

Thermodynamische Deutung der Passivität des Eisens in saurer Lösung

Von

T. Marković

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

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 13. November 1964)

Die Aufstellung einer Kurve, welche die Beziehung zwischen der anodischen elektrochemischen Affinität (A) und der Überspannung (ΔU) für das System Fe/saure Lösung (pH 0—4) zeigt, läßt die Begrenzung der Bereiche, in denen sich das Eisen *aktiv*, *unvollständig passiv* und *passiv* verhält, und die Formulierung der einschlägigen thermodynamischen Definitionen zu. Aus den anodischen und kathodischen thermodynamischen $A/\Delta U$ -Kurven kann man die Lage des *Flade*-Potentials und seine pH-Abhängigkeit entnehmen.

1. Einleitung

Verwendet man speziell das elektrochemische Affinität-(A)—Überspannungs-(ΔU)-Diagramm für die Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems Fe/Lösung, so erhält man den Ausgangspunkt für das Studium der charakteristischen Eigenschaften des *aktiven* und *passiven* Verhaltens des Eisens. Als besonders günstig soll dabei gelten, daß sich die Lage des *Flade*-Potentials ΔU_F aus der anodischen und kathodischen thermodynamischen Kurve entnehmen läßt. Trägt man die Affinitäts-(A)-Werte der verschiedenen im System Fe/wäßrige Lösung möglichen Elektrodenreaktionen in Abhängigkeit vom Überspannungs-(ΔU)-Wert auf, die sich auf die Bildung oder das Verschwinden einer oxidischen bzw. hydroxidischen Deckschicht beziehen, so liefert ein $+A/\Delta U$ -Diagramm den Aufbau der Deckschicht-Elektroden durch Oxydation¹ und ein $-A/\Delta U$ -Diagramm ihr Verschwinden durch Reduktion.

¹ T. Marković, Werkstoffe u. Korr. **15**, 543 (1964).

Im folgenden soll auch das System Fe/saure Lösung durch $A/\Delta U$ -Diagramm untersucht werden.

2. Elektrodenreaktionen am System Fe/Lösung

Die Zusammenstellung der wichtigsten Elektrodenreaktionen² am System Fe/wäßriger Elektrolyt im pH-Bereich 0—4 bei vorgegebener Aktivität der potentialbestimmenden Ionen ($a_1 = 10^{-5}$) lassen sich aus Tab. 1,

Tabelle 1. Elektrodenreaktionen am System Fe/wäßrige Lösung die teilanodisch und teilkathodisch im pH-Bereich 0—4 ablaufen ($a_1 = 10^{-5}$)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Spannung ΔU , Volt	Affinität A , kcal
1.	$2 \text{ FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 1} = + 0,061 - 0,0591 \text{ pH}$	0	— 0,061	— 2,81
		1	— 0,003	— 0,14
		2	+ 0,056	+ 2,58
		4	+ 0,174	+ 8,02
2.	$2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 2} = + 0,221 - 0,0591 \text{ pH}$	0	— 0,221	— 10,19
		1	— 0,162	— 7,47
		2	— 0,103	— 4,75
		4	+ 0,015	+ 0,69
3.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{ Fe}^{3+} + 4 \text{ H}_2\text{O} + e$ $U_{\text{H}, 3} = + 0,349 + 0,473 \text{ pH} + 0,1773$ $\log a_{\text{Fe}^{3+}}$	0	+ 0,538	+ 12,31
		1	+ 0,065	+ 1,50
		2	— 0,408	— 9,41
		4	— 1,354	— 31,33
4.	$3 \text{ Fe}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 4} = + 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0885$ $\log a_{\text{Fe}^{2+}}$	0	— 1,423	— 65,63
		1	— 1,187	— 54,74
		2	— 0,950	— 43,81
		4	— 0,477	— 22,00
5.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5 \text{ H}^+ \rightarrow 3 \text{ FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + e$ $U_{\text{H}, 5} = + 0,750 + 0,2955 \text{ pH} + 0,1773$ $\log a_{\text{FeOH}^{2+}}$	0	+ 0,107	+ 2,47
		1	— 0,189	— 4,35
		2	— 0,484	— 11,16
		4	— 1,075	— 24,79

2 und 3 entnehmen. Wegen der besseren Übersicht sind in Tab. 1 Elektrodenreaktionen, die *teilanodisch* bzw. *teilkathodisch*, in Tab. 2 Reaktionen die *gesamtanodisch* und in Tab. 3 Reaktionen die *gesamtkathodisch* ablaufen, wiedergegeben.

Die elektrochemische Affinität der anodischen (A_a) und kathodischen Elektrodenreaktion (A_k) läßt sich aus der anodischen und kathodischen Überspannung ΔU_a und ΔU_k nach

$$A_a = 23,060 n \Delta U_a$$

$$A_k = 23,060 n \Delta U_k$$

² K. Nagel, Z. Elektrochem. **55**, 144 (1951); Passivierende Filme und Deckschichten, S. 92 (1956); M. Pourbaix, Thèse, Delft 1945.

Tabelle 2. Am System Fe/wäßriger Elektrolyt im pH-Bereich 0—4 freiwillig ablaufende anodische Elektrodenreaktionen ($a_i = 10^{-5}$)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Spannung ΔU , Volt	Affinität A , kcal
6.	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$ $U_{\text{H}, 6} = -0,44 + 0,0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$	—	+ 0,588	+ 27,12
7.	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 e$ $U_{\text{H}, 7} = -0,037 + 0,0196 \log a_{\text{Fe}^{3+}}$	—	+ 0,135	+ 9,38
8.	$\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e$ $U_{\text{H}, 8} = -0,051 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,051 + 0,110 + 0,169 + 0,287	+ 3,53 + 7,61 + 11,69 + 19,85
9.	$\text{Fe} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e$ $U_{\text{H}, 9} = -0,011 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,011 + 0,071 + 0,129 + 0,247	+ 0,076 + 4,91 + 8,92 + 17,09
10.	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 10} = -0,047 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,047 + 0,106 + 0,165 + 0,283	+ 2,17 + 4,89 + 7,61 + 13,05
11.	$2 \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 11} = -0,059 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,059 + 0,118 + 0,177 + 0,295	+ 2,75 + 5,44 + 8,16 + 13,61
12.	$2 \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 12} = +0,062 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	— 0,062 — 0,003 + 0,056 + 0,174	— 2,86 — 0,14 + 2,58 + 8,02
13.	$2 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 13} = -0,057 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,057 + 0,116 + 0,175 + 0,293	+ 2,63 + 5,35 + 8,07 + 13,51
14.	$3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 e$ $U_{\text{H}, 14} = -0,085 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,085 + 0,144 + 0,203 + 0,321	+ 15,68 + 26,56 + 37,45 + 59,21
15.	$3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 15} = -0,197 - 0,0591 \text{ pH}$	0 1 2 4	+ 0,197 + 0,256 + 0,315 + 0,433	+ 9,09 + 11,81 + 14,53 + 19,97
16.	$\text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ + 3 e$ $U_{\text{H}, 16} = 0,049 - 0,0394 \text{ pH} + 0,0197 \log a_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+}$	0 1 2 4	+ 0,050 + 0,089 + 0,128 + 0,208	+ 0,35 + 6,16 + 8,85 + 14,39

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Spannung ΔU , Volt	Affinität A , kcal
17.	$\text{Fe}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e$			
	$U_{\text{H}, 17} = -0,034 + 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^+}}$		+ 0,330	+ 7,61
	$U_{\text{H}, 17} = -0,034 - 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^+}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$		+ 0,262	- 6,04
18.	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + 2 e$	0	+ 0,372	+ 17,16
		1	+ 0,401	+ 18,49
	$U_{\text{H}, 18} = -0,224 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0295 \log a_{\text{FeOH}^+}$	2	+ 0,431	+ 19,88
		4	+ 0,490	+ 22,60
19.	$\text{FeOH}^- \rightarrow \text{FeO} + \text{H}^+ + 2 e$	0	+ 0,402	+ 18,54
		1	+ 0,432	+ 19,92
	$U_{\text{H}, 19} = -0,55 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{FeOH}^-}$	2	+ 0,461	+ 21,26
		4	+ 0,521	+ 24,03

berechnen, wobei n die Zahl der umgesetzten *Faraday*-Einheiten bedeutet. Hierbei gilt:

$$\Delta U_{\text{a}} = U_{\text{H}} - U_{\text{H}, \text{a}} > 0$$

$$\Delta U_{\text{k}} = U_{\text{H}} - U_{\text{H}, \text{k}} < 0$$

Es zeigte sich als sehr günstig bei der Betrachtung der Passivität der Metalle, daß die oxidische und hydroxidische Bildung am passiven Metall vom pH-Wert, nicht aber von der Konzentration der Ionen abhängt. Damit ist zugleich eine gewisse Willkür in dem Kurvenverlauf ausgeschlossen.

Viel komplizierter sind die Beziehungen, wenn die Bezugsspannung vom pH-Wert und der Konzentration der Eisenionen abhängig ist. Die Erfahrung zeigt, daß sich solche Elektrodenreaktionen im $+A/+ \Delta U$ -Diagramm im *aktiven* oder *unvollständig passiven* Bereich befinden.

3. Anodische und kathodische thermodynamische Kurven

Die Abhängigkeit der elektrochemischen Affinitäts-(A)-Werte von den Überspannungs-(ΔU)-Werten am System Fe/wäßrige Lösung bei vorgegebenem pH-Wert läßt sich am besten in einem $A/\Delta U$ -Diagramm überblicken. So erhält man bei $\text{pH} = 0$ die *anodische thermodynamische Kurve*, deren Verlauf der stationären U_{H}/I -Kurve am System $\text{Fe}/2n\text{-H}_2\text{SO}_4^9$ ähnelt (Abb. 1).

Im unteren Bereich ist das Eisen *aktiv*. Das Überspannungs-Maximum liegt bei der Oxydation von FeO zu $\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3$ bzw. bei Reduktion von $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ zu Fe^{3+} . Die Halte-Überspannung findet man beim Übergang Fe in $\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Erst *nach* der Bildung $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist das Eisen *passiv*. Mit

Tabelle 3. Zusammenstellung der Elektrodenreaktionen die im pH-Bereich 0—4 gesamt-kathodisch ablaufen ($a_i = 10^{-5}$)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Spannung ΔU , Volt	Affinität A , kcal	
20.	$\text{Fe}^{2+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \leftarrow \frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 e$	0	— 1,143	— 79,07	
		1	— 0,965	— 66,76	
		2	— 0,788	— 54,51	
		4	— 0,433	— 29,95	
			$U_{\text{H}, 20} = 0,847 - 0,1775 \text{ pH} - 0,0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$		
21.	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+ + e$	0	— 1,210	— 27,90	
		1	— 1,151	— 26,54	
		2	— 1,092	— 25,18	
		4	— 0,974	— 22,46	
			$U_{\text{H}, 21} = 0,914 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{FeOH}^{2+}}}$		
22.	$\text{Fe}^{3+} + e \leftarrow \text{Fe}^{2+}$				
			$U_{\text{H}, 22} = 0,771 + 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$	— 0,475	— 9,95
			$U_{\text{H}, 22} = 0,771 - 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$	— 1,067	— 24,61
23.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} \leftarrow 3 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0	— 1,208	— 27,76	
		1	— 1,149	— 26,50	
		2	— 1,090	— 26,13	
		4	— 0,972	— 22,41	
	$U_{\text{H}, 23} = + 1,208 - 0,0591 \text{ pH}$				
24.	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftarrow 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e$	0	— 0,579	— 26,70	
		1	— 0,519	— 23,98	
		2	— 0,461	— 21,26	
		4	— 0,343	— 15,82	
	$U_{\text{H}, 24} = + 0,579 - 0,0591 \text{ pH}$				
25.	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$	0	— 0,274	— 6,32	
		1	— 0,215	— 4,96	
		2	— 0,156	— 3,60	
		4	— 0,038	— 0,88	
	$U_{\text{H}, 25} = + 0,274 - 0,0591 \text{ pH}$				

der größten positiven elektrochemischen Affinität kommt die Bildung von $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ aus metallischem Eisen und Wasser zustande.

In Abb. 1 ist die anodische thermodynamische Kurve dargestellt. Die mit der negativen Überspannung $\Delta U_{\text{H}, F_k} = -0,58 \text{ V}$ ablaufende Elektrodenreaktion 24 bezeichnet den Übergang von $\frac{1}{6} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $\frac{1}{6} \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Die in Abb. 1 eingetragenen Elektrodenreaktionen sind vom pH-Wert abhängig. Eine Ausnahme ist die Elektrodenreaktion 3, die vom pH-Wert und der Konzentration der Fe^{3+} -Ionen abhängig ist. Praktisch ist sie wegen der genügend definierten kleinen Konzentration der Fe^{3+} -Ionen potentialbestimmend. Es besteht also eine positive Überspannung am aktiven Eisen für das Verschwinden der Fe_3O_4 -Schicht.

Die gesamtanodische Polarisation des Eisens bei $\text{pH} = 1$ läßt den *aktiven*, *unvollständig passiven* und *passiven* Bereich unterscheiden. Am

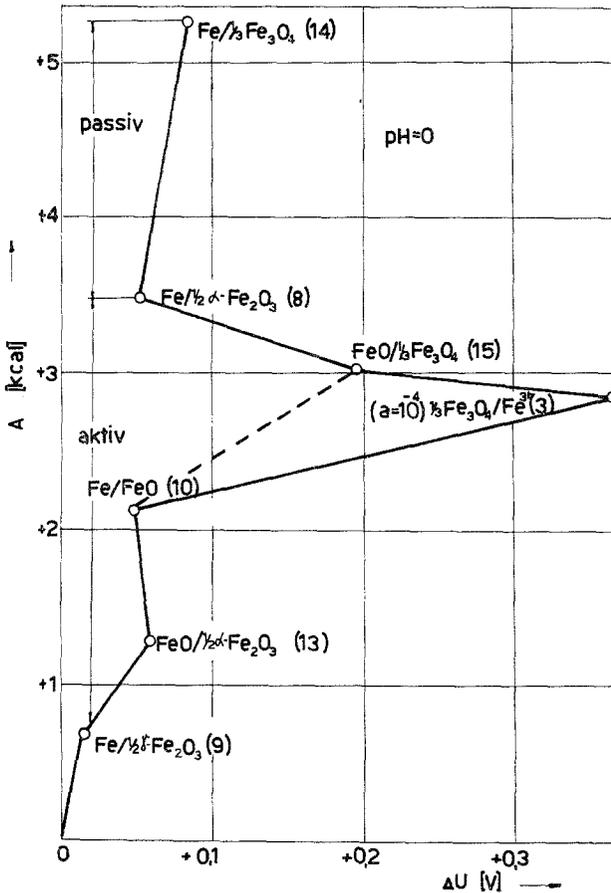
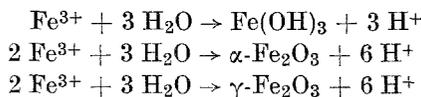


Abb. 1. Anodische thermodynamische Kurve des Eisens bei $\text{pH} = 0$

Übergang vom FeO in $\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4$ liegt das Überspannungs-Maximum (Abb. 2).

Die durch die Oxydation des metallischen Eisens entstandenen Deckschichten FeO und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gehören zum Gebiet der *unvollständigen* Passivität.

Durch die Hydrolyse des 3wertigen Eisens können sich die heterogenen Gleichgewichte



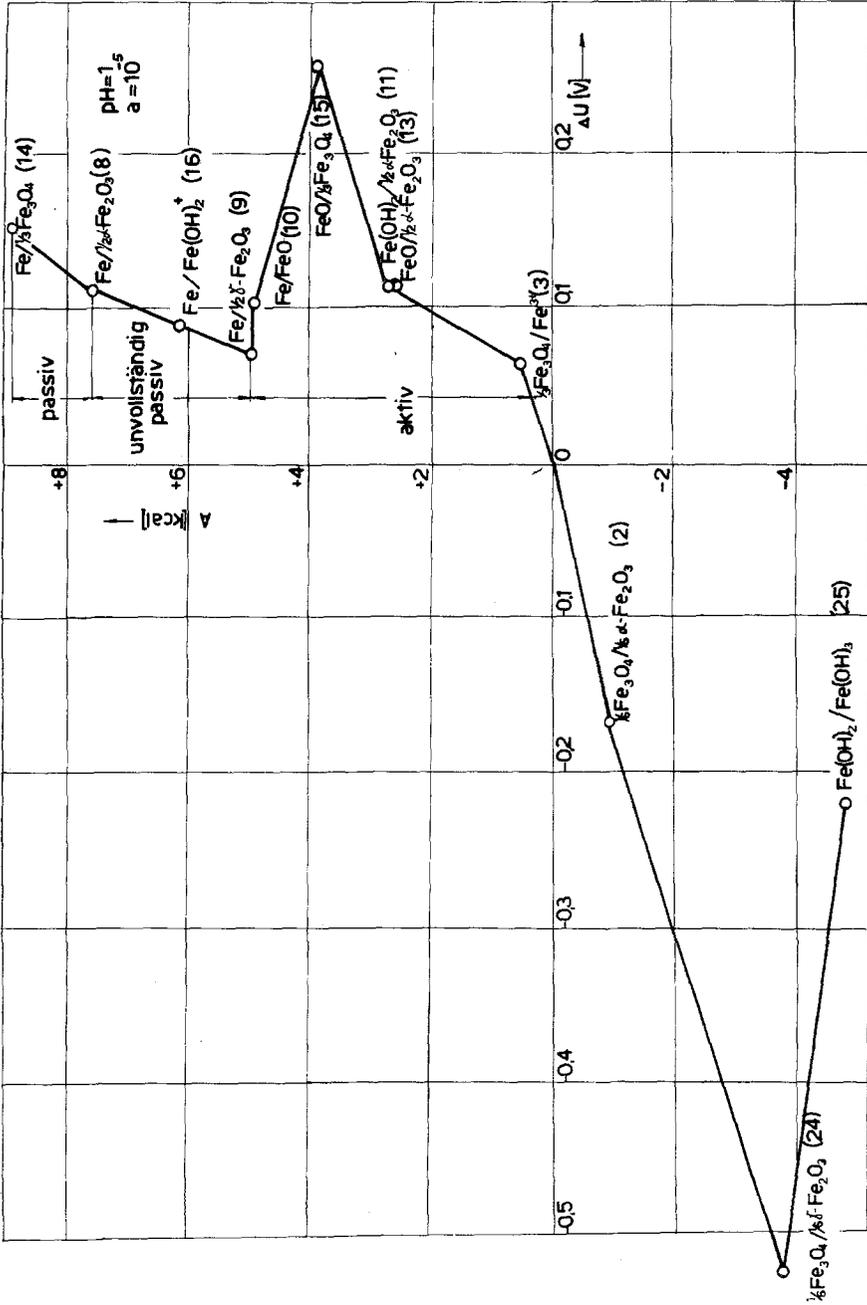


Abb. 2. Anodische und ein Teil der kathodischen thermodynamischen Kurve des Eisens bei $\text{pH} = 1$

einstellen, d. h.

$$\log a_{\text{Fe}^{3+}} = 4,842 - 3 \text{ pH}$$

$$\log a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,723 - 3 \text{ pH}$$

$$\log a_{\text{Fe}^{3+}} = -0,62 - 3 \text{ pH}$$

Aus Abb. 3 läßt sich entnehmen, daß niedrige pH-Werte die Bildung von α - Fe_2O_3 und γ - Fe_2O_3 begünstigen.

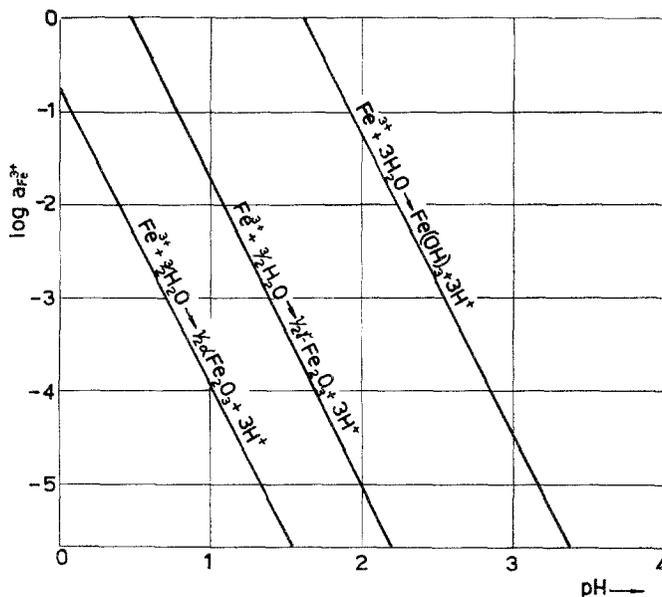
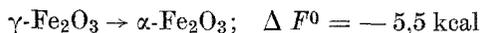


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der heterogenen Gleichgewichte $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Es ist hinreichend bekannt, daß die Passivierung des Eisens durch den Aufbau einer Grundschicht auf metallischem Eisen und einer darüberliegenden, gut deckenden und porenfreien γ - Fe_2O_3 -Schicht³ erfolgt. Die Lösungsmittelaffinität von γ - Fe_2O_3 in saurer Lösung ist geringer als die der Fe_3O_4 -Schicht⁴. Instabiles γ - Fe_2O_3 kann in das stabile α - Fe_2O_3 nach



³ H. Göhr und E. Lange, Naturwissensch. **43**, 12 (1956); E. Lange und H. Weindinger, *ibid.* **45**, 383 (1958); H. Göhr und E. Lange, Z. Elektrochem. Ber. Bunseng. physik. Chem. **61**, 1291 (1957); K. I. Vetter, Z. Elektrochem. Ber. Bunseng. physik. Chem. **62**, 642 (1958).

⁴ H. Göhr und E. Lange, Thermodynam. Elektrochemie S. 352 (1962).

übergehen. Auch durch Elektronenbeugung der abgelösten und nicht abgelösten Deckschichten des Eisens wurde γ - Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 nachgewiesen⁵⁻⁶.

Die in Abb. 4 eingetragenen Affinitäts-(A)-Werte und Überspannungs-(ΔU)-Werte für Fe_3O_4 - und α - Fe_2O_3 -Bildung durch verschiedene stofflich mögliche Elektrodenreaktionen lassen sich so verbinden, daß dadurch Bezirke ihrer anodischen Bildung entstehen. Diese visuelle Darlegung er-

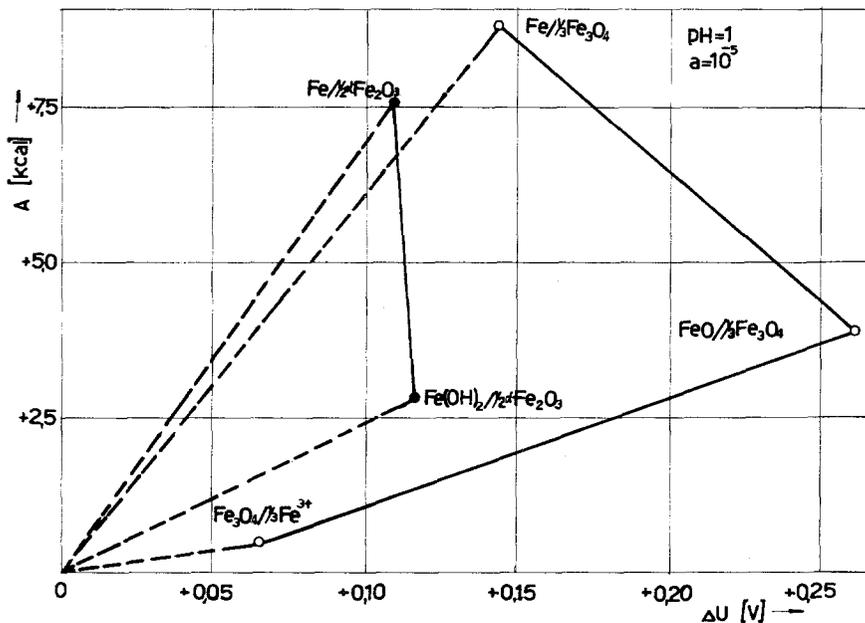


Abb. 4. Visuelle Darlegung der Oxidschichten am passiven Eisen bei $\text{pH} = 1$

möglicht die Annahme, daß bei $\text{pH} 1$ eine Fe_3O_4 -Grundsicht mit der sekundären α - Fe_2O_3 -Schicht entsteht. Es stellt sich zugleich die Frage, ob unbedingt nur eine Doppel-Deckschicht-Elektrode $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha$ - Fe_2O_3 oder eine einfache Deckschicht-Elektrode $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ entstehen kann. Nach dieser graphischen Darlegung besteht die Möglichkeit, daß nur bis zu Überspannungswerten $< +0,11 \text{ V}$ eine Doppel-Deckschicht-Elektrode denkbar ist. Bei höheren Überspannungen wird eine einfache Deckschicht-Elektrode $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ gebildet.

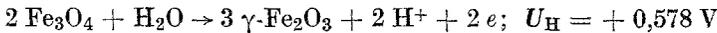
Die Auswertung der Flade-Überspannung ist an Hand der Abb. 2 ohne weiteres möglich. Sie entspricht der aus der graphischen Darstellung

⁵ I. Itaka, S. Miyake und T. Imovi, Nature [London] **139**, 156 (1937).

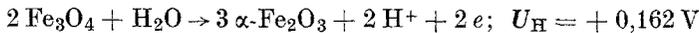
⁶ I. E. O. Mayne und M. I. Pryor, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3229; P. D. Dankow und N. A. Schishakow, Doklady Akad. Nauk SSSR **24**, 553 (1939).

entnommenen oder nach der Elektrodenreaktion 8 berechneten anodischen Überspannung von $\Delta U_p = +0,11$ V. Ganz anders steht die Sache, wenn man den Mechanismus der Bildung oder der Auflösung der Passivschicht am Eisen diskutieren will.

Das Verständnis dieser Ereignisse wird durch die Elektrodenbruttoreaktion am *Flade*-Potential^{3, 4, 7}



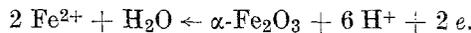
gedeutet, die aber nicht das *Flade*-Potential an der anodischen Kurve erklären kann. Bei pH 1 ist am passiven Eisen die Elektrodenreaktion



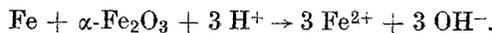
denkbar. Um diese Schwierigkeit überwinden zu können, werden folgende Elektrodenreaktionen beachtet, die für die Bildung und das Verschwinden von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 verantwortlich sind. Es besteht eine positive Überspannung für die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach



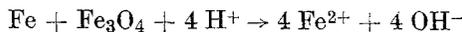
Gleichzeitig kann $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reduziert werden⁹:



So entsteht die Kopplungsreaktion



Aus den anodischen und kathodischen Elektrodenreaktionen, die die Bildung und das Verschwinden der primären Fe_3O_4 -Schicht regeln, wird die Kopplungsreaktion

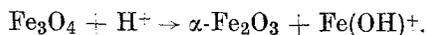


entstehen.

Diese beiden Kopplungsreaktionen ergeben die Bruttoreaktion



bzw.



Die Bildungsaffinität $\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})^+} = -77,5 \text{ kcal}^{10}$ ermöglicht die Auswertung der Grund-Bezugsspannung von $+0,53$ V.

⁷ K. J. Vetter, Z. physik. Chem. [N. F.] **4**, 165 (1955); K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. [N. F.] **4**, 175 (1955).

⁸ H. G. Weindlinger in: Thermodynamische Chemie, S. 351 (1962).

⁹ M. I. Pryor und U. R. Evans, J. chem. Soc. [London] **1949**, 3330; **1950**, 1259.

¹⁰ T. Marković und Z. Pavlović, Mh. Chem. **95**, 74 (1964).

Gleichgewicht zwischen den Hydroxokomplexen des Eisenions besteht für

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

Bei höherer Konzentration als 10^{-1} werden in saurer Lösung mehr FeOH^+ - als Fe^{2+} -Ionen gebildet. Für dieses Gleichgewicht gilt die Beziehung

$$\log a_{\text{FeOH}^+} = -8,9 + \text{pH}.$$

Bei $\text{pH} = 1$ ist die zugehörige Gleichgewichtsaktivität der FeOH^+ -Ionen $a_{\text{FeOH}^+} = 10^{-7,9}$.

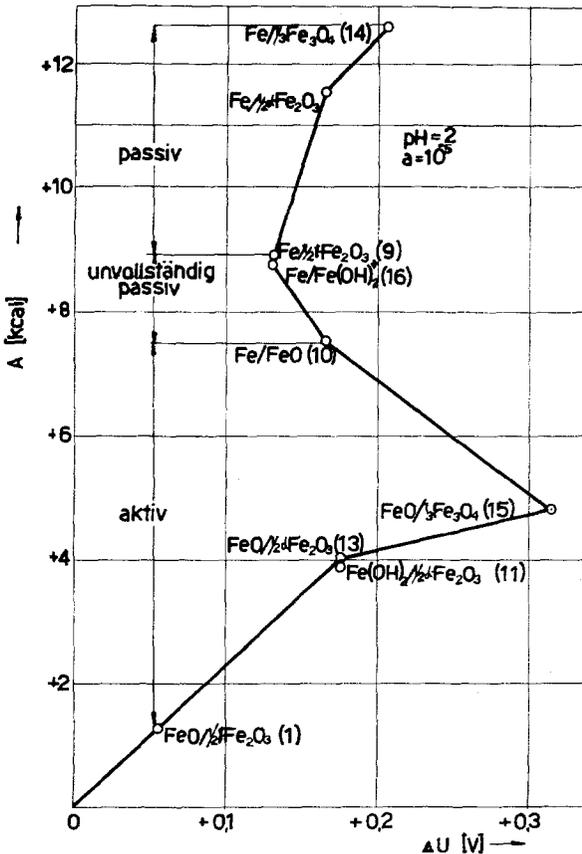


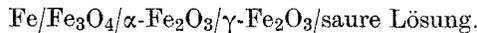
Abb. 5. Anodische thermodynamische Kurve bei $\text{pH} = 2$

Nach den vorstehenden Darlegungen soll also ein vorgegebenes System Fe/saure Lösung in bezug auf das *Flade*-Potential bei *anodischer* (U_{H, F_a}) und *kathodischer* Belastung (U_{H, F_k}) betrachtet werden. Ist $U_{\text{H}, F_a} < 0$, so ist $A_a, F > 0$, d. h. es handelt sich um eine freiwillige anodische

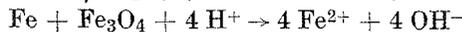
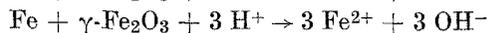
Bildung der Passivschicht beim *Flade*-Potential. Bei $U_{H, F_k} > 0$, ist die zugehörige $A_k, F < 0$. Dabei spielt sich die Reduktion der Passivschicht am Eisen ab. Diese Unterscheidung soll zur Klarheit der Lage des *Flade*-Potentials und der Elektrodenreaktion, die zur Bildung der Passivschicht verantwortlich ist, führen. Hierbei wird noch ein Unterschied zwischen der Passivschicht am *Flade*-Potential und auf dem passiven Eisen gemacht.

Abb. 5 zeigt das Auftreten des Bereiches, in dem das Eisen *unvollständig passiviert* ist. Hierbei gelten die früher gefundenen Beziehungen zwischen der Überspannung und der elektrochemischen Affinität für das unvollständig passive Eisen. Nach der Elektrodenreaktion 10 wird am unvollständig passiven Eisen eine Primärschicht aus FeO entstehen. Durch oszillographisch aufgenommene anodische Belastung des Eisens bei hohen Stromdichten wurde die Bildung einer primären Passivschicht festgestellt¹¹. Diese Schicht hat eigentlich nichts mit der Passivschicht am Eisen in saurer Lösung zu tun¹².

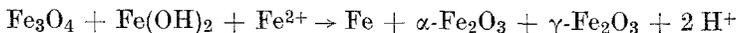
Die auf einer Geraden liegende anodische Bildung von $\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ aus metallischem Eisen und Wasser weist auf die mögliche Bildung einer Deckschicht-Elektrode hin



Aus den Kopplungsreaktionen



läßt sich die Bruttoreaktion



mit der Grund-Bezugsspannung + 0,641 V aufstellen. Sie läuft in dem Sinne ab, daß 2 reduzierbare feste Phasen in α - und γ -Fe₂O₃ übergehen. Das heterogene Gleichgewicht mit 3 festen Phasen läßt sich nach

$$\log a_{\text{Fe}^{2+}} = 21,7 - 2 \text{pH}$$

formulieren.

Nachdem der charakteristische Kurvenverlauf bei der anodischen Belastung des Eisens besprochen worden ist, liegt es nahe, die einschlägigen Definitionen zu formulieren.

Das Eisen ist *aktiv*, wenn die Elektrodenreaktionen mit positiver elektrochemischen Affinität⁴ und mit positiven Überspannungen

$$A_a > 0; \quad \Delta U_a > 0$$

ablaufen.

¹¹ K. Heusler, Z. Elektrochem. **62**, 582 (1958).

¹² T. P. Hoar, Modern Aspects Electrochem. Nr. 2, S. 262 (1959).

Nach dem Überschreiten einer bestimmten Überspannung fällt die anodische $A/\Delta U$ -Kurve auf einen viel kleineren Wert. Hierbei soll aber unterschieden werden, ob das Eisen *unvollständig* oder *vollständig* passiv ist. Es gelten folgende Beziehungen:

$$A_{\text{unvollst. p}} > A_a$$

$$\Delta U_{\text{unvollst. p}} < \Delta U_p$$

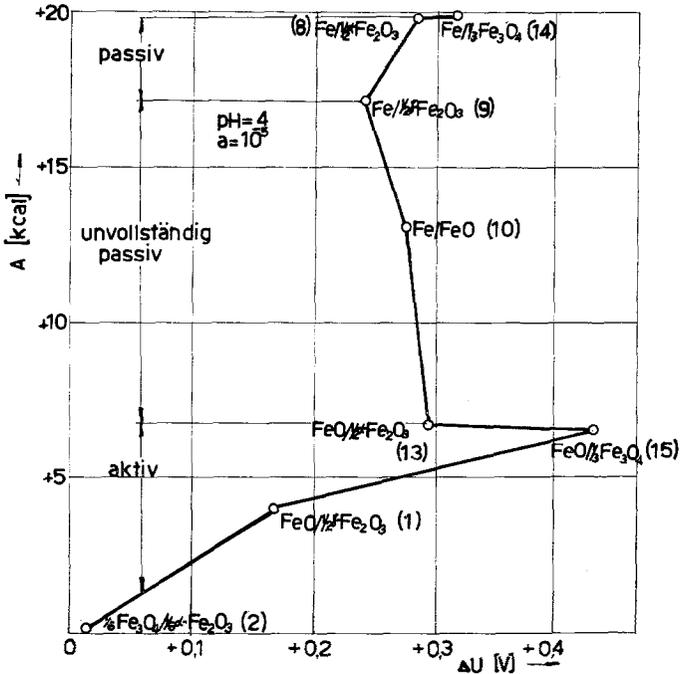


Abb. 6. Anodische thermodynamische Kurve: $\text{pH} = 4$

Das Eisen ist *passiv*, wenn die Elektrodenreaktionen mit wenig unterschiedlichen Überspannungen von zwei benachbarten Elektrodenreaktionen n und m ablaufen:

$$\Delta U_n \simeq \Delta U_m$$

$$A_p > A_{\text{unvollst. p}}$$

Ist $A_n > A_m$, so ist die durch die Elektrodenreaktion n entstandene Schicht die Unterlage für die sekundäre durch die Elektrodenreaktion m gebildete Schicht. Mithin ergibt sich, daß bei anodischer Belastung die Bildung einer Doppel-Deckschicht-Elektrode auftritt.

Analog dem Verhalten des Eisens bei $\text{pH} = 2$ findet man in schwach saurer Lösung (Abb. 6) die Bildung einer Deckschicht, die aus $\text{Fe}/\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4/$

$\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /saurer Lösung besteht. Hierbei gehört auch die FeO-Schicht zum Gebiet der unvollständigen Passivität.

In Abb. 7 zeigt sich die Fe_3O_4 -Schicht als Unterlage für die α - und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schichten. Hierbei sei bemerkt, daß es sich um keine volle Bedeckung der Primär-Schicht Fe_3O_4 durch sekundäre α - und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -

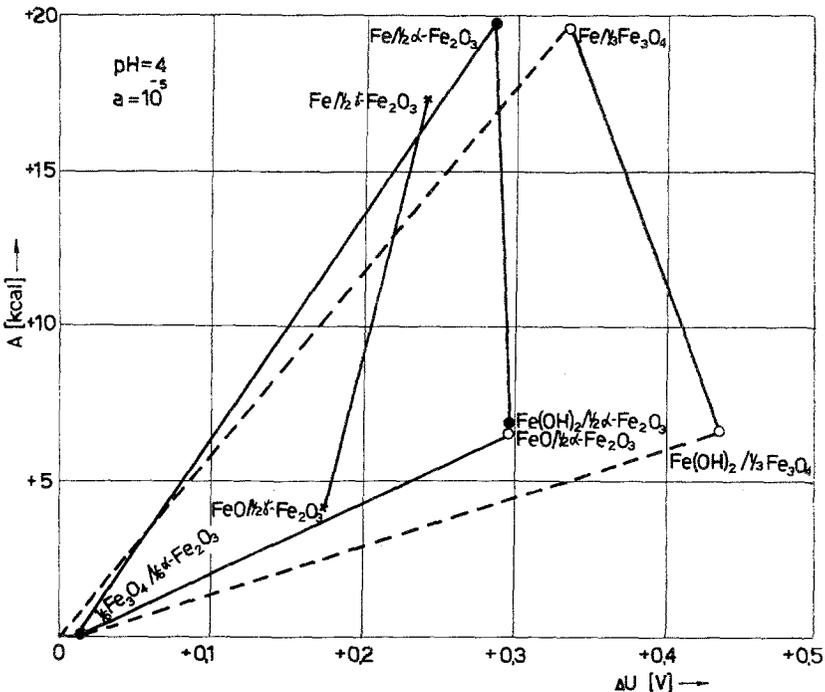
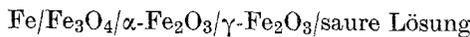


Abb. 7. $A/\Delta U$ -Diagramm: Durch die geradlinige Begrenzung entstandene Dreiecke der Bildung von Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei der anodischen Belastung des Eisens ($\text{pH} = 4$)

Schichten handelt. Eine weitere Folgerung der visuellen Darlegung der Schichtbildung ist der Aufbau einer Mittelschicht von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zwischen der Fe_3O_4 -Grundsicht und einer äußeren der Elektrolyt-Lösung angrenzenden $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht. Die Anwendung dieser Überlegung auf Oxide berechtigt die Annahme, daß am passiven Eisen eine Deckschicht-Elektrode



bestehen kann.

Die vorstehenden Darlegungen zur Zusammensetzung der Passivschichten des Eisens in Tab. 5 lassen ihre pH-Abhängigkeit erkennen.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Verhalten einer Eisen-elektrode in Abhängigkeit vom pH-Wert an Hand der $A/\Delta U$ -Diagramme untersucht. Es liegt nun nahe, einen Unterschied zwischen der Zusammen-

Tabelle 5. Die pH-Abhängigkeit der Bildung der Deckschichten am unvollständig passiven und passiven Eisen in saurer und neutraler Lösung bei anodischer Polarisation

pH	Deckschichten	
	am unvollständig passiven Eisen	am passiven Eisen
0	—	Fe/Fe ₃ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃
1	Fe/γ-Fe ₂ O ₃ /FeO	Fe/Fe ₃ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃
2	Fe/FeO	Fe/Fe ₃ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃ /γ-Fe ₂ O ₃
4	Fe/FeO/γ-Fe ₂ O ₃	Fe/Fe ₃ O ₄ /α-Fe ₂ O ₃ /γ-Fe ₂ O ₃

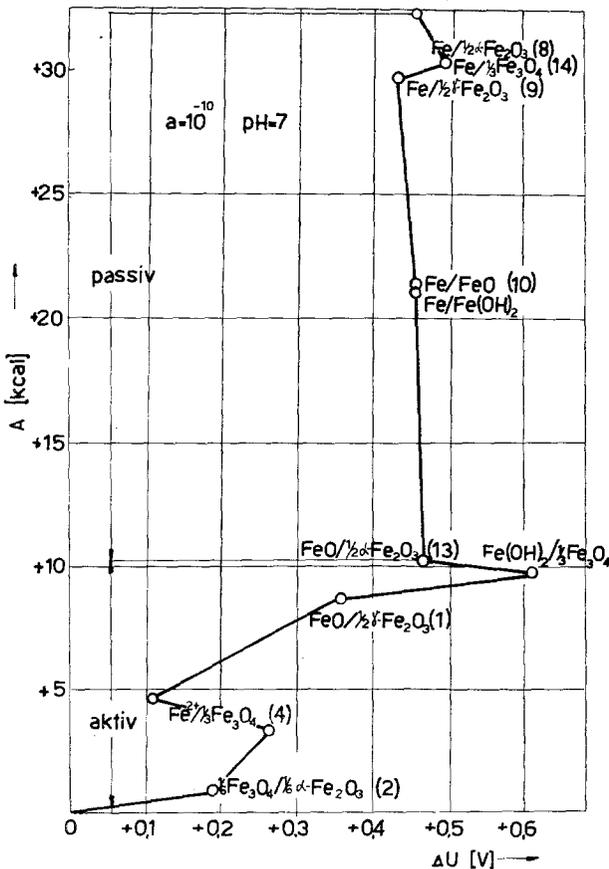
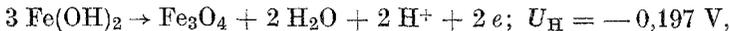


Abb. 8. Anodische thermodynamische Kurve bei pH = 7

setzung der Passivschichten am *unvollständig passiven* und *vollständig passiven* Eisen zu machen. Bei pH = 0 fehlt das Bereich der unvollständigen Passivität des Eisens.

Die Bildung der Passivschicht am Eisen (Abb. 8) bei $\text{pH} = 7$ ist stark von der elektrochemischen Affinität abhängig. Bei höheren Affinitäten wird $\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\frac{1}{3}\text{Fe}_3\text{O}_4$ gebildet. Bei kleinen Affinitäten kommt es zur Bildung von FeO bzw. $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Am *Flade*-Potential wird FeO zu $\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxydiert.

Das festgestellte Maximum im aktiven Bereich bezeichnet die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in $\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$ nach der Elektrodenreaktion 15, die im ganzen pH-Bereich zwischen 0 und 14 freiwillig ablaufen kann. Sie ist identisch mit der Elektrodenreaktion



die in neutraler und alkalischer Lösung verläuft. Die pH-Abhängigkeit der Bezugsspannung des aktiven Eisens am Maximum folgt der Beziehung

$$U_{\text{H, max}} = -0,197 - 0,059 \text{ pH}.$$

5. pH-Abhängigkeit des anodischen und kathodischen *Flade*-Potentials und der Zusammensetzung der der Lösung angrenzenden Deckschicht

Das *Flade*-Potential soll in alkalischer Lösung am Ende der Oxydation eines primären Oxides oder am Beginn der Reduktion der Passivschicht vorliegen¹³.

Ob allerdings diese Befunde nicht widersprechend sind, fehlt sicher eine Präzisierung der Lage des *Flade*-Potentials.

Wenn dabei die von *F. Flade*¹⁴ ausgesprochene Definition des *kritischen Potentials* beibehalten wird, sind wir nun in der Lage aus dem Kurvenverlauf die bei der anodischen Passivierung des Eisens beobachtete Diskontinuität als *Flade*-Überspannung zu nennen. Dasselbe gilt für die Lage der *Flade*-Überspannung an der anodischen $A/\Delta U$ -Kurve, wenn das Gebiet der unvollständigen Passivität nicht vorhanden ist. Die durch die anodische Belastung des Eisens beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand eintretende starke Verminderung der Überspannung nennt man *Flade*-Überspannung ΔU_{F_a} die mit dem *Flade*-Potential in folgender Beziehung steht

$$\Delta U_{F_a} = - U_{\text{H, } F_a}$$

Beim gesamt-kathodischen Ablauf der Elektrodenreaktionen an der *Flade*-Überspannung gilt:

$$-\Delta U_{F_k} = + U_{\text{H, } F_k}$$

¹³ K. J. Vetter, Elektrochem. Kinetik S. 605 (1961).

¹⁴ F. Flade, Z. physik. Chem. 76, 513 (1911).

Die pH-Abhängigkeit des so berechneten *Flade*-Potentials des Eisens ist in Abb. 9 durch Gerade 1 dargestellt. Dabei gilt die Beziehung

$$U_{H, F_a} = U_{H, F_a} - 0,059 \text{ pH}$$

bei $U_{H, F_a} = -0,05 \text{ V}$. Die in der Literatur bekannten Angaben über das *Flade*-Potential des Eisens in alkalischer Lösung stehen mit dieser Beziehung in bestem Einklang¹⁵⁻¹⁷.

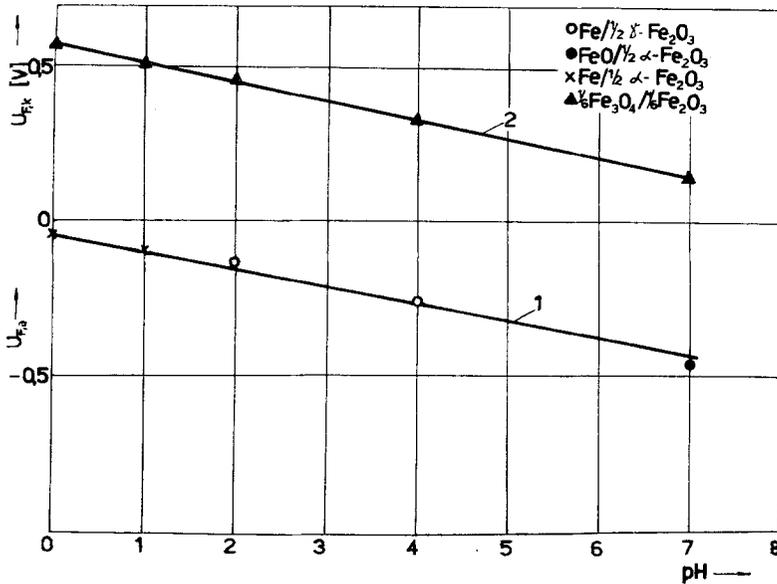


Abb. 9. Abhängigkeit des *Flade*-Potentials des Eisens vom pH-Wert des wäßrigen Elektrolyts bei anodischer Belastung

Bei der Passivierungsspannung wird die Halbzellreaktion 24 (Tab. 3) einsetzen. Die Gerade 2 gehorcht der Beziehung

$$U_{H, F_k} = + 0,58 - 0,059 \text{ pH},$$

die mit den experimentellen Ergebnissen bei der Messung des *Flade*-Potentials an Eisen in saurer Lösung übereinstimmt.

6. Stabilitätskriterien für den Aufbau der Deckschichten am passiven Eisen

Für die anodische Bildung einer oxidischen Schicht am Eisen muß die betreffende Elektrodenreaktion mit positiver Überspannung ablaufen.

¹⁵ U. F. Franck, Z. Naturf. 4a, 378 (1949).

¹⁶ K. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. [N. F.] 15, 149 (1958).

¹⁷ B. Kabanov und D. Leikis, Acta fisicochim. USSR 21, 769 (1946).

Gleichzeitig besteht eine mit der negativen Überspannung ablaufende Elektrodenreaktion, die das Verschwinden der Oxidschicht bewirkt. Das Endresultat dieser entgegengesetzten Wirkungen läßt sich allgemein nach

$$\Delta U_a + \Delta U_k \leq 0$$

darstellen. Hierbei können also drei Fälle unterschieden werden:

a) Bei $\text{pH} = 0$ läuft die Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach der Elektrodenreaktion 9 mit positiver Überspannung $\Delta U_a = +0,011 \text{ V}$ ab. Für das Verschwinden von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Elektrodenreaktion 20) besteht die Überspannung $\Delta U_k = -1,438 \text{ V}$ ($a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-10}$). Demnach ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei vorgegebenen Bedingungen thermodynamisch nicht beständig;

b) Bei $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ und $\text{pH} \simeq 7$ sind anodische und kathodische Überspannung gleich, d. h.

$$\Delta U_9 = \Delta U_{20}.$$

In diesem Fall ist das Gleichgewicht am passiven Eisen eingestellt;

c) Vorgegebene Werte: $\text{pH} = 7$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-10}$:

$$\begin{aligned} \Delta U_9 &= +0,425 \text{ V} \\ \Delta U_{20} &= -0,199 \text{ V} \end{aligned}$$

Unter diesen Bedingungen ist $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thermodynamisch beständig.

Diese Stabilitäts-Kriterien lassen sich naturgemäß auf alle oxidischen und hydroxidischen Schichten anwenden. Auch eine hierher gehörende Frage über die Stabilität von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, läßt sich am folgenden Beispiel besprechen. Bei $\text{pH} = 10$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-10}$ kommt es zur Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nach den Elektrodenreaktionen 9 und 20, da die anodischen Überspannungen positive Werte besitzen:

$$\begin{aligned} \Delta U_9 &= +0,602 \text{ V} \\ \Delta U_{20} &= +0,337 \text{ V} \end{aligned}$$

Mithin steht fest, daß beide stofflich möglichen Elektrodenreaktionen nur am Aufbau der Deckschicht $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beteiligt sind. Es muß deswegen eine andere kathodisch ablaufende Elektrodenreaktion, die die Auflösung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dirigiert, ablaufen. Das beweist zugleich, daß nur *ein* im pH -Bereich 0—14 geltender Mechanismus für den Aufbau und Abbau der Deckschicht am passiven Eisen *wenig* wahrscheinlich ist.

7. Schlußfolgerung

Alle diese Befunde bei der Passivierung des Eisens können folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden.

1. Für die Bildung und die Reduktion der Passivschicht beim *Flade*-Potential ist nur eine Elektrodenreaktion erster bzw. zweiter Art ver-

antwortlich. Dabei zeigt sich die pH-Abhängigkeit des *Flade*-Potentials bei der Bildung und der Reduktion der Passivschicht.

2. Die Passivität des Eisens bei der anodischen Polarisation ist durch die Bildung von Deckschichten verursacht. Die Zusammensetzung der Deckschichten am unvollständig passiven Eisen und an der *Flade*-Überspannung variiert mit dem pH-Wert.

3. Hiernach muß der Mechanismus der Bildung und das Verschwinden der Passivschicht von der Passivschicht-Bildung und der Reduktion beim *Flade*-Potential unterschieden werden. Für jede anodisch ablaufende Elektrodenreaktion, die zur Deckschichtbildung am passiven Eisen führt, besteht gleichzeitig eine kathodische Elektrodenreaktion, die das Verschwinden der Schicht bewirkt. Durch die Kopplung solcher Elektrodenreaktionen ergibt sich die Brutto-Reaktion, die den Mechanismus der Passivität des Eisens erklären kann.