

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXX

Über die anodischen Passivitätserscheinungen an Magnesium in
sauren Lösungen

Von

W. J. MÜLLER und E. NACHTIGALL

Korr. Mitgl. d.
Akad. d. Wissenschaften

Mit 5 Figuren im Text

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Tech-
nischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 15. 7. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Während das passive Verhalten von Magnesiumanoden in alkalischen Lösungen schon vor langem beobachtet und untersucht wurde¹, war über Passivitätserscheinungen in sauren Lösungen bisher nichts bekannt. Dies ist offenbar darin begründet, daß es bei der üblichen Verwendung hängender Elektroden durch die starke Konvektion und die leichte Löslichkeit der Magnesiumsalze nicht zur Passivierung kommen konnte.

Es war nun zu erwarten, daß mit Hilfe der von W. J. MÜLLER entwickelten Methode der Passivitätsuntersuchung mit geschützter Elektrode auch in diesem Falle unter Umständen ein passiver Zustand erreichbar sein könnte. In der Tat konnten am Magnesium in sauren Lösungen Passivitätserscheinungen beobachtet werden, die den bei anderen Metallen bekannten grundsätzlich ähnlich sind.

Durch die starke Gasentwicklung und die leichte Löslichkeit der Reaktionsprodukte werden die Messungen sehr erschwert und die Ergebnisse verschleiert, so daß infolge weiter Streuungen die Endergebnisse als Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Versuchen entnommen werden mußten.

Die Versuche wurden mit einem Reinmagnesium der I. G. Bitterfeld mit 0,013 % Si, 0,042 % Al, 0,06 % Mn und Spuren von Zn, Fe, Cu an Verunreinigungen durchgeführt.

¹ G. BABOREVSKY, Z. Elektrochem. **11** (1905) 465. — GÜNTHER SCHULZE, Ann. Physik **24** (1907) 43. — DUNSTAN u. HILL, J. chem. Soc. London **99** (1911) 1835. — JIRSA u. LORIS, Z. physik. Chem. **113** (1924) 235.

Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie sie schon von W. J. MÜLLER und E. NOACK² und W. J. MÜLLER und O. LÖWY³ beschrieben wurde. Für rasche Abfälle zeigte sich eine zweite Platinelektrode zum Vorpolarisieren der Netzkathode notwendig, da der am Platinnetz vorhandene Sauerstoff stark depolarisierend wirkt. Die Elektrolysezelle war in einen Thermostaten getaucht und mittels elektrischen Wärmereglers die Temperatur auf $\pm 0.2^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Kurz vor jeder Versuchsreihe wurde die Metallfläche auf einer Schmirgelscheibe mittlerer Feinheit abgeschliffen.

Die Passivierung in 1n-Schwefelsäure.

Magnesiummetall löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter starker Gasentwicklung auf. Wird ein Magnesiumstab in Form einer geschützten Elektrode in 1n-Schwefelsäure bei Zimmertemperatur anodisch polarisiert, so zeigt ein allmähliches Sinken der Stromstärke bis auf etwa den dritten Teil des anfänglichen Wertes, daß das Magnesium passiver geworden ist. Die Wiederaktivierung erfolgt am besten durch kurzes Ausschalten des Stromes und gleichzeitiges Pinseln der Metalloberfläche, worauf die allerdings unvollkommene Passivierung wiederholt werden kann. Die ersten Passivierungsversuche an der frischgeschliffenen Elektrode ergeben nur einen ganz geringen undeutlichen Abfall und erst nach öfterer Belastung ist ein starker und gleichmäßiger Abfall zu erreichen; wahrscheinlich wird erst durch eine Aufrauhung der Metalloberfläche das Bestehen einer Deckschichte ermöglicht.

Die Passivierung, am Amperemeter beobachtet, geht auf folgende Weise vor sich: Zuerst bleibt die Stromstärke ziemlich konstant, sinkt dann anfangs langsam, später immer rascher und bleibt etwa beim halben bis dritten Teil des Anfangswertes unter unregelmäßigem Schwanken stehen.

Bemerkenswert ist die Veränderung des Aussehens der Metalloberfläche während dieses Vorganges. Nach dem Einschalten des Stromes wird die glänzend geschliffene Metallfläche matt und überzieht sich mit einer weißen Schicht. Bisher ist die Stromstärke nur ganz wenig gefallen. Nun wird die Fläche grau und

² Mh. Chem. 48 (1927) 528.

³ Mh. Chem. 49 (1928) 47.

schließlich ganz schwarz. Diese schwarze Schicht bekommt aber bald Sprünge, durch die das helle Metall durchblickt und verschwindet noch vor dem raschen Abfall vollständig. Die Oberfläche ist jetzt wieder matt hellgrau und behält dieses Aussehen während des weiteren Abfalles bei.

Die Gasentwicklung ist während des ganzen Vorganges und auch nach erfolgter Passivierung sehr stark; es ist daher auch eine mikroskopische Betrachtung der Veränderungen an der Oberfläche nicht möglich. Das Metall wird anodisch und chemisch aufgelöst und es bildet sich eine glatte, flache Mulde.

In Tabelle 1 ist ein solcher Abfall in einer 1*n*-Schwefelsäure bei 20° C und bei einer Spannung von 6 Volt verfolgt und gleichzeitig das Aussehen der Elektrodenoberfläche beschrieben und derselbe in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1.

Sekunden	A/gcm	$i_0 - i$	$L = -\frac{1}{i_0 - i}$	$H = \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i^0}$	$L + H$	$\frac{1}{i^2}$	Aussehen der Metallfläche
0	0'525	0	—	—	—	3'62	metallisch glänzend
6	0'530	-0'005	—	—	—	3'56	matt weiß
12	0'520	+0'005	-200	-8'9	-208'9	3'70	matt weiß
18	0'520	0'005	-200	-8'9	-208'9	3'70	matt grau
24	0'517	0'008	-125	-7'9	-132'9	3'75	grau dunkel
30	0'510	0'015	-66'7	-6'8	-73'5	3'85	wird schwarz
36	0'508	0'017	-58'8	-6'5	-65'3	3'87	schwarz
42	0'504	0'021	-47'6	-6'1	-53'7	3'94	„
48	0'499	0'026	-38'5	-5'7	-44'2	4'02	„
54	0'497	0'028	-35'7	-5'5	-41'2	4'06	„
60	0'493	0'032	-31'3	-5'2	-36'5	4'12	es bilden sich
66	0'485	0'040	-25'0	-4'9	-29'9	4'26	helle Sprünge
72	0'470	0'055	-18'2	-4'3	-22'5	4'52	und die
78	0'460	0'065	-15'4	-3'9	-19'3	4'72	schwarze
84	0'440	0'085	-11'8	-3'4	-15'2	5'17	Schicht löst
90	0'422	0'103	-9'7	-3'1	-12'8	5'63	sich auf
96	0'400	0'125	-8'0	-2'7	-10'7	6'26	
102	0'370	0'155	-6'4	-2'3	-8'7	7'30	
108	0'330	0'195	-5'1	-1'9	-7'0	9'20	matt hellgrau
114	0'270	0'255	-3'9	-1'3	-5'2	13'73	„ „
120	0'270	0'255	-3'9	-1'3	-5'2	13'73	„ „

Die Anwendung des Gesetzes der Tiefenbedeckung (W. J. MÜLLER)⁴

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

durch Errechnung der Funktion $\frac{1}{i^2}$ und Auftragung derselben im Bild der Abfallkurve (Fig. 1) zeigt, daß der letzte Teil der Kurve rein hyperbolisch verläuft, d. h. daß dort die Bedeckung der

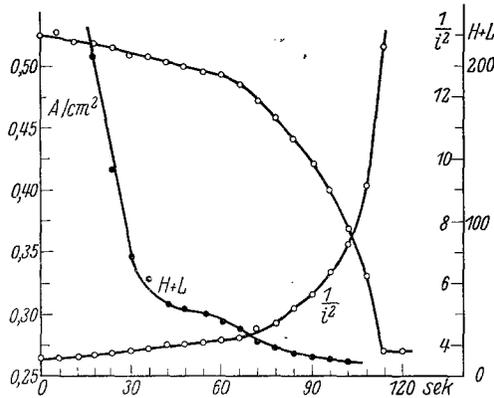


Fig. 1.

Oberfläche schon beendet ist und nun das Wachstum der Deckschicht bei gleichbleibender Porenfläche nur mehr in die Tiefe erfolgt.

Es wurde nun versucht, den in der Arbeit von W. J. MÜLLER und O. LÖWY beschriebenen Zusammenhang zwischen Passivierungszeit t_p und der Anfangsstromstärke i_0 nach der Formel

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$$

auch auf die Bedeckung der Magnesiumanode anzuwenden. Tabelle 2 zeigt eine Meßreihe, wobei die Anfangsstromstärke i_0 auf 1 cm^2 bezogen und t_p die Zeit vom Schließen des Stromes bis zum beendigten Abfall ist. Diese Werte für die Passivierungszeit sind etwas länger als die mit Hilfe des Tiefenbedeckungsgesetzes errechneten, doch sind letztere infolge der Nebenreaktionen zu

⁴ Vgl. W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin, Verlag Chemie 1933.

stark streuend. Die Passivierungszeiten unter 3 Volt und über 12 Volt angelegter Spannung sind nicht zu bestimmen.

Tabelle 2.

Spannung e Volt	Stromstärkeabfall i A/qcm	Pass.-Zeit t_p Sek.
3'0	0'42—0'27	240
4'0	0'45—0'25	170
5'0	0'50—0'26	155
6'0	0'525 —0'27	116
6'0	0'53—0'25	126
6'5	0'57—0'35	98
7'0	0'58—0'32	90
7'5	0'60—0'36	74
7'5	0'62—0'36	79
8'0	0'64—0'25	84
8'0	0'66—0'40	69
8'5	0'83—0'60	42
8'5	0'78—0'62	40
9'0	0'83—0'60	43
9'0	0'85—0'59	36
9'5	0'90—0'75	30
9'5	0'84—0'60	32
10'0	0'94—0'62	27
10'0	1'00—0'61	25
10'5	1'10—0'70	21
10'5	1'07—0'71	18
11'0	1'15—0'75	17
11'0	1'17—0'61	16
11'5	1'17—0'50	14
11'5	1'28—0'51	15
12'0	1'34—0'70	12
12'0	1'45—0'72	10

Wird die oben erwähnte Formel logarithmiert, so erhält man die Gleichung einer logarithmischen Geraden

$$\log t_p = \log B - m \log \frac{i_0}{F_0}$$

Trägt man nun die Werte für die Passivierungszeit als Abszisse und die für die Stromstärke als Ordinate in doppelt-logarithmischem Papier auf, so ergibt sich die Gerade

$$\log t_p = \log 24 - 2'59 \log i_0$$

Obwohl die Messungen genügend reproduzierbare Durchschnittswerte ergaben, sind die Bereiche der Stromstärkeabfälle sehr verschieden und oft unmeßbar gering. Es wird dabei beispielsweise schon eine geringe Neigung der Elektrodenfläche ein

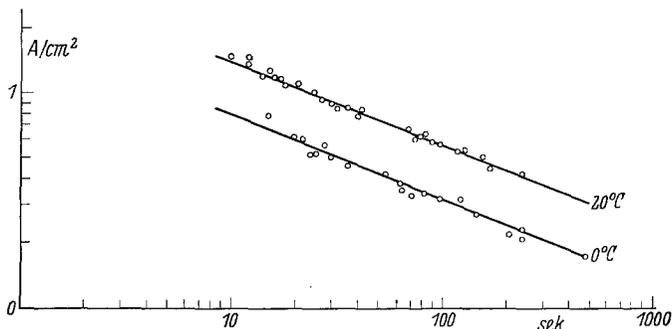


Fig. 2.

Abfließen der konzentrierten Schichte, die infolge der großen Löslichkeit des Magnesiumsalzes sehr dünn ist, den Bedeckungsvorgang behindern. Da aber auch die tiefsten Abfälle nur zu einer unvollkommenen Bedeckung führen, wurden diese Versuche auch unter sonst gleichen Bedingungen in einem auf 0° C abgekühlten Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurde eine ganz neue Erscheinung beobachtet.

Die bei 0° C erhaltenen Stromstärkeabfälle erfolgen in 2 Stufen. Der erste Teil des Abfalles ist in allen Erscheinungen ähnlich dem bei 20° C erhaltenen. Dann aber erfolgt ein kurzes Schwanken der Stromstärke und zumeist auch ein geringer Wiederanstieg und daraufhin sinkt die Stromstärke allmählich bis auf ganz kleine Werte. Dabei wird die Oberfläche des Metalles mattgrau und die Gasentwicklung hört fast ganz auf. Das dabei entstehende Gas in kaum meßbarer Menge besteht zum Teil aus Sauerstoff, während nach dem ersten Abfall nur Wasserstoff gebildet wird.

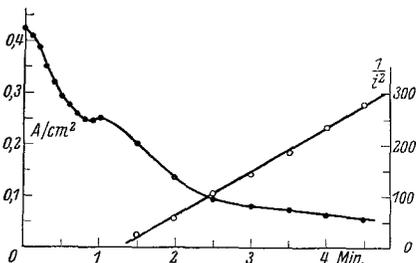


Fig. 3.

Dieser zweite Teil des Abfalles entspricht dem Gesetze der Tiefenbedeckung (Fig. 3 zeigt einen Stromstärkeabfall in 1n-H₂SO₄ bei 0° C und 6 Volt). Es wurde daher nur der erste Abfall zu der schon oben angeführten Auswertung verwendet (Tab. 3 und

Fig. 4: Stromstärkeabfall in 1n-H₂SO₄ bei 0° C und 6 Volt) und es ergab die i_0/t_p -Beziehung eine Gerade von der Gleichung

$$\log t_p = \log 5.4 - 2.54 \log i_0$$

Tabelle 3.

Sekunden	i A/qcm	$i_0 - i$	$L = -\frac{1}{i_0 - i}$	$H = \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i_0}$	$L + H$	$\frac{1}{i^2}$	Aussehen der Metallfläche
0	0.420	0				5.67	metallisch glänzend
6	0.410	0.010	-100	-8.9	-108.9	5.96	matt weiß → d. grau
12	0.390	0.030	-33.3	-6.2	-39.5	6.58	schwarz
18	0.350	0.070	-14.3	-4.2	-18.5	8.16	matt hellgrau
24	0.320	0.100	-10.0	-3.45	-13.45	9.77	bleibt unverändert
30	0.295	0.125	-8.0	-2.85	-10.85	11.52	
36	0.277	0.143	-7.0	-2.55	-9.55	13.05	
42	0.260	0.160	-6.25	-2.25	-8.50	14.81	
48	0.250	0.170	-5.87	-2.05	-7.92	16.00	
54	0.248	0.172	-5.81	-2.00	-7.81	16.30	

Letztere Gerade und die bei 20° C erhaltenen sind gleichlaufend und es kann aus dem zeitlichen Abstand der beiden die Temperaturabhängigkeit der Passivierungsvorgänge errechnet werden:

$$a = \sqrt[10]{\frac{t_p 20^\circ}{t_p 0^\circ}} = 2.11.$$

Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration.

Durch Mischung von 1n-Magnesiumsulfatlösung und 1n-Schwefelsäure in verschiedenem Verhältnis wurden Lösungen von

gleicher Sulfat-, aber verschiedener Wasserstoffionenkonzentration hergestellt. Die bei der anodischen Passivierung des Magnesiums in diesen Lösungen auftretenden Erscheinungen sind dieselben wie in 1n-Schwefelsäure. Auch da ist eine weitgehende Bedeckung

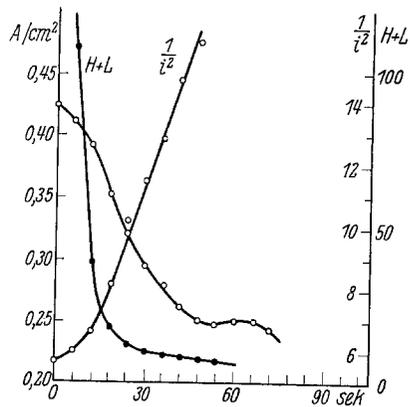


Fig. 4.

erst bei tieferen Temperaturen zu erreichen; je geringer aber die Wasserstoffionenkonzentration ist, um so unbeständiger ist der passive Zustand und um so häufiger steigt die Stromdichte von selbst wieder auf die ursprüngliche Höhe an. In neutraler Magnesiumsulfatlösung endlich ist auch bei hoher Stromdichte nur ein unbedeutender Stromstärkeabfall erreichbar und mit Hilfe des Oszillographen wurde festgestellt, daß auch im Augenblick des Stromschlusses kein Abfall erfolgt. Die Oberfläche des Metalles bedeckt sich in diesem Falle mit einer lockeren, schwarzen Schichte, von der durch die starke Wasserstoffentwicklung zeitweise Teile abgestoßen werden, welche bald in weißes Magnesiumhydroxyd übergehen, die aber immer wieder nachgebildet werden.

Die i_0/t_p -Beziehungen, die bei wechselnder Spannung bei 0° C in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration erhalten

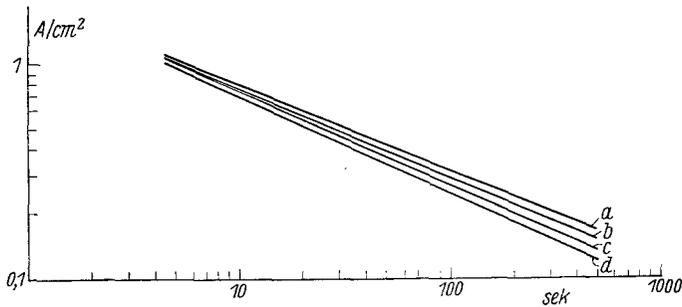


Fig. 5.

wurden, ergaben trotz der durch die schwierige Zeitmessung bedingten Streuungen Gerade in fast gleicher Lage. Die Passivierungszeiten wiesen bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration eine nur geringe Verkürzung auf. In Fig. 5 liegen in der Geraden *a* die Werte, die in 1n-H₂SO₄ gemessen wurden, in *b* die in $\frac{3}{4}$ n-H₂SO₄ und $\frac{1}{4}$ n-MgSO₄, in *c* die in $\frac{1}{2}$ n-H₂SO₄ und $\frac{1}{2}$ n-MgSO₄ in *d* die in $\frac{1}{4}$ n-H₂SO₄ und $\frac{3}{4}$ n-MgSO₄ gemessen wurden.

Es ist somit erwiesen, daß die Passivierung des Magnesiums als geschützte Elektrode grundsätzlich nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten vor sich geht wie die Passivierung anderer Metalle. Eine noch nicht geklärte Tatsache stellt dabei das Auftreten der schwarzen Bedeckung dar, wie sie schon früher in neutralen Lösungen von BEETZ⁵ beobachtet worden war.

⁵ Pogg. Ann. 147, 45.

Das anodische Verhalten des Magnesiums in Salzsäure und Salpetersäure.

Magnesiummetall löst sich in Salzsäure jeder Konzentration unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf. Wird unter gegebenen Versuchsbedingungen eine Spannung unter 6 Volt angelegt, so bleibt die Oberfläche des Metalles blank und die Wasserstoffentwicklung wird noch stärker. Bei Spannungen über 6 Volt bedeckt sich die Metallfläche wenige Sekunden nach Stromschluß mit einer schwarzen Schicht, die durch das stürmisch entwickelte Gas vielfach aufgerissen wird, so daß durch die gebildeten Risse das blanke Metall erscheint, die aber immer wieder nachgebildet wird. Die Versuche wurden unter verschiedenen Spannungen und bei wechselnden Konzentrationen durchgeführt, es wurde jedoch nie ein Stromstärkeabfall beobachtet.

In Salpetersäure ist Magnesium ebenfalls gut löslich. Bei anodischer Polarisierung sinkt die Stromstärke allmählich bis auf ganz kleine Werte, wobei die Gasentwicklung fast ganz zum Stillstand kommt; das Metall ist passiv geworden. Zu Beginn des Stromstärkeabfalls tritt wieder vorübergehend eine schwarze Bedeckung auf. Infolge vieler Nebenreaktionen führte eine Auswertung der Messungen mittels der Gesetze der Oberflächen- und Tiefenbedeckung zu keinem brauchbaren Resultat.

Zusammenfassung.

Während an einer hängenden Magnesiumelektrode in Säuren auch bei hohen Stromdichten keine Passivierung festzustellen war, hat das Studium des anodischen Verhaltens von Magnesium in Säuren mit Hilfe der geschützten Elektrode folgendes ergeben:

1. Als geschützte Elektrode läßt sich Magnesium in Schwefelsäure passivieren. Die Strom-Zeit-Kurve entspricht in ihrem Typus der Strom-Zeit-Kurve, die man bei anderen Metallen erhält.

Bei 0° wird die Passivierungszeit gegenüber 20° wesentlich verkürzt. Nach dem ersten Abfall erfolgt ein allmählich weitergehender Abfall, der nach dem Tiefenbedeckungsgesetz verläuft, wobei im Endzustand eine nur sehr geringe Menge Gas, bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff, entwickelt wird.

Herabsetzung des p_H durch Zugabe von Mg-Ionen bis zum Ersatz von $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure durch Magnesiumsulfat bewirkt nur eine geringe Verkürzung der Passivierungszeit. Geht man bei gleichbleibender Sulfationenkonzentration mit der Wasserstoff-

ionenkonzentration weiter herunter, werden die Versuchsergebnisse ungenau und es treten starke Schwankungen auf.

Während des Passivierungsvorganges wird noch vor dem raschen Abfall der Stromstärke vorübergehend eine schwarze Deckschicht gebildet.

In neutraler Magnesiumsulfat-Lösung tritt auch bei hoher Stromdichte keine Passivierung ein; es wird nur eine schwarze Deckschicht ohne Änderung der Stromstärke gebildet.

2. In Salzsäure beobachtet man wohl die Bildung der schwarzen Schicht, eine Passivierung tritt aber nicht ein.

3. In Salpetersäure zeigt sich bei höheren Stromdichten ein Abfall der Stromstärke bis zu kleinen Werten — eine Passivierung —, jedoch wird der Vorgang durch Nebenreaktionen gestört, so daß eine rechnerische Auswertung nicht möglich ist.