine kleine Menge Nickel in Lösung, genau wie wir das beim Cadmium gesehen haben, jedoch ist diese Grenznickelkon-

zentration wesentlich kleiner als die Grenzcadmiumkonzentration im Falle der Cadmiumelektrode. Zeichnet man das von COLOMBIER gefundene Potential mit der Metallkonzentration p_{Me} auf, so erhält man Fig. 7. In dieser Figur sieht man, daß die sämtlichen gemessenen Potentiale unter -0.225 Volt keinerlei Abhängigkeit vom p_{Me} zeigen und daß Werte für ein gleiches p_H ungefähr auf

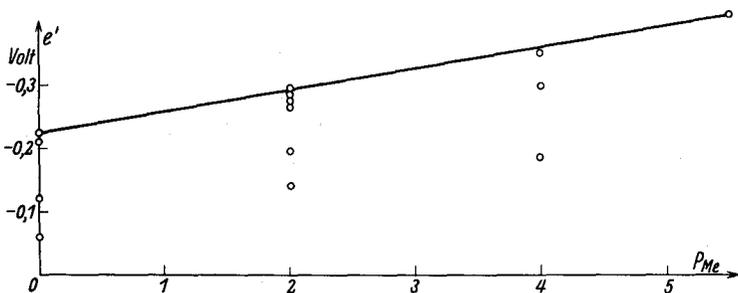


Fig. 7.

einer Parallelen zur Abszissenachse liegen. Von -0.225 Volt ab, steigt das Potential mit der Nickelkonzentration geradlinig an, die Steigung beträgt im Mittel 0.030 pro Zehnerpotenz anstatt der theoretischen von 0.029 .

Das elektromotorische Verhalten von Eisen.

Trotz der vielen Arbeiten über das Eisenpotential ist die Frage bis heute noch nicht geklärt. In neuerer Zeit hat sich besonders BODFORSS¹⁸ mit der Abhängigkeit des Eisenpotentials vom p_H und in wenigen Versuchen auch vom p_{Me} befaßt und kam zu dem Resultat, daß im allgemeinen das Eisenpotential sich proportional dem p_H ändert und daß in Sulfatlösungen eine Änderung des Eisenpotentials mit der Eisenkonzentration bei Zufügung von 0.5 *m* Eisenlösung sich nicht ändert.

Für unsere Betrachtungen habe ich die Versuche von BODFORSS auf der Figur 8 mit p_H als Abszisse und den gefundenen Potentialen als Ordinate aufgetragen. Die Werte für p_H sind aus dem ε_{Pl} von BODFORSS berechnet und als Linie *a* eingetragen, welche schon aus ihrer Konstruktion eine gerade Linie ist und eventuelle Salzfehler usw. bei der Potentialbestimmung nicht berücksichtigt. Die Messungen von BODFORSS in Lösungen von verschiedenem p_H teilen sich in 3 Gruppen. In die eine Gruppe, welche auf einer Geraden parallel zu den ε_h Werten in einem Abstand von 0.14 Volt

¹⁸ BODFORSS, Z. physik. Chem. A. **160** (1932) 141.

liegen, fallen die Werte in Acetat und Citratpuffern. In der Figur 8 sind um die durchgezogenen Geraden nicht die einzelnen Punkte eingezeichnet, weil durch die Vielheit der Punkte (über 50 für die Gerade *b*) die Klarheit des Bildes beeinträchtigt wird. In der Geraden *b* liegen die Werte von Versuchen in 0'1 *n* und 0'5 *n* Natriumsulfatlösung, 0'5 *n* Zinksulfatlösung, 0'5 *n* Magnesiumsulfatlösung, 0'5 *n* Natriumchloridlösung und 0'5 *n* Ferrosulfatlösung. Die Gerade *c* enthält die Werte in *n* Kaliumoxalatpufferlösung, die Gerade *d* die in 0'1 und *n* Natriumacetatpufferlösung und 0'1 und

n Natriumcitratpufferlösung und die Gerade mit *e* bezeichnet, enthält die Versuchswerte in 0'1 *n* Kaliumoxalatpufferlösung.

Die Werte in Sulfat- und Chloridlösungen liegen ebenfalls sehr angenähert auf einer Parallelen zur $\epsilon p_t - p_H$ Linie, jedoch in einem Abstand von 0'27 Volt.

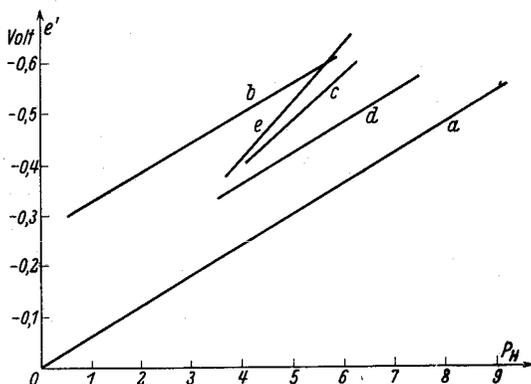


Fig. 8.

Ganz unregelmäßig verhalten sich die Werte in den Oxalatpuffern, welche zunächst ebenfalls auf einer Geraden liegen aber eine andere Steigung zeigen. Betrachten wir zunächst die beiden Gruppen der Acetat- und Citratpuffer sowie der Sulfatpuffer, so ergibt die Steigung bei beiden Gruppen 0'058 Volt pro 1 p_H , daß hier der Fall 2 vorliegt, d. h., daß das Eisenpotential unedler ist als das gemessene Potential e' . Die gemessenen Potentiale liegen auf Parallelen zur ϵ_n -Linie, was zeigt, daß das Wasserstoffpotential am Eisen eine Überspannung besitzt, welche für Acetat- und Citratpuffern ca. 0'14, für die Sulfatpuffer und Kochsalzlösung ca. 0'27 Volt beträgt. Die große Verschiedenheit für die verschiedenen Puffergruppen ist überraschend, nach THIEL und HAMMERSCHMIDT beträgt die Wasserstoffüberspannung am Eisen 0'175 Volt. Rechnet man für ein p_H von etwa 5 von einer Eisensulfatlösung, so erhält man ein Wasserstoffpotential von -0'475 Volt, was etwas unedler ist als das von FOERSTER angegebene Potential in *n* Eisensulfatlösung; so daß hier bei der hohen Konzentration von Eisenionen

wohl eine Überschneidung der Kurven möglich ist. Eine Klärung der hier vorliegenden Frage ist durch gleichzeitige Bestimmung von Potentialen und Differenzeffekt in Angriff genommen.

Das elektromotorische Verhalten des Zinks.

Die Tatsache, daß das Zink in Säuren als Lokalelement in Lösung geht, beweist, daß für gewöhnlich auch recht reines Zink die Wasserstoffüberspannung edler liegt als das Zinkpotential. Aus der Theorie des Differenzeffektes berechnet sich für das von THIEL und ECKELL bei ihren Versuchen benutzte Zink das ε_{Me} des Lokalelementes zu -0.798 Volt, während sich die Überspannung an den Lokalkathoden zu -0.765 Volt berechnet. Infolgedessen muß das Zinkpotential eine Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration zeigen. In Figur 9 ist nach den Zahlen von STRAUMANIS die Abhängigkeit des Zinkpotentials in Schwefelsäure nach verschiedenem p_H

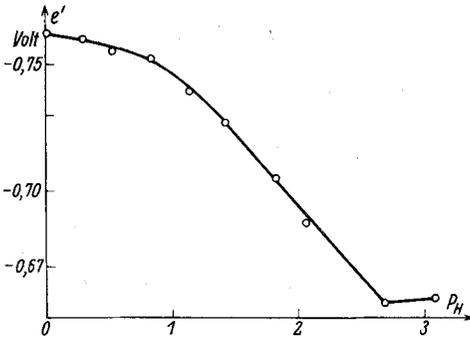


Fig. 9.

an den Lokalkathoden zu -0.765 Volt berechnet. Infolgedessen muß das Zinkpotential eine Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration zeigen. In Figur 9 ist nach den Zahlen von STRAUMANIS die Abhängigkeit des Zinkpotentials in Schwefelsäure nach verschiedenem p_H

mit dem p_H aufgetragen. Aus dieser Kurve sieht man, daß eine einfache Beziehung zwischen Potential und p_H nicht vorhanden ist, sondern daß das Potential e' mit steigendem p_H außerordentlich stark, um beinahe $1/10$ Volt sich ändert.

Betrachtet man diese Verhältnisse im Sinne der Gleichung 13, so sieht man ohne weiteres, daß diese Änderung nur dadurch zustandekommt, daß mit starkem p_H die Konstante K sich stark ändert. Bei hohem p_H muß sich nach dem Verlauf der Kurve in der Nähe von 0 bewegen und mit steigendem p_H sich gegen 1 verschieben.

Diese Tatsache ist im völligen Einklang mit dem Korrosionsverhalten des Zinks in Lösungen von verschiedenem p_H , wie es von PALMAER, STRAUMANIS u. a. festgestellt wurde. Lösungen mit hohem p_H greifen die auf dem Zink befindliche Deckschicht nur wenig an, infolgedessen ist die Konstante K groß. Mit steigender Säurekonzentration wird die Deckschicht entfernt, was ein Absinken des K zur Folge hat. Eine genaue Bestimmung

der hier vorliegenden Verhältnisse kann nur durch Untersuchung des Zinkpotentials in verschiedenem p_H unter Berücksichtigung des Differenzeffektes erfolgen. Entsprechende Arbeiten sind im Institut in Angriff genommen.

Aus der Literatur geht hervor, daß im Gegensatz zum gewöhnlichen Zink die Potentialeinstellung am amalgamierten Zink „konzentrationsrichtig“ erfolgt. Der Grund dafür kann nach unseren Theorien nur der sein, daß im Falle des amalgamierten Zinks das Überspannungspotential des Wasserstoffes edler liegt wie das Zinkpotential und daß somit der Fall 1 unserer Theorie eintritt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt Fig. 10, in

welcher als Kurve *a* die Überspannung an einer Elektrolytzinkelektrode in *n* Schwefelsäure, als Kurve *b* die Überspannung an derselben Elektrode nach Amalgamierung aufgetragen sind. Kurve *a* zeigt einen von Anfang an linearen Anstieg, daß davon

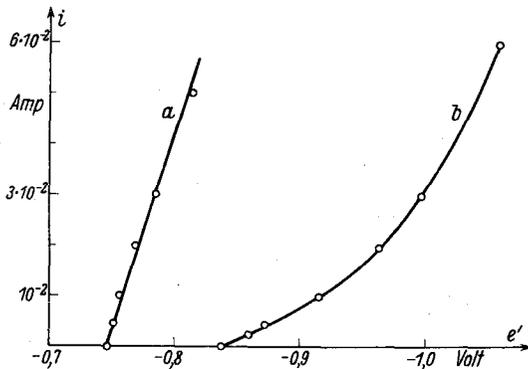


Fig. 10.

herkommt, daß hier eine gewisse Überspannung von $-0,745$ Volt durch den Lokalstrom schon eingestellt ist. Bei amalgamiertem Zink erhält man die gewöhnliche log gekrümmte Überspannungskurve, welche bei hohen Potentialen bei ca. $-0,82$ Volt einsetzt und somit wesentlich unedler als das an der Elektrode vorhandene Zinkpotential ist.

Bei ganz reinem Zink scheint nach den Versuchen von THIEL und ECKELL die Überspannung ebenfalls unedler zu sein als das ϵ_{Me} des Zinks.

Als Resultat der Untersuchung kann zusammengefaßt werden, daß durch die Gleichung 13 das Potentialverhalten der Metalle vollständig beschrieben wird und daß die vielen Hypothesen — Reaktionsträgkeit, Bildung von Wasserstofflegierungen, Einstellung von Adsorptionspotentialen, Passivitätserscheinungen usw. — sich an Hand der Tatsachen nicht als stichhältig erwiesen haben.

Zusammenfassung.

Die von mir im Jahre 1929 aufgestellte Gleichung für das an meiner mit einer Deckschicht versehenen Metalloberfläche sich einstellende Potential

$$e' = \varepsilon_{me} + i w_p = \varepsilon_{me} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) K$$

wurde in eine Gleichung

$$e' = (\varepsilon_{me_0} + \frac{0'058}{n} \log C_{MeIon}) (1 - K) + (\varepsilon_{H_0} + 0'058 \log C_{HIon}) K$$

umgeformt, welcher die Änderung des Metallpotentials mit der Konzentration der Metallionen und die Änderung mit dem p_H berücksichtigt werden. Die Gleichung gilt bei Verwendung von Luft und sauerstofffreien Lösungen.

Die Diskussion der Gleichung hat folgendes ergeben:

1. Liegt das Metallpotential edler als das dem p_H der Lösung entsprechende Überspannungspotential des Wasserstoffes an derselben Elektrode, so wird der sich einstellende Lokalstrom 0 oder außerordentlich klein. Die Konstante K hat infolgedessen keine Bedeutung und es wird das reversible Metallpotential gemessen, welches sich pro Zehnerpotenz der Metallionenkonzentration um $\frac{0'058}{n}$ ändert. Ein ausgezeichnetes Beispiel für dieses Verhalten bieten die Versuche von MCAULAY und SPOONER über das Cadmiumpotential.

Die Tatsache, daß von einer bestimmten Cadmiumkonzentration $p_{Me} = 4.2$, das Potential konstant bleibt, erklärt sich in einfacher Weise dadurch, daß zur Aufrechterhaltung der Überspannung an den Lokalkathoden, ein, wenn auch sehr kleiner Stromfluß vorhanden sein muß, durch welchen dauernd Cadmiumionen in Lösung gehen, so daß das sich im stationären Zustand in der Grenzschicht am Metall eine konstante Cadmiumionenkonzentration einstellt.

2. Liegt das Metallpotential unedler wie das Wasserstoffüberspannungspotential an der Elektrode, so muß die Gleichung 2 angewendet werden. Die Größe der Konstante K kann, falls K sich mit dem p_H nicht verändert, in diesem Fall theoretisch aus dem Verlauf der Kurven von e' mit der Metallkonzentration und dem p_H ermittelt werden. Praktisch ist dieser Weg zweifelhaft, da sich das K , wie aus den Messungen von STRAUMANIS am Zink und unseren eigenen Messungen am Aluminium hervorgeht, mit der Säurekonzentration ändert. Es kann endlich der Fall ein-

treten, daß bis zu einem bestimmten Potential e' das ε_{Me} unedler ist als das Wasserstoffüberspannungspotential und oberhalb dieses Potentials eine Umkehrung eintritt. In diesem Fall wird sich unterhalb des Grenzpotentials das Wasserstoffpotential einstellen und die Einstellung unabhängig vom Metallpotential sein, während oberhalb des Grenzpotentials die Potentialeinstellung vom Metallpotential dem Metallpotential entspricht, da in diesem Fall der Lokalstrom 0 oder sehr angenähert = 0 ist. Dieser Fall liegt nach den Versuchen von COLOMBIER beim Nickel in Nickelsulfat vor.

Aus der Anwendung der Theorie auf die Beispiele Eisen und Nickel hat sich ergeben, daß hier gleichzeitig eine neue Methode zur Bestimmung der Überspannung an allen Metallen gegeben ist, für welche das Wasserstoffpotential edler liegt als das Metallpotential.

Nach diesen Überlegungen liegt das in der Literatur angegebene reversible Eisenpotential ungefähr gleich dem des p_H einer normalen Eisensulfatlösung entsprechendem e' , so daß in diesem Fall das wirkliche Eisenpotential zur Messung gelangt ist; erst bei kleinerem p_H stellt sich an der Eisenelektrode das Überspannungspotential des Wasserstoffes ein.

Die konzentrationsrichtige Einstellung des Zinkpotentials an amalgamierten Elektroden erklärt sich dadurch, daß hier die Wasserstoffüberspannung unedler liegt als die Zinkpotentiale. An nicht amalgamierten Zink ist die Überspannung stark abhängig von der Natur der metallischen Verunreinigungen des Zinks aber fast immer edler als das Zinkpotential, es wird daher ein Mischpotential entsprechend Gleichung 13 gemessen. Für ganz reines Zink scheint die Überspannung wieder etwas unedler als das Zinkpotential zu liegen; hier aber können erst weitere Versuche Auskunft geben.

Als Resultat der Untersuchung kann zusammengefaßt werden, daß durch die Gleichung 13 das Potentialverhalten der Metalle vollständig beschrieben wird und daß die vielen Hypothesen — Reaktionsträgheit, Bildung von Wasserstofflegierungen, Einstellung von Adsorptionspotentialen, Passivitätserscheinungen usw. — sich an Hand der Tatsachen nicht als stichhaltig erwiesen haben.