

Die Lokalstromtheorie der Metallpotentiale II

Metallpotentiale in sauerstoffhaltigen oder oxydierenden Lösungen

Von

W. J. MÜLLER

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

(Mit einer Figur im Text)

(Eingelangt am 30. 11. 1936, Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

Viele Metallpotentiale gegen wäßrige Lösungen werden durch gelösten Sauerstoff oder besonders durch Anwesenheit von Oxydationsmitteln mehr oder weniger weitgehend nach edlen Werten verschoben. Besonders MUTMANN und FRAUNBERGER¹ haben auf diese Verhältnisse hingewiesen und die Einstellung der von ihnen so genannten Luftpotentiale als eine Passivitätserscheinung aufgefaßt und durch die Bildung einer Sauerstoffhaut zu erklären gesucht.

Durch eingehende Versuche² haben wir zeigen können, daß die Potentialverschiebung durch Sauerstoff z. B. am Nickel mit der Größe der freien Metalloberfläche zusammenhängt und daß ihre qualitative Erklärung dahin geht, daß an einem, mit einer natürlichen Deckschicht versehenen Metall sich ein Lokalstrom einstellt, für welchen das freiliegende Metall Anode, die Oxydschicht Kathode ist. In diesem Fall kann das gemessene Potential durch die Gleichung

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

wiedergegeben werden, deren quantitative Übereinstimmung mit den Tatsachen in einer Reihe von Abhandlungen nachgewiesen wurde³.

In der vorhergehenden Abhandlung⁴ wurde gezeigt, daß das Potentialverhalten in sauerstofffreien Lösungen durch die Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0'058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0'058 \log C_{H Ion}) K \quad 2)$$

quantitativ erfaßt wird, welche auf Versuche von MC AULAY und

¹ W. MUTMANN und F. FRAUNBERGER, S.-B. Bayr. Akad. Wiss. **34** (1904) 201.

² W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallschutz **10** (1934) 3.

³ W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallschutz **12** (1936) 135.

⁴ W. J. MÜLLER, Zur Theorie der Metallpotentiale I im Druck.

SPOONER am Cadmium, BODFORSS am Eisen, COLOMBIER am Nickel und Versuche am Zink von STRAUMANIS angewandt wurde und eine Klärung der komplizierten Verhältnisse der Potentialeinstellung eines Metalles in Abhängigkeit vom Metallpotential, Lokalkathodenpotential (früher Deckschichtenpotential genannt) und dem Korrektionskoeffizienten K ergab.

Im nachstehenden wird der Versuch gemacht, diese quantitativen Gesetze auf das Verhalten von Elektroden auszudehnen, welche sich in sauerstoffhaltigen — oder Oxydationsmittel enthaltenden Lösungen befinden. Auch hier muß prinzipiell die Gleichung 1 gelten, in welcher jedoch i_L einen Lokalstrom bedeutet, der durch die Anwesenheit von Oxydationsmitteln beeinflußt oder eventuell sogar bedingt ist. Hierbei besteht der Unterschied, daß die kathodische Depolarisation im Falle von Luft- und Oxydationsmitteln freien Lösungen durch Entladung von H -Ionen erfolgt, während bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Oxydationsmitteln diese ebenfalls depolarisierend wirken.

Bei der viel größeren Wanderungsgeschwindigkeit der H -Ionen gegenüber allen anderen Kationen läßt sich leicht berechnen, daß die Verarmung von H -Ionen an der Kathode im allgemeinen nur eine sehr kleine sein kann, so daß zur Aufrechterhaltung einer konstanten H -Ionen Konzentration nur sehr wenig H -Ionen durch Diffusion zugeführt werden müssen und also hier die depolarisierende Substanz durch den Lokalstrom selbst zugeführt wird. Im Gegensatz hierzu sind gelöster Sauerstoff, Jod, Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure sowie andere Oxydationsmittel keine Kationen und selbst im Falle von kationischen Oxydationsmitteln wie Fe^{3+} sind die Überführungsverhältnisse wegen der durch Hydrolyse vorhandenen H -Ionen so ungünstig, daß man sagen kann, *alle* oxydierenden Depolarisationsmittel können der Metalloberfläche nur durch *Diffusion* zugeführt werden.

Hierdurch ist ein prinzipieller Unterschied gegenüber der Depolarisation durch im Überschuß vorhandene Wasserstoffionen gegeben, welcher in den früheren Arbeiten, z. B. Zur Theorie der Korrosion III, Korrosion und Metallschutz 11, S. 25 ff, besonders Seite 30 zwar kurz erwähnt, aber nicht in ihren Konsequenzen verfolgt wurde und welcher kurz gesagt darin besteht, daß bei Depolarisation durch ein Oxydationsmittel, der durch kathodische Depolarisation durch ein hinzudiffundierendes Oxydationsmittel hervorgerufene Lokalstrom von dem Potential der

Kathode in weitem Umfang unabhängig ist und durch die aus der Diffusionstheorie sich ergebenden Gesetze dargestellt werden muß.

Diese Gesetze für die Depolarisation durch solche Depolarisatoren in einem gewöhnlichen galvanischen Element sind durch die Untersuchungen von NERNST⁵ und BRUNNER⁶, welche in die Literatur eingegangen sind klargestellt und sollen hier kurz an Hand der Ausführungen bei EUCKEN⁷ kurz besprochen werden.

Für den Fall, daß Jod als depolarisierende Substanz vorhanden ist und daß eine Jodlösung zwischen zwei unpolarisierbaren Elektroden elektrolysiert wird, ist der Spannungsunterschied zwischen den Elektroden gegeben durch die Verschiedenheit der Konzentration des Jods an der Anode, gegenüber der Konzentration an der Kathode. An der Kathode findet die Reduktion des Jods zu Jodionen bei beliebig kleiner Spannung gegen die Jodelektrode statt. Hierdurch tritt aber eine Verarmung an Jod an der Kathode ein. Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist dann die einer Konzentrationskette, entsprechend Gleichung

$$E = E_D = \frac{RT10^{-4}}{2} \ln \frac{C_0}{C_K}; \quad (3)$$

solange an der Kathode nur die Aufladung von Jod eintritt, hängt die Stromstärke lediglich von der Menge Jod ab, das an der Kathode zur Aufladung kommt und wird durch die Diffusionsgleichung

$$J = \frac{2FDQ(C_0 - C_K)}{\delta}; \quad (4)$$

wiedergegeben. Durch Eliminierung von C_K aus den beiden Gleichungen erhält man eine Beziehung zwischen E und J , welche als Stromspannungskurve oder Charakteristik in Fig. 1 wiedergegeben ist. Aus dieser Figur geht hervor, daß im stationären Zustand die Stromstärke in einem weiteren Bereich von der Spannung unabhängig ist. Ist die Jodkonzentration an der Kathode Null und wird die Spannung über 0,5 Volt erhöht, so tritt an Stelle der

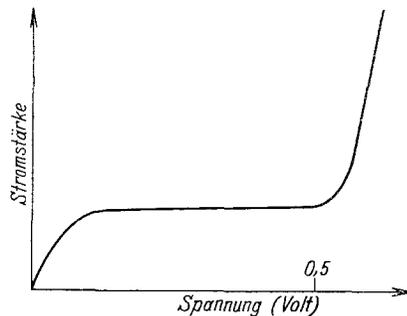


Fig. 1.

⁵ W. NERNST, Z. physik. Chem. **47** (1904) 52.

⁶ E. BRUNNER, Z. physik. Chem. **47** (1904) 57.

⁷ A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik (579) Leipzig 1930.

Aufladung der Jodmoleküle die Entladung von Wasserstoffionen zu Wasserstoff.

Die Verhältnisse bleiben praktisch dieselben, wenn an Stelle der reversiblen Jodelektrode an einer unangreifbaren Elektrode eine angreifbare Elektrode tritt; die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes kann dann als das ε_s der Kathode, minus ε_{me} der Anode geschrieben werden, wenn man dabei die Flüssigkeitspotentiale vernachlässigt. Wird ein solches Element mit einem nicht oxydierenden Elektrolyten z. B. Schwefelsäure und Platin als Kathode aufgebaut, so stellt sich an der Platin-kathode das Wasserstoffpotential ein und die Stromstärke ist gegeben durch die Formel

$$i = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} \quad (5)$$

wo w den Widerstand der gesamten Kombination bedeutet. Wird nun zu der Schwefelsäure im Kathodenraum Jodlösung zugegeben, so wird die Stromstärke der ganzen Kombination um den Betrag des Diffusionsstromes, der durch die Entladung der Jodmoleküle bewirkt wird, vermehrt werden, wobei das Kathodenpotential theoretisch so lange konstant bleibt, als die hinzudiffundierenden Jodmoleküle durch den Strom vollständig verbraucht werden, d. h. $C_{JK} = 0$ bleibt. Wird die Jodkonzentration gesteigert, so muß man zu einem Grenzpunkt kommen, wo die hinzudiffundierenden Jodmoleküle nicht mehr vollständig depolarisiert werden und das Potential wird von diesem Moment an bei weiterer Vergrößerung der Jodkonzentration nach edleren Werten ansteigen.

Wir betrachten der Einfachheit halber nur diejenigen Fälle, wo die Jodkonzentration an der Kathode praktisch Null ist. In diesem Fall wird also der gesamte Strom gegeben sein als die Summe des Stromes der durch die Entladung von Wasserstoffionen nach Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = iw \quad (6)$$

gegeben ist und einen Diffusionsstrom J , den wir entsprechend der früheren Entwicklung in Gleichung

$$J = 2FDQ \frac{C_0}{\delta} \quad (7)$$

schreiben können und sich als Gesamtstrom i_g in Gleichung

$$i_g = J + i = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} + 2FQD \frac{C_0}{\delta} \quad (8)$$

zusammenfassen läßt.

Was die Vorgänge an der Kathode anlangt, ist es klar, daß an einer Kathodenstelle wo der Wasserstoff entladen wird, keine Aufladung von Jod eintreten kann und umgekehrt. Je mehr Jod an die Kathode herandiffundiert, desto größer wird die von Jodpolarisationen besetzte Kathodenfläche werden, d. h. bei steigender Jodkonzentration muß der Wasserstoffanteil zurückgehen.

Für die Depolarisation an Kathoden von Lokalelementen muß natürlich der gleiche Vorgang eintreten. Unter dieser Voraussetzung läßt sich für niedere Konzentrationen des Oxydationsmittels die Abhängigkeit des gemessenen Potentials von der Konzentration des Oxydationsmittels in folgender Weise ableiten. Nach dem früher Gesagten gilt für das gemessene Potential die allgemeine Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i_g w_p \quad 9)$$

wo e' das gemessene Potential und w_p den Widerstand in den Poren bedeutet. Dieser Strom in den Poren setzt sich entsprechend Gleichung

$$i_g = i_h + i_o \quad 10)$$

zusammen aus dem Strom i_h der aus der Polarisation der Wasserstoffionen stammt und dem Strom i_o der der Konzentration des Oxydationsmittels entspricht. Dieser Gesamtstrom i_g verzweigt sich also nach dem Wasserstoffdepolarisationsteil der Kathodenfläche und dem durch das Oxydationsmittel depolarisierenden Anteil der Kathodenfläche. Für den Wasserstoffstrom können wir also nach dem KIRCHHOFFSchen Satz Gleichung

$$\varepsilon_s - \varepsilon_{me} = i_g w_p + i_h w_s \quad 11)$$

ansetzen, in welcher w_s den Widerstand der Deckschicht darstellt. Der Diffusionsstrom i_o ist nach Obigem gegeben durch die Gleichung

$$J = 2FDQ \frac{C_0}{\delta} \quad 12)$$

in welcher der Querschnitt Q der durch das Oxydationsmittel besetzten Kathodenfläche entspricht. Setzen wir für i_g , $i_h + i_o$ ein und für i_h den Wert der sich aus Gleichung 11 ergibt, so erhalten wir Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{me}) - i_g w_p}{w_s} w_p + \frac{2FDQC_0}{\delta} w_p \quad 13)$$

Falls kein Oxydationsmittel vorhanden ist, fällt der Ausdruck für den Diffusionsstrom weg und man muß durch Umformung zu dem Ausdruck für das Potential in oxydationsmittelfreien Lösungen wie es in der vorigen Abhandlung [Gleichung 13] entwickelt ist, kommen. Eine leichte Rechnung ergibt, daß dies in der Tat der Fall ist und wir mit dieser Gleichung weiter rechnen können. Um eine übersichtliche Gleichung zu erhalten, trennen wir nach den verschiedenen Größen und erhalten Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} \left(1 - \frac{w_p}{w_s} \right) + \varepsilon_s \frac{w_p}{w_s} - \frac{i_g w_p^2}{w_p} + \frac{2FDQC_0}{\delta} w_p. \quad 14)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der in der Gleichung $e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0'058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0'058 \log C_{H Ion}) K$ 15) wiedergegebenen, in welcher sie bei Wegfall des Oxydationsmittels übergeht und in welcher $K = \frac{w_p}{w_p + w_s}$ ist, so ist sie dieser gegenüber wesentlich komplizierter und ist nicht ohne weiteres experimentell verifizierbar. Trotzdem läßt sich an Hand von experimentellem Material aus der Literatur die prinzipielle Richtigkeit der Gleichung, über welche zur Zeit im Institut weitere Versuche angestellt werden, dartun.

Für den Fall, daß das Wasserstoffüberspannungspotential edler ist als das Metallpotential, fallen alle Glieder welche i_h entsprechen weg und die Gleichung 14 vereinfacht sich in diesem Fall zu Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0'058}{n} \log C_{Me Ion} + \frac{2FDQC_0}{\delta} w_p \right) \quad 16)$$

die Potentialänderung entspricht in diesem Fall der Größe des Diffusionsstromes multipliziert mit w_p . Die Gültigkeit der Diffusionsgeschwindigkeitsformel für den Fall, daß das Inlösengehen nicht rein chemisch, sondern durch Lokalstromwirkung erfolgt, läßt sich leicht erbringen. Nach Gleichung 7 ist die Stromstärke J proportional der Konzentration C_0 des Jods in der Lösung. Es muß daher

$$dJ = \frac{2FDQ}{\delta} dC \quad 17)$$

eine Änderung dJ der Änderung dC multipliziert mit $\frac{2FDQ}{\delta}$ sein und Gleichung

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{2FDQ}{\delta} \frac{dC}{dt} \quad (18)$$

Hieraus ergibt sich in bekannter Weise

$$\log \frac{i_1}{i_2} = K(t_1 - t_2). \quad (19)$$

Wo i_1 und i_2 aus der Konzentrationsänderung berechnet wird, d. h. bei Wirkung eines Lokalstroms, gilt dieselbe Diffusionsgeschwindigkeitsgleichung wie bei der Annahme, daß sie rein chemisch erfolgt. Diese Tatsache ist schon früher beleuchtet worden.

Schon in seiner bekannten Abhandlung hat NERNST⁸ gezeigt, daß elektrochemische Reaktionen für den Fall, daß die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß ist, ebenfalls durch Diffusionsgleichungen dargestellt werden. Trotzdem ist vielfach von CENTNERSZWER u. a.⁹ die Darstellung der Geschwindigkeit der Metallkorrosionen durch eine Diffusionsgleichung als Beweis für die rein chemische Natur dieser Reaktionen gedeutet worden. Aber schon PALMAER¹⁰ hat in seiner großen Arbeit auf S. 36 ff darauf hingewiesen, daß die Tatsache, daß bei der Korrosion der Metalle unter geeigneten Korrosionsverhältnissen das Verhalten durch eine Diffusionsgleichung dargestellt wird, keine Entscheidung darüber zuläßt, ob die Reaktion rein chemisch oder nach seiner Annahme durch Lokalelemente erfolgt, sondern daß diese nur beweist, daß die zugrundeliegende Reaktion an der Grenzfläche mit unendlich großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Nun sind die Reaktionen an der Anode und Kathode, wie aus den Arbeiten von E. BRUNNER¹¹ überzeugend hervorgeht, unendlich schnell und lassen sich bei genügend kleiner Konzentration des Depolarisators einwandfrei durch Diffusionsgleichungen darstellen. Aus unserer obigen Ableitung geht nun hervor, daß in dem Falle, daß die Korrosionsreaktion durch Lokalelemente vor sich geht, immer eine Potentialverschiebung damit verbunden sein muß, welche zahlenmäßig durch den Ausdruck w_p mal Diffusionsstrom gegeben ist. Über die Verschiedenheit läßt sich ohne weiteres aussagen, daß sie mit dem w_p wächst,

⁸ l. c.

⁹ M. CENTNERSZWER und W. ZABLOCKI, Z. physik. Chem. 122 (1926) 458.

¹⁰ W. PALMAER, The Corrosion of metals, Theory and Experiments, Stockholm 1929.

¹¹ l. c.

d. h. daß sie im Falle weitgehender Bedeckung verhältnismäßig groß und im Falle von sehr kleiner Bedeckung sehr klein sein muß.

Für den Fall, daß zu einer in Auflösung im Oxydationsmittel befindlichen Metalloberfläche eine Hilfskathode zugeschaltet wird, was der Verwirklichung des Differenzeffektes nach THIEL und ECKELL entspricht, ergibt sich aus den obigen Entwicklungen, daß in diesem Fall, unter sonst gleichen Verhältnissen zu dem Lokalstrom sich der elektrische Strom der durch Depolarisation an der Hilfskathode entsteht hinzu addiert wird, d. h. der Differenzeffekt muß in diesem Fall gleich Null werden, wenn die Fläche der Hilfskathode gleich der Lokalkathodenfläche ist und die Polarisation $i_p \cdot w_p$ muß also den Wert $(i_h + i_0) (w_p)$ annehmen.

Zusammenfassung.

Die Grundgleichung für die Potentialeinstellung eines Metalles

$$e' = \varepsilon_{me} + i_L w_p; \quad 1)$$

gilt für den Fall, daß die kathodische Polarisation nicht durch Diffusionsvorgänge bedingt ist, in der Form

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0'058}{n} \log C_{Me Ion} \right) (1 - K) + (\varepsilon_{h_0} + 0'058 \log C_{H Ion}) K, \quad 2)$$

wo nach

$$\frac{w_p}{w_p + w_s} = K \quad 3)$$

K den Korrektionskoeffizienten darstellt. In dem Fall, daß die kathodische Depolarisation durch oxydierende Agenzien in relativ kleiner Konzentration bewirkt wird, wie dies z. B. bei der natürlichen Korrosion durch gelösten Sauerstoff eintritt, liegt der Fall insofern anders, als das oxydierende Agenz an die Kathode nicht durch den Strom transportiert wird, sondern im allgemeinen nur durch Diffusion an die Kathode gelangen kann. In diesem Fall ist die Größe eines Stromes durch eine Zelle mit einer derartig depolarisierten Kathode, in unserem Fall also des Lokalstromes durch eine Diffusionsgleichung

$$J = 2FDQ \frac{C_0}{\delta} \quad 4)$$

gegeben.

Tritt eine derartige Depolarisation neben der Wasserstoffdepolarisation ein, so wird sich in den Poren der Deckschicht

die von der Wasserstoffdepolarisation herrührende Stromstärke und die von der Oxydanz herrührende Stromstärke addieren und wir erhalten für den gesamten in den Poren fließenden Strom, den Ausdruck

$$i_g = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{me}}{w} + 2 F Q D \frac{C_0}{\delta} \quad (5)$$

Durch Einsetzen der Werte erhält man für die Potentialverschiebung e' die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} \left(1 - \frac{w_p}{w_s} \right) + \varepsilon_h \frac{w_p}{w_s} - \frac{i_g w_p^2}{w_s} + \frac{2 F D Q C_0}{\delta} w_p, \quad (6)$$

welche bei Abwesenheit von oxydierenden Agenzien in die Gleichung 2 übergeht und für den Fall, daß keine Wasserstoffdepolarisation vorhanden ist, in die Gleichung

$$e' = \left(\varepsilon_{me_0} + \frac{0.058}{n} \log C_{Me Ion} + \frac{2 F D Q C_0}{\delta} w_p \right) \quad (7)$$

übergeht. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß für die Geschwindigkeit des Angriffes eines Metalles bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln dieselbe Diffusionsgeschwindigkeitsgleichung gelten muß, wie wenn der Angriff durch rein chemische Einwirkung erfolgt. Die Gültigkeit des Diffusionsgeschwindigkeitsgesetzes läßt also, wie besonders PALMAER betont hat, keinen bestimmten Schluß darauf zu, ob der Angriff durch Lokalelementwirkung oder durch rein chemische Wirkung erfolgt.

Es geht aber auch aus der Gleichung 6 hervor, daß im Falle, daß der Lokalstrom wirkt, ein Potentialverschiebung vorhanden sein muß, welche der Konzentration des Oxydationsmittels und der Größe w_p , dem Widerstand in den Poren proportional ist.

Für den Differenzeffekt im Falle der Wirkung oxydierender Substanzen ergibt sich, daß hier der Differenzeffekt gleich Null sein muß, wenn die Fläche der Hilfskathode gleich der Lokalkathodenfläche ist, daß aber das Potential $e' = \varepsilon_{me} + (i_h + i_0) w_p$ betragen muß.