

Zur Thermodynamik von Eisenoxyd- und -hydroxydelektroden

Von

T. Marković und Z. Pavlović

Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technologischen Fakultät in Tuzla (Jugoslawien)

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1963)

Die unbekannte Bildungswärme und -affinität der Eisenoxyde, -hydroxyde und -hydroxokomplexe lassen sich nach einer graphischen Interpolations- oder Extrapolationsmethode bestimmen, wenn einige Festwerte in Abhängigkeit von der Zahl der Sauerstoffatome bzw. dem OH-Gehalt vorhanden sind. Diese Daten führen zur vertieften Kenntnis des Mechanismus der anodischen Auflösung des Eisens.

1. Einleitung

Die thermodynamische Grundlage für eine Diskussion des elektrochemischen Verhaltens des Systems Fe/H₂O bilden die Bildungsaffinitäten der Oxyde und Hydroxyde des Eisens. Ein Überblick über die wesentlichen Elektrodenreaktionen auf Grundlage dieser Daten führt zur Aufstellung eines Spannungs- U_{H} —Aktivitäts- (a_i) - der jeweils potentialbestimmenden Ionen i^1 bzw. Spannungs—pH-Diagramms im Sinne eines Zustandsdiagramms². Aus einem U_{H}/a_i -Diagramm kann man außer den Affinitäten der Elektrodenreaktionen und chemischen Kopplungsreaktionen¹ auch die Gebiete der Bildung der Eisenoxyde und -hydroxyde in einem Affinität- (A) —Überspannung- (ΔU) -Diagramm begrenzen³.

¹ K. Nagel, Z. Elektrochem. **55**, 144 (1951); Passivierende Filme und Deckschichten, S. 92. Berlin (1956).

² M. Pourbaix, Korrosion VIII, Bericht über die Korrosionstagung 1954, 9; E. Deltombe und M. Pourbaix, Rapport Technique Nr. 7 (1954).

³ Z. Pavlović und T. Marković, Werkstoffe u. Korr. **14**, 458 (1963).

Im wesentlichen sind die Grund-Bezugsspannungen der Elektrodenreaktionen im System Fe/Lösung aus den Bildungsaffinitäten von *W. M. Latimer*⁴ zu entnehmen. Bei *E. Lange* und *H. Görr*⁵ findet man die Bildungsaffinitäten des stabilen α -Fe₂O₃ und des instabilen γ -Fe₂O₃. Für eine Reihe von Hydrokomplexen des Eisens liegen aber chemisch-thermodynamische Daten nicht vor, oder es sind nur spärliche und unsichere Werte vorhanden. Mithin fehlt der wichtigste Anhaltspunkt für die Überprüfung und Bestätigung der in der Literatur befindlichen kinetisch entwickelten Mechanismen für die anodische Auflösung der Metalle.

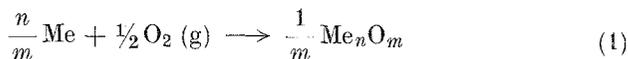
2. Chemisch-thermodynamische Daten

Für die späteren Erörterungen seien zunächst in Tab. 1 die Bildungsaffinitäten des Eisens zusammengestellt.

Tabelle 1. Die Bildungswärmen und -affinitäten der Oxyde und Hydroxyde des Eisens, auf 1 Mol des gebildeten Stoffes bezogen^{2, 4, 5}

| Stoff | Bildungswärme ΔH° in kcal | Bildungsaffinität ΔF° in kcal |
|--|---|---|
| Fe | 0 | 0 |
| Fe ²⁺ | — 21,0 | — 20,3 |
| Fe ³⁺ | — 11,4 | — 2,53 |
| FeO | — 63,7 | — 58,4 (59,7) |
| α -Fe ₂ O ₃ | — 196,5 | — 177,1 |
| γ -Fe ₂ O ₃ | — 190,0 | — 171,6 |
| Fe ₃ O ₄ | — 267,9 | — 242,4 |
| Fe(OH) ²⁺ | — 67,4 | — 55,91 |
| Fe(OH) ₂ | — 135,8 | — 115,57 |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | — | — 106,5 |
| Fe(OH) ₃ | — 197,0 | — 166,0 |
| FeO ₂ H ⁻ | — | — 90,63 |
| FeO ₄ ²⁻ | — | — 111,685 |

Zuerst scheint es zweckmäßig, die nicht bekannten Bildungswärmen auf Grund der bekannten Bildungsaffinitäten zu berechnen. Nach *M. H. Karapetljanz*⁶ errechnet man die unbekannte Bildungswärme der Metalloxyde, die nach der Reaktion durch die Gleichung:



entstanden sind:

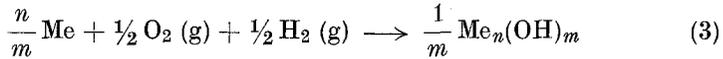
$$\Delta F^\circ \simeq A \cdot \Delta H^\circ + B, \quad (2)$$

⁴ *W. M. Latimer*, Oxydation Potentials, New York 1953.

⁵ *E. Lange* und *H. Göhr*, Thermodynamische Elektrochemie, S. 351. Heidelberg (1962).

⁶ *M. H. Karapetljanz*, Himičeskaja termodinamika, Moskau (1953).

mit den Konstanten $A = 0,990$; $B = 6,08$. Bei der Bildung der Metallhydroxyde nach



haben die Konstanten folgende Werte: $A = 0,994$; $B = 9,98$.

Die Eisenoxyde FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 stehen mit ihrem Metall im Gleichgewicht. Das Potential der elektronenleitenden Gleichgewichts-

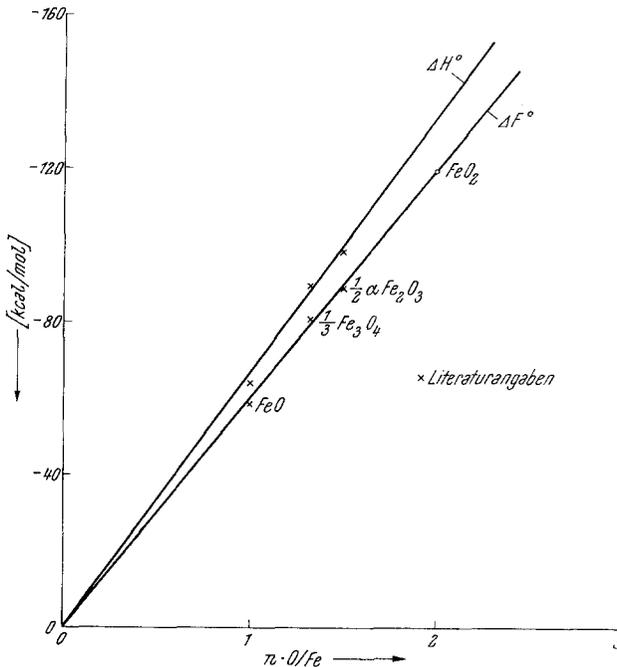


Abb. 1. Bildungswärme und -affinität der Eisenoxyde in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

Oxydelektrode hängt nur vom elektrolytseitigen Oxydationsgrad und nicht vom sonstigen Aufbau der Oxydschichten ab⁷. Diese Feststellung führt endlich zur Beziehung zwischen der Gleichgewichtsspannung und der Bildungsaffinität in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad⁸.

Die unbekannte Bildungsaffinität der Eisenoxyde und -hydroxyde läßt sich einfach nach der Interpolations- oder Extrapolations-Methode entnehmen, wenn einige Festwerte in Abhängigkeit von der Zahl der Sauerstoffatome bzw. OH-Gehalt vorhanden sind (Abb. 1). Nach dem gleichen Verfahren kann die gesuchte Bildungswärme gewonnen werden.

⁷ K. J. Vetter, Z. Elektrochem. **66**, 577 (1962).

⁸ H. Bode, A. Schmier und D. Berndt, Z. Elektrochem. **66**, 586 (1962).

So z. B. lassen sich folgende chemisch-thermodynamische Daten für FeO_2 errechnen:

$$\Delta F^\circ \simeq 120 \text{ kcal/Mol}; \Delta H^\circ \simeq -132 \text{ kcal/Mol.} \quad (4)$$

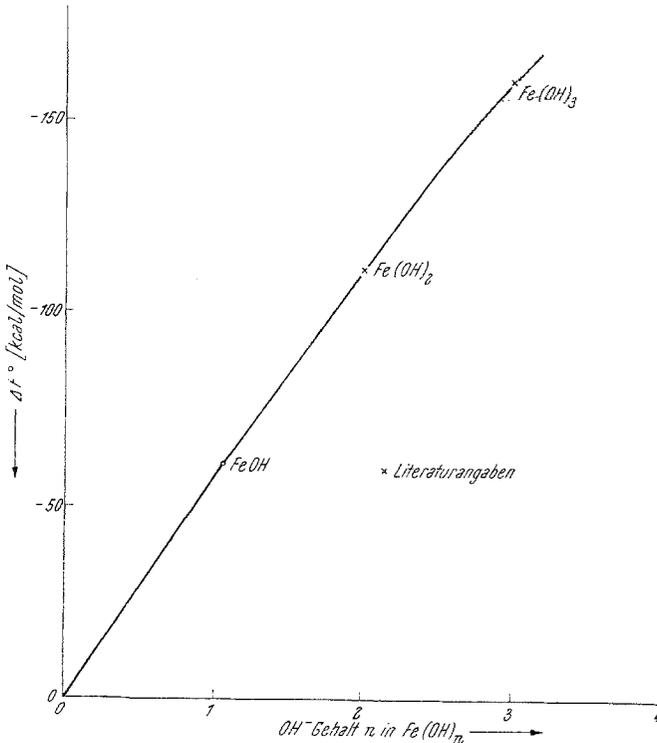


Abb. 2. Bildungsaffinität und -wärme der Eisenhydroxyde in Abhängigkeit vom OH-Gehalt

In Abb. 2 erkennt man, daß für die Eisenhydroxyde keine Linearität erfüllt ist. Die Bildungswärme und -affinität der Eisenhydroxyde berechnet man nach den Gleichungen:

$$\Delta H^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_n} \simeq -72,5 \cdot (n \cdot \text{OH})^{0,900} \quad (5)$$

$$\Delta F^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_n} \simeq -61 \cdot (n \cdot \text{OH})^{0,917} \quad (6)$$

Daraus folgen für die Bildungswärme und -affinität von FeOH folgende Werte:

$$\Delta H^\circ_{\text{FeOH}} \simeq -72,5 \text{ kcal/Mol} \quad (7)$$

$$\Delta F^\circ_{\text{FeOH}} \simeq -61,0 \text{ kcal/Mol} \quad (8)$$

Die hier in Abb. 1 und 2 für die Bildungsaffinität und -wärme beobachtete Proportionalität zum O- bzw. OH-Gehalt läßt sich nun für

die graphische Darstellung in Abb. 3 anwenden. Für die Bildungsaffinität und -wärme der Eisenoxyde und -hydroxyde findet man chemisch-thermodynamische Daten nach den Gleichungen:

$$\Delta F^\circ_{\text{FeO}_n} \simeq 0,909 \Delta H^\circ_{\text{FeO}_n} \quad (9)$$

$$\Delta F^\circ_{\text{Fe(OH)}_n} \simeq 0,833 \Delta H^\circ_{\text{Fe(OH)}_n} \quad (10)$$

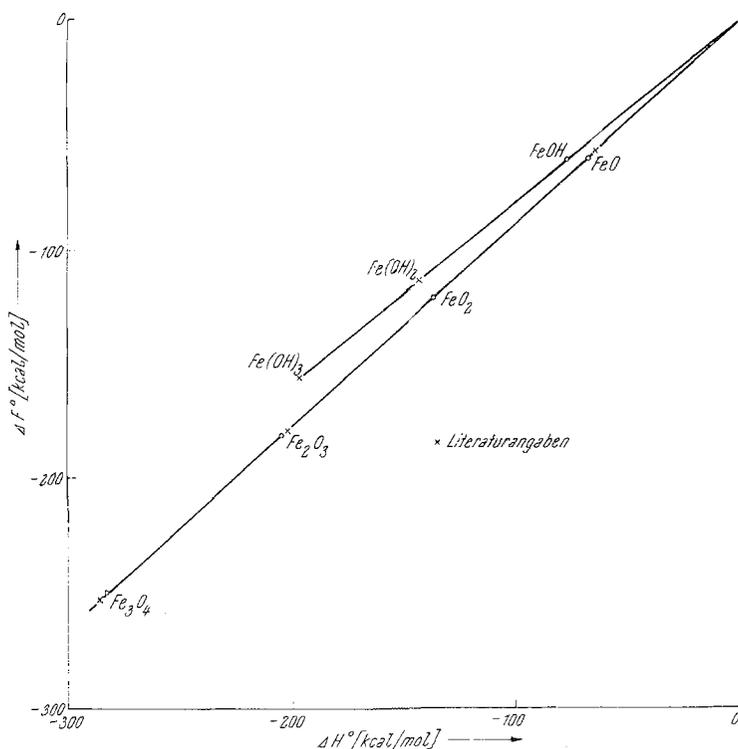
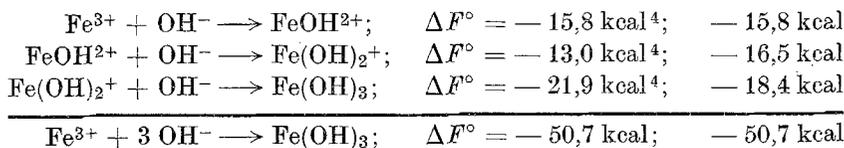


Abb. 3. ΔF° - ΔH° -Diagramm für Eisenoxyde und -hydroxyde

3. Ferro- und Ferri-hydroxo-Ionen

Der Übergang von Fe^{3+} mit OH^- -Ionen zum Fe(OH)_3 verläuft über die Hydroxokomplexe des Eisens: FeOH^{2+} und Fe(OH)_2^+ nach:



In diesem Fall gibt die Addition der beiden Spalten die Bildungsaffinität:

$$\Delta F^\circ_{\text{add}} = -50,7 \text{ kcal.} \quad (11)$$

Neu berechnete Werte der Bildungsaffinitäten (letzte Spalte) zeigen nicht so große Abweichungen von einem Mittelwert, wie aus den Angaben von *W. M. Latimer*⁴ hervorgeht.

Aus Abb. 4 erkennt man, daß die Bildungsaffinität $\Delta F^\circ_{\text{Fe(OH)}_2^+} = -110$ kcal/Mol etwa um 4 kcal kleiner ist als nach den Literatur-

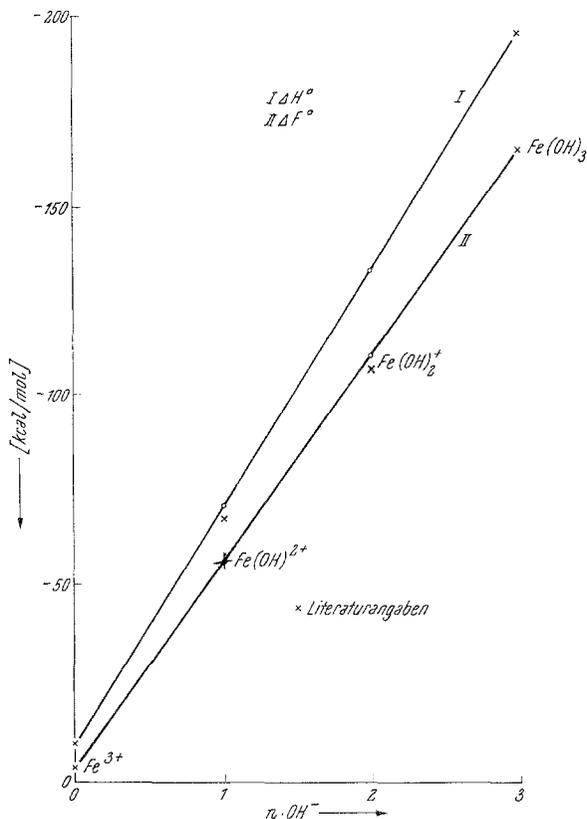
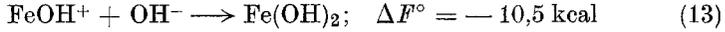


Abb. 4. Bildungsaffinität und -wärme für das dreiwertige Eisen in Abhängigkeit von der Zahl der OH^- -Ionen

angaben. Da die entsprechende Linearität auch hier zu erwarten ist, kann die Bildungswärme zu $-136,0$ kcal/Mol geschätzt werden.

Unter der mit dem eben Gesagten gleichbedeutenden Voraussetzung betrachten wir nun die stufenweise Bindung von Hydroxyl-Ionen auf Ferro-Ion (Abb. 5)*.

Setzt man den Wert für die Bildungsaffinität des Fe(OH)_2 additiv aus den Bildungsaffinitäten der Reaktionen (12) und (13) zusammen, so erhält man $\Delta F^\circ_{\text{add}} = -20,1$ kcal.



Auf Grund der Abb. 4 und 5 läßt sich wieder ein ΔF° — ΔH° -Diagramm (Abb. 6) für die Hydroxoionen des Eisens aufstellen. Dabei gilt

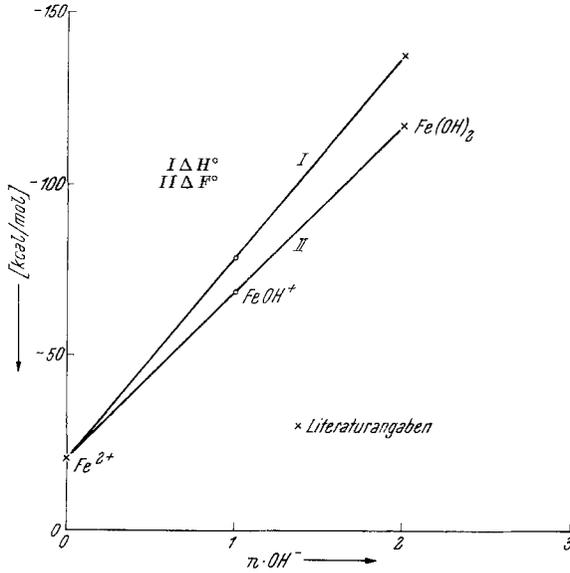


Abb. 5. Bildungswärme und -affinität von Hydroxokomplexen des zweiwertigen Eisens in Abhängigkeit von der Zahl der OH^- -Ionen

die Beziehung für die Berechnung thermodynamischer Daten der Hydroxokomplexe des zweiwertigen

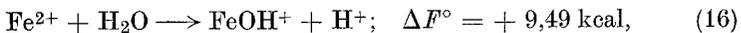
$$\Delta F^\circ \simeq 0,88 \Delta H^\circ + 8,5 \quad (14)$$

und des dreiwertigen Eisens

$$\Delta F^\circ \simeq 0,83 \Delta H^\circ - 3,0. \quad (15)$$

4. Auswertung der Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse von Ferro- und Ferri-Ionen und Hydroxokomplexen

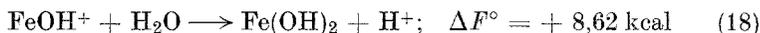
Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion des zweiwertigen Eisenions mit Wasser:



in der die konstante Konzentration des Wassers inbegriffen ist, bezeichnet man als Konstante der Hydrolyse:

$$K_{\text{hyd}} = 1,11 \cdot 10^{-7}. \quad (17)$$

Die Hydrolysekonstante für die Reaktion



wird mit $4,79 \cdot 10^{-7}$ berechnet.

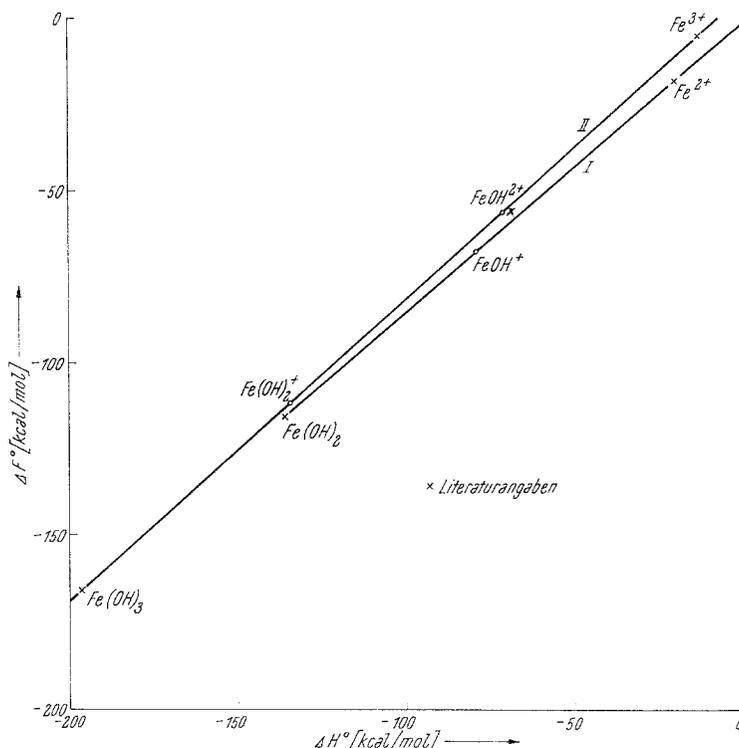


Abb. 6. ΔF° — ΔH° -Diagramm für Hydroxokomplexe des zweiwertigen und dreiwertigen Eisens

In Tab. 2 sind die Hydrolysekonstanten des 3wertigen Eisen-Ions zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Werte der Hydrolysekonstante für das 3wertige Eisenion

| Chemische Reaktion | Hydrolysekonstante | Hydrolysekonstante, ber. aus den Bildungsaffinitäten ^{4,9} |
|---|----------------------|---|
| 1. $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ | $3,74 \cdot 10^{-3}$ | $3,74 \cdot 10^{-3}$ |
| 2. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$ | $1,14 \cdot 10^{-2}$ | $3,4 \cdot 10^{-5}$ |
| 3. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$ | $3,07 \cdot 10^{-1}$ | $1,13 \cdot 10^2$ |

Hierbei ist hervorzuheben, daß nur für die Reaktion 1 (Tab. 2) die Hydrolysekonstante ihre Bestätigung in der Literatur findet⁹. Die

⁹ E. Rabinovitch und H. Stockmeyer, J. Amer. chem. Soc. **64**, 335 (1942).

Hydrolysekonstante der zweiten und der dritten Reaktion weicht um 1—3 Zehntelprozent ab. Für wenig wahrscheinlich halten wir die in der zweiten Spalte befindlichen Werte der Hydrolysekonstante der Reaktionen 2 und 3, u. zw. aus dem einfachen Grunde, weil keine Proportionalität zwischen den Konstanten besteht.

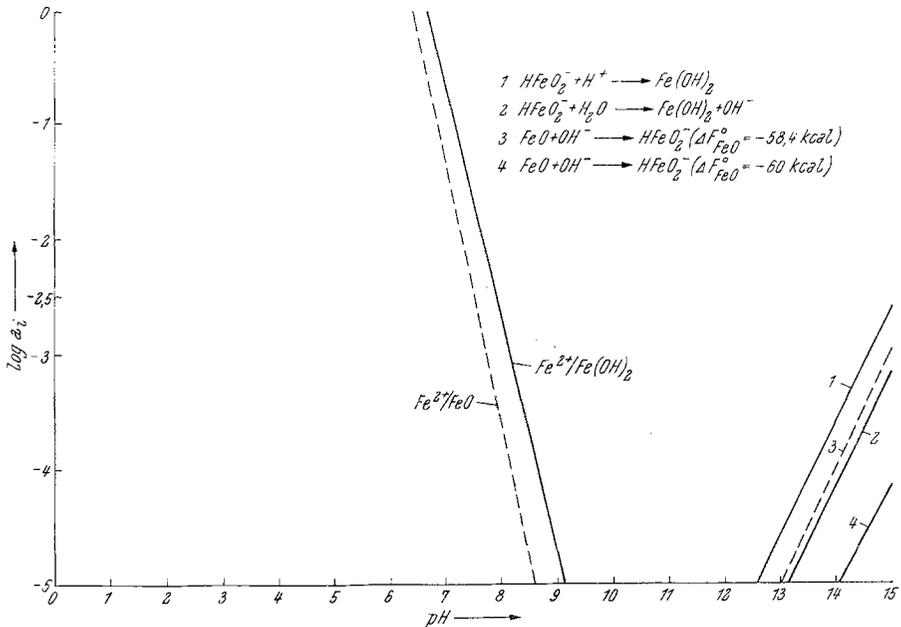


Abb. 7. Veränderung der Aktivität von Fe^{2+} und FeO_2H^- im heterogenen Gleichgewicht mit FeO und Fe(OH)_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die gestrichelte Gerade bezieht sich auf $\Delta F_{\text{FeO}}^\circ = -58,4 \text{ kcal/Mol}$

5. Gleichgewichtsaktivitäten von Fe^{2+} , Fe^{3+} und HFeO_2^- mit FeO und Fe(OH)_2

Abb. 7 zeigt heterogene Gleichgewichte der Ferro-Ionen und FeO_2H^- -Komplexe mit FeO und Fe(OH)_2 .

Das Gleichgewicht $\text{Fe}^{2+}/\text{FeO}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(OH)}_2$ ist vom pH-Wert abhängig. Viel größere Unterschiede findet man bei der Betrachtung der Gleichgewichte $\text{FeO}_2\text{H}^-/\text{FeO}$ und $\text{FeO}_2\text{H}^-/\text{Fe(OH)}_2$, was dadurch erklärt werden kann, daß das wasserreichere Hydroxyd Fe(OH)_2 freiwillig Wasser abgeben kann. Daraus geht deutlich hervor, daß die Stabilität von FeO bei demselben pH-Wert höher ist als die des Fe(OH)_2 . Das gilt nur dann, wenn man mit der Bildungsaffinität $\Delta F_{\text{FeO}}^\circ = -60 \text{ kcal/Mol}$ rechnet. Eine höhere Stabilität von FeO gegenüber der von Fe(OH)_2 findet man in alkalischen wäßrigen Lösungen.

Eine wesentliche Erweiterung der von *M. Pourbaix*¹⁰ betrachteten Beziehung zwischen den Aktivitäten von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{FeO}$ und der Hydroxokomplexe des Eisens in Abhängigkeit vom pH bildet die

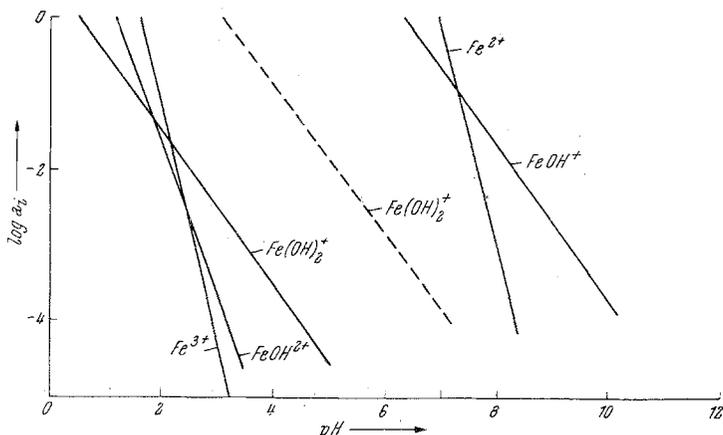


Abb. 8. Beziehung der Aktivitäten der zweiwertigen und dreiwertigen Eisenionen und Hydroxoionen in Abhängigkeit vom pH. Die gestrichelte Gerade bezieht sich auf $\Delta F^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 106,5 \text{ kcal/Mol}^4$

graphische Darstellung in Abb. 8. Aus dieser Abbildung lassen sich folgende Schlußfolgerungen entnehmen:

| pH | Aktivität | |
|----|---|------|
| 2 | $\text{Fe}^{3+} > \text{FeOH}^{2+} \simeq \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ | |
| 3 | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ > \text{FeOH}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ | (19) |
| 4 | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ > \text{FeOH}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ | |

Bei pH 7,3 ist die Aktivität von Fe^{2+} -Ionen größer als bei $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Für pH 7,3 besteht das Gleichgewicht:

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{FeOH}^+} \simeq 10^{-1}. \quad (20)$$

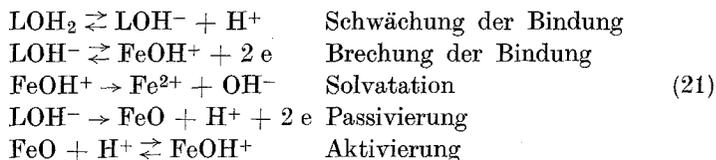
Im alkalischen Gebiet ist die Konzentration des Hydroxokomplexes FeOH^+ stets größer als die der Fe^{2+} -Ionen.

6. Der Mechanismus der anodischen Auflösung des Eisens

a) Es gibt in der Literatur zahlreiche zusammenfassende oder Teildarstellungen der anodischen Auflösung des Eisens. Wir berichten im folgenden über Untersuchungen an einigen bisher nicht weiter verfolgten Punkten, die dazu geeignet sein könnten, den Mechanismus der Auflösung des Eisens, der kinetisch formuliert ist, mit chemisch-thermo-

¹⁰ *M. Pourbaix*, Leçons sur la Corrosion électrochimique, III Cecor (1956).

dynamischen Daten abzurunden. *K. A. Christiansen* und Mitarbeiter¹¹ stellten die anodische Auflösung des Eisens bei niedrigeren pH-Werten in 5 Teilvorgängen nach folgendem anschaulichen Schema dar:



Hierbei ist LOH_2 ein auf der Oberfläche des Eisens befindliches Eisenatom mit chemisorbierten Wasser-Molekülen und LOH^- ein Eisenatom mit chemisorbiertem Hydroxyl-Ion. Weiterhin ist stets an die Möglichkeit zu denken, daß nicht nur eine, sondern mehrere die Eisenoberfläche verändernde Nebenreaktionen, die sich wechselseitig beeinflussen, nebeneinander ablaufen.

Tabelle 3. Chemisch-thermodynamische Daten für die anodische Auflösung des Eisens

| Reaktion | Bildungsaffinität ΔF° (in kcal) | Gleichgewichts- Bezugsspannung E° (in V) |
|---|---|---|
| 1. $\text{FeH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^- + \text{H}^+$ | + 23,8 | |
| 2. $\text{FeOH}^- \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + 2 e$ | — 34,6 | — 0,75 |
| 3. $\text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$ | + 9,6 | |
| 4. $\text{FeOH}^- \rightarrow \text{FeO} + \text{H}^+ + 2 e$ | — 25,5 | — 0,55 |
| 5. $\text{FeO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}^+$ | — 9,1 | |

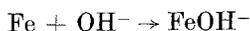
Den ersten Teilschritt können wir nur grob abschätzen. Die im Abschnitt 3 behandelte Bindung von OH^- -Ion an 2wertige und 3wertige Eisenionen gestattet die Schätzung der Bindungsenergie des OH^- -Ions an metallisches Eisen.

Die Differenz zwischen der Dissoziation des reinen und des chemisorbierten Wassers (auf metallischem Eisen) beträgt etwa + 4,0 kcal. Nach unseren Voraussetzungen soll diese die Bindungsenergie des Wassers mit metallischem Eisen sein.

Der erste Teilvorgang zur thermodynamischen Formulierung der anodischen Auflösung des Eisens setzt die Kenntnis der Bildungsaffinität von FeOH^- voraus. Der Wert der Bildungsaffinität von FeOH^- wurde durch

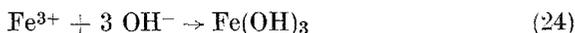


und



¹¹ *K. A. Christiansen, H. Hoeg, Kirsten Michelsen, G. Bech Nilsen und H. Nord, Acta Chem. Scand.* **15**, 300 (1961).

zu $-32,0$ kcal berechnet. Um diesen Wert der Bildungsaffinität bestätigen zu können, wurde nun die Bildung von OH^- -Ionen auf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in Betracht gezogen



Dabei ergibt sich, daß die Bindungsenergie an 3wertiges Eisenion etwa $-16,9$ kcal je Hydroxyl-Ion ausmacht. Die Bindungsenergie von

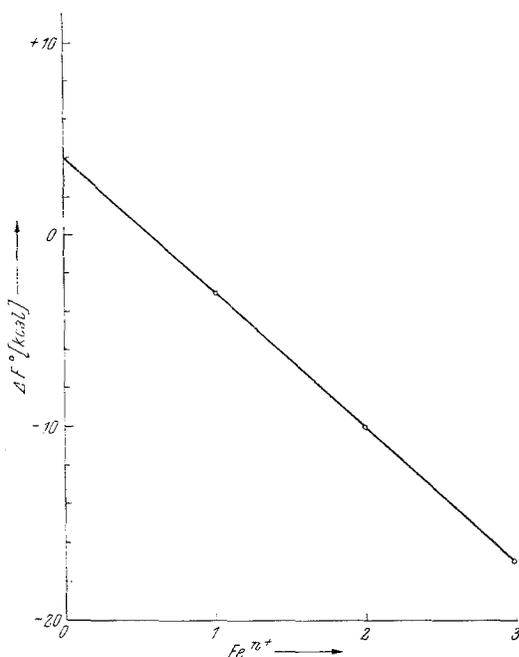


Abb. 9. Bindungsenergie des OH^- -Ions an zweiwertige und dreiwertige Eisenionen

Hydroxylionen an Ferro-Ion beträgt etwa $10,0$ kcal. Extrapoliert man die für die Bildungsaffinitäten gefundenen Werte linear, so erhält man $+4,0$ kcal (Abb. 9).

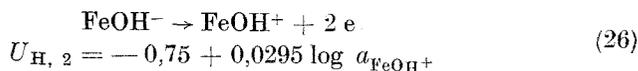
Daraus folgt:

$$\Delta F^\circ_{\text{FeOH}^-} = -33,6 \text{ kcal} \quad (25)$$

Mithin kann man den Mittelwert $\Delta F^\circ_{\text{FeOH}^-} \simeq 33,0$ kcal/Mol als gesichert ansehen.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichts- U_{H} -Werte der Elektrodenreaktionen nach dem vorgeschlagenen Mechanismus von der Aktivität a_i der potentialbestimmenden Ionen i läßt sich in einem U_{H}/a_i -Diagramm graphisch darstellen (Abb. 10).

Elektrodenreaktion 2:



Elektrodenreaktion 4:

$$U_{H, 4} = -0,55 - 0,0295 \text{ pH} \quad (27)$$

Es besteht also eine positive Affinität für die Bildung FeOH^+ und FeO .

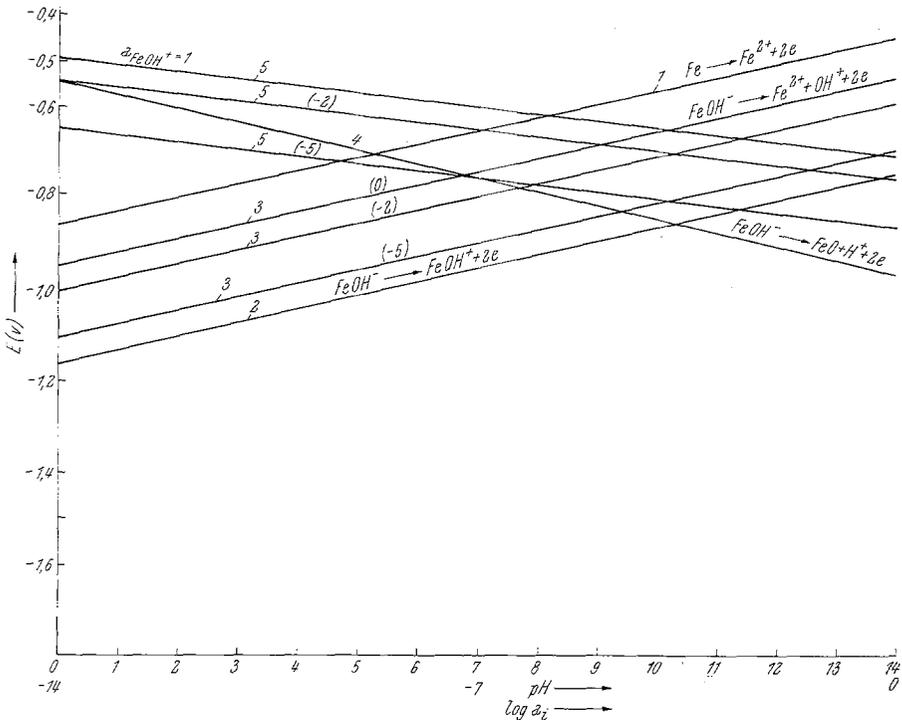


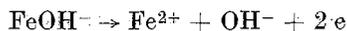
Abb. 10. U_H/a_i -Diagramm für einige Elektrodenreaktionen im System $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$

Die jeweils zusammengehörigen Elektrodenreaktionen sind über



miteinander verbunden. Im Schnittpunkt der beiden Kennlinien besteht das Gleichgewicht für $\text{pH } 10,4$.

Für die Elektrodenreaktion 3, die durch Bildung von Fe^{2+} -Ion gekennzeichnet ist:

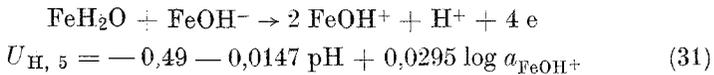


$$U_{H, 3} = -0,54 + 0,0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}} + 0,0295 \log a_{\text{OH}^-} \quad (29)$$

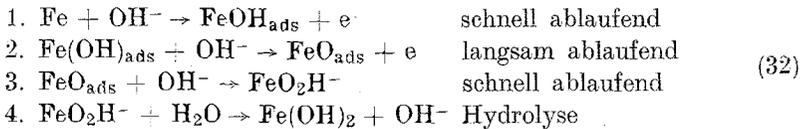
sind die Kennlinien für verschiedene Aktivitäten von Fe^{2+} -Ionen eingetragen. Diese besitzen größere Überspannungen als die Elektrodenreaktion 1 der anodischen Auflösung des Eisens:



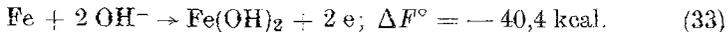
Die Bruttoreaktion aller Teilschritte der anodischen Auflösung des Eisens ist:



b) Zur chemisch-thermodynamischen Betrachtung der anodischen Auflösung des Eisens in alkalischer Lösung möge der von *B. Kabanov*, *R. Burstein* und *A. Frumkin*¹² vorgeschlagene Mechanismus dienen:



Die Bruttoreaktion dieser Teilschritte ist:



In diesem Schema stellt die Berechnung der thermodynamischen Daten keine Schwierigkeit dar, da die Bildungsaffinitäten schon vorher berechnet wurden. In Tab. 4 sind entsprechende Daten für diesen Mechanismus eingetragen. Die in Klammern gegebenen Werte beziehen sich auf die Bildungsaffinität $\Delta F^\circ_{\text{FeO}} = 58,4 \text{ kcal}$.

Tabelle 4. Einige chemisch-thermodynamische Daten für die anodische Auflösung des Eisens

| Reaktion | Bildungsaffinität ΔF° (in kcal) | Grund- Bezugsspannung E° (V) | Gleichgewichtskonstante K |
|--|--|--|--|
| $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeOH}_{\text{ads}} + e$ | -24,9 | -1,01 | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeO}_{\text{ads}} + e$ | -16,6 (-17,7) | -0,72 (0,76) | |
| $\text{FeO}_{\text{ads}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeO}_2\text{H}^-$ | +6,97 (+5,5) | | $7,76 \cdot 10^{-6}$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$) |
| $\text{FeO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ | -5,44 | | $8,9 \cdot 10^3$ |

Die aus Teilvorgängen berechnete Bildungsaffinität $\Delta F^\circ = -39,97 \text{ kcal}$ befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Bildungsaffinität der Bruttoreaktion (33). Damit ist eine weitere Stütze der gefundenen, bisher unbekanntenen, Bildungsaffinitäten des Eisens gegeben.

7. Schlußbemerkung

Durch die vorhergehenden Schilderungen, die im Einklang mit bekannten thermodynamischen Überlegungen stehen, konnte eine einfache Näherungsmethode zur Auswertung der unbekanntenen thermodynamischen Daten entwickelt werden. An Hand der weitgehend unbekanntenen thermo-

¹² *B. Kabanov, R. Burstein und A. Frumkin, Electrode Processes, Discussions of the Faraday Society, Nr. 1, 259 (1947).*

dynamischen Daten der Hydroxokomplexe des Eisens lassen sich vorgeschlagene Mechanismen der anodischen Auflösung des Eisens überprüfen. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich am besten durch die in Tab. 5 zusammengefaßten thermodynamischen Daten überblicken.

Tabelle 5. Einige graphisch gefundene und berechnete chemisch-thermodynamische Daten für Eisen

| Stoff | Bildungswärme ΔH° (in kcal) | Bildungsaffinität ΔF° (in kcal) |
|-----------------------------|---|---|
| $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ | — 72,5 | — 56,0 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ | — 136,0 | — 110,0 |
| FeOH^+ | — 67,5 | — 77,5 |
| FeO_2 | — 129,0 | — 132,0 |
| FeOH | — 61 | — 72,5 |
| FeOH^- | — | — 33,0 |

Die in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen werden noch mit andersartigen chemisch-thermodynamischen Daten bestätigt. Weitere Untersuchungen werden zeigen, inwieweit die an Hydroxokomplexen des Eisens erhaltenen Ergebnisse sich auf andere Komplexe des Eisens anwenden lassen.