

Thermodynamische Beziehungen an aktiven, unvollständig passiven, passiven und transpassiven Chromelektroden

Von

T. Marković und E. Atlić

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

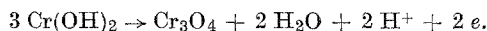
Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Dezember 1964)

Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wurde das elektrochemische Verhalten des Chroms im pH-Bereich von 0—14 untersucht. An Hand des elektrochemischen Affinität-(A)—Überspannungs-(ΔU)-Diagramms wird die pH-Abhängigkeit der *Flade*-Bezugsspannung $U_{H, F} = -0,59 - 0,059 \text{ pH}$ festgestellt. An der *Flade*-Bezugsspannung bildet sich eine einfache Deckschicht-Elektrode $\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2$.

Am unvollständig passiven und passiven Chrom bilden sich Doppeldeckschicht-Elektroden $\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Cr}/\frac{1}{2} \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$.

Das Überspannungs-Maximum im $A/\Delta U$ -Diagramm entspricht der Elektrodenreaktion



Bei $\text{pH} < 7$ können nur Bereiche, in denen sich das Chrom aktiv, passiv und transpassiv verhält, unterschieden werden. Ist $\text{pH} \geq 7$, liegt zwischen dem aktiven und passiven Bereich des Chroms das Gebiet der unvollständigen Passivität.

1. Ermittlung der Überspannung und der elektrochemischen Affinität

In jedem System Metall/wäßrige Lösung läßt sich eine große Zahl stofflich möglicher Elektrodenreaktionen formulieren. Für die Untersuchung der Passivität der Metalle sind besonders jene Elektrodenreaktionen interessant, die mit der Bildung der Oxide und Hydroxide des Metalls ablaufen. Zu jeder Elektrodenreaktion n gehört eine auf die Nor-

malwasserstoffelektrode bezogene Bezugsspannung $U_{\text{H}, n}$! Aus einem Bezugsspannung(U_{H})-Aktivitäts(a_i)-Diagramm können anodische ΔU_{a} bzw. kathodische ΔU_{k} Überspannungen entnommen oder nach

$$\Delta U_{\text{a}} = U_{\text{H}} - U_{\text{H}, \text{a}}; \Delta U_{\text{a}} > 0 \quad (1)$$

$$\Delta U_{\text{k}} = U_{\text{H}} - U_{\text{H}, \text{k}}; \Delta U_{\text{k}} < 0 \quad (2)$$

berechnet werden. Bei $\Delta U_{\text{a}} > 0$ läuft die Elektrodenreaktion freiwillig in anodischer Richtung. Ist $\Delta U_{\text{k}} < 0$, handelt es sich um eine freiwillige Elektrodenreaktion in kathodischer Richtung.

Durch die in Volt berechnete Überspannung läßt sich die anodische (A_{a}) oder die kathodische (A_{k}) elektrochemische Affinität nach

$$A_{\text{a}} = 23\,060 \cdot n \Delta U_{\text{a}}; A_{\text{a}} > 0 \quad (3)$$

$$A_{\text{k}} = 23\,060 \cdot n \Delta U_{\text{k}}; A_{\text{k}} < 0 \quad (4)$$

berechnen, wobei n die Zahl der umgesetzten *Faraday* bedeutet. Trägt man die Affinitäts- (A)-Werte der stofflich möglichen Elektrodenreaktionen in einem System Metall/wäßrige Lösung bezogen auf 1-Me-Atom als Funktion der anodischen bzw. kathodischen Überspannung auf, so erhält man im $+ A/\Delta U$ -Diagramm die anodische und im $- A/\Delta U$ -Diagramm die kathodische thermodynamische Kurve. Der Verlauf der anodischen thermodynamischen Kurve für eine Metallelektrode gestattet die Begrenzung der Bereiche, in denen sich das Metall aktiv, passiv und transpassiv verhält. Der Kurvenverlauf im passiven Bereich ergibt Überspannungen der Elektrodenreaktionen, die nur vom pH-Wert abhängig sind. Damit ist streng der Kurvenverlauf festgesetzt.

2. Bemerkungen zum Begriff der Passivität der Metalle und des *Flade*-Potentials

Die Passivität der Metalle ist bis heute nicht in allen Einzelheiten untersucht. Den neuesten Anschauungen zu diesem Problem folgend, kann die Passivität eines Metalls als fast vollständige Hemmung der Metallionenauflösung¹ betrachtet werden. Dabei sind stofflich mögliche Elektrodenreaktionen der Elektronen wenig gehemmt². Die Passivität der Metalle wurde durch die selektive Inhibition der anodischen Auflösung erklärt³. Eine solche Definition ergibt zugleich eine Unterscheidung des Grades der Passivität. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß am System Ni/saure Lösung zur Beschreibung des Kurvenverlaufs der

¹ K. J. Vetter, Passivierende Filme und Deckschichten, Berlin, S. 72 (1960).

² K. Nagel, *ibid.*, S. 90.

³ N. D. Tomašov, 15th CITCE-Meeting, Moskau 1963.

Begriff „vollständig passiv“⁴ eingeführt wurde, doch nicht mit dem Ziel, einen bestimmten Passivzustand zu nennen. In welchem Maße diese nach experimentellen Erfahrungen ausgesprochenen Vermutungen zur Unterscheidung des Grades der Passivität richtig sind, wird im folgenden näher erklärt.

Die zweite auch hierhergehörende Frage betrifft die Diskussion über die Lage des *Flade*-Potentials. Mit Rücksicht auf die von *Flade*⁵ formulierte Lage des kritischen Potentials sei im nachstehenden hervorgehoben, daß sich diese Bezugsspannung nur an das passive Chrom vor dem steilen Anstieg der Polarisationskurve im aktiven Bereich befinden kann. Eine Präzisierung der Lage des *Flade*-Potentials ist besonders dann notwendig, wenn ein Unterschied zwischen dem unvollständig passiven und passiven Metall deutlich in Erscheinung tritt. Es besteht dann ein Bereich einer Vorstufe zum passiven Verhalten. Da sich das *Flade*-Potential nur auf das *vollständig* passive Metall beziehen kann, kann es nicht im Bereich der unvollständigen Passivität liegen.

Im nachstehenden werden nun thermodynamische Definitionen zur Passivität der Metalle entwickelt.

Abb. 1 a zeigt den Kurvenverlauf in einem $A/\Delta U$ -Diagramm, wobei die Gebiete in denen sich das Metall aktiv, passiv und transpassiv verhält, begrenzt sind. Im aktiven Bereich ist der Kurvenverlauf durch Elektrodenreaktionen, die mit positiver elektrochemischen Affinitäten ablaufen, gekennzeichnet

$$A_{ak} > 0. \quad (5)$$

In diesem Bereich kann der Kurvenverlauf durch Elektrodenreaktionen, die außer vom pH-Wert auch von der Aktivität der Metallionen abhängig sind, geändert werden. Bei diesen theoretischen Betrachtungen soll die Konzentration $10^{-5}m$ als äußerster Grenzwert gelten.

Dieser Teil der Kurve ist durch ein Überspannungs-Maximum ΔU_{max} gekennzeichnet. Nach dem Überschreiten einer bestimmten elektrochemischen Affinität fällt die anodische Überspannung auf einen kleineren Wert ab. Das Metall wird dann passiv. Oberhalb der *Flade*-Affinität A_F läuft die anodische thermodynamische Kurve fast parallel zur A -Ordinate ab. Hierbei gelten folgende Beziehungen:

$$A_{ak} < A_p; \Delta U_{max} < \Delta U_p. \quad (6)$$

Mithin zeigt sich die *Flade*-Affinität als eine Grenze zwischen dem aktiven und passiven Bereich einer Metallelektrode. Das wichtigste Kennzeichen der Passivität eines Metalls ist die Konstanz der Überspannungen

⁴ K. Arnold, Korrosion **16**, 2 (1963).

⁵ F. Flade, Z. physik. Chem. **76**, 513 (1911).

von zwei benachbarten anodischen Elektrodenreaktionen, die zur Bildung der oxidischen MeO_m und MeO_n führen, d. h.

$$\Delta U_m \simeq \Delta U_n; A_m < A_n. \quad (7)$$

Am passiven Metall bildet sich eine Doppel-Deckschicht-Elektrode



An der *Flade*-Überspannung kommt eine einfache Deckschicht-Elektrode Me/MeO_m zustande. Diese Beziehungen lassen erkennen, daß eine strenge Unterscheidung in der Zusammensetzung der Passivschicht an der *Flade*-Überspannung und am passiven Metall notwendig ist.

Mithin lassen sich zur Passivität eines Metalls zwei pH-Abhängigkeiten unterscheiden. Die pH-Abhängigkeit an der *Flade*-Bezugsspannung folgt der Beziehung

$$U_{H, F} = U_{H, F} + 0,059 \text{ pH}. \quad (9)$$

Die zweite pH-Abhängigkeit bezieht sich auf die Bildung und Auflösung der Deckschicht am passiven Metall. Die aufgestellte Bruttoreaktion muß fast dieselbe Grund-Bezugsspannung wie die Grund-Bezugsspannung $U_{H, F}$ besitzen. Bei der Aufstellung einer solchen Bruttoreaktion ist die Berücksichtigung der anodischen Elektrodenreaktion, welche die Bildung, und der kathodischen Reaktion, welche das Verschwinden von MeO_m und MeO_n regelt, wegweisend.

Aus Abb. 1 b läßt sich entnehmen, daß zwischen dem aktiven und passiven Bereich ein Gebiet der unvollständigen Passivität bestehen kann:

$$A_{\text{unvollst. p}} < A_p \quad (10)$$

$$\Delta U_{\text{unvollst. p}} < \Delta U_p \quad (11)$$

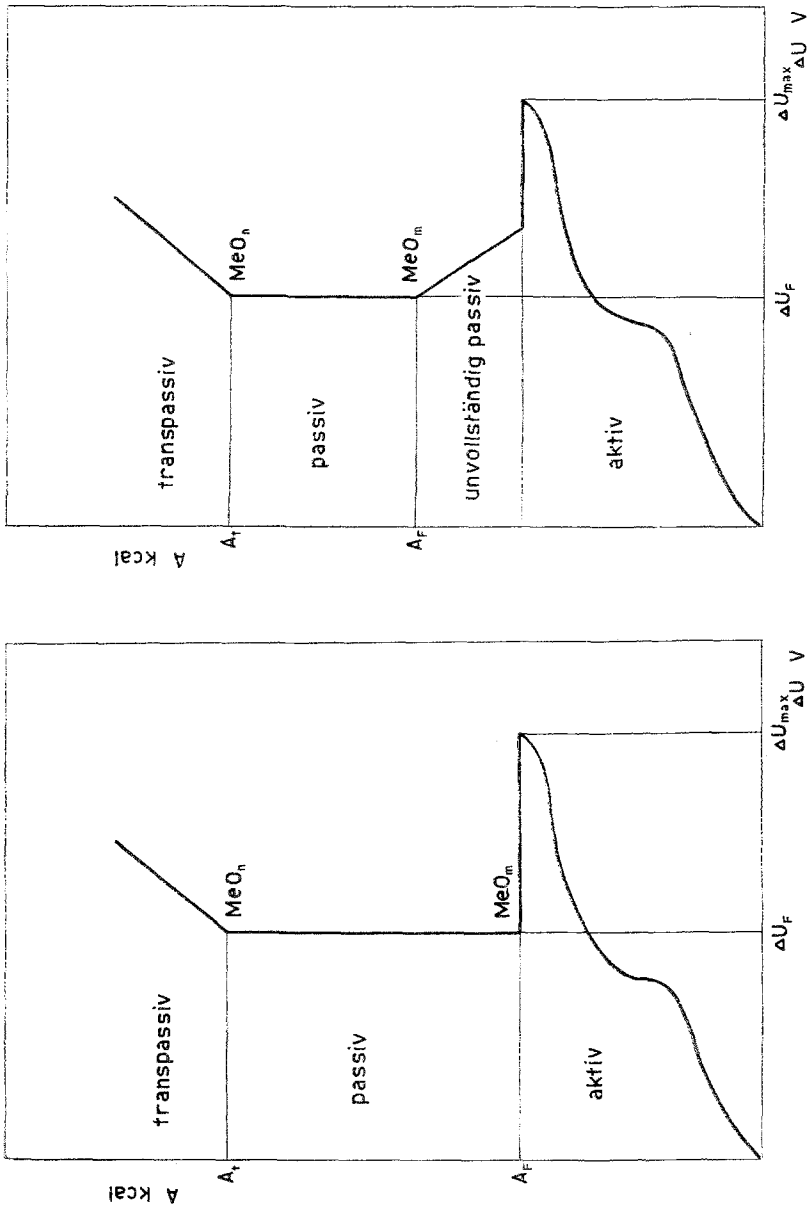
Man könnte somit geneigt sein anzunehmen, daß die *Flade*-Überspannung nicht ihren Platz im Bereich der unvollständigen Passivität hat, sondern, wie in Abb. 1 a gezeigt ist, am Beginn des passiven Bereichs liegt.

Beiden graphischen Darstellungen ist gemeinsam, daß der transpassive Bereich ein aktiver Zustand des Metalls ist:

$$A_t > A_p \quad (12)$$

$$\Delta U_t > \Delta U_p \quad (13)$$

Schematische Darstellung in Abb. 1 a und b und die dadurch entwickelten Beziehungen lassen sich einfach auf das Stoffsystem Chrom/wäßrige Lösung übertragen. Bei anderen schon untersuchten Metallen: Fe, Ni und Mn treten in Abhängigkeit vom pH-Wert dieselben Beziehungen auf, die keine spezielle Erklärungen erfordern.



1 b

1 a

Abb. 1a und b. Schematische Darstellung der anodischen isothermodynamischen Kurve einer Metallelektrode; a) ohne und b) mit dem Gebiet der unvollständigen Passivität

3. Chemisch-thermodynamische Daten des Chroms

Die thermodynamische Grundlage für eine Diskussion der Passivität des Chroms bilden die chemisch-thermodynamischen Daten von *W. M. Latimer*⁶, *E. Deltombe, D. De Zoubov* und *M. Pourbaix*⁷, *T. Marković* und *Z. Pavlović*⁸. Zur späteren Erörterung seien zunächst in Tab. 1 chemisch-thermodynamische Daten zusammengestellt.

Tabelle 1. Einige chemisch-thermodynamische Daten für das Chrom

Stoff	Bildungsaffinität ΔF^0 , kcal	Lit.	Stoff	Bildungsaffinität ΔF^0 , kcal	Lit.
CrO ₂	— 129	6	Cr(OH) ₂	— 140	6
Cr ₂ O ₃	— 250,2	6	Cr(OH) ₃	— 215,3	6
CrO ₃	— 120	7	Cr(OH) ₄	— 242,4	7
	— 134,8	8	CrOH	— 72	8
Cr ₃ O ₄	— 368,8	8	Cr ²⁺	— 42,1	6
CrO	— 118,8	8	Cr ³⁺	— 51,5	6

Tabelle 2. Die auf 1 gAtom Sauerstoff im Oxid oder auf ein gAtom Chrom im Oxid und Hydroxid berechneten Bildungsaffinitäten der Oxide und Hydroxide des Chroms

Stoff	Bildungsaffinität bezogen auf 1 gAtom		
	Oxid bzw. Hydroxid, kcal	Sauerstoff, kcal	Chrom, kcal
CrO	— 118,8	— 118,8	— 118,8
Cr ₃ O ₄	— 368,8	— 92,2	— 122,9
Cr ₂ O ₃	— 250,2	— 83,4	— 125,1
CrO ₂	— 129	— 64,5	— 129
CrO ₃	— 134,8	— 44,9	— 134,8
Cr(OH) ₂	— 140,5	—	— 140,5
Cr(OH) ₃	— 215,3	—	— 215,3
Cr(OH) ₄	— 242,4	—	— 242,4

Ausgehend von der funktionellen Abhängigkeit

$$\Delta F^0 = f(n \cdot O) \quad (14)$$

⁶ *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials, New York 1953.

⁷ *E. Deltombe, N. De Zoubov* und *M. Pourbaix*, Centre Belge d'Etude de la Corrosion, Rapport technique Nr. 41 (1956).

⁸ *T. Marković* und *Z. Pavlović*, Werkst. und Korr. **14**, 947 (1963).

⁹ *H. Weindinger* und *E. Lange*, Z. Elektrochem. **64**, 468 (1960).

wobei n die Zahl der Sauerstoffatome O bedeutet, läßt sich die Bildungsaffinität von CrO mit $-118,8$ kcal und die Bildungsaffinität $\Delta F_{\text{CrO}_2} = -134,8$ auswerten. Die graphische Methode gestattet auch die Schätzung von ΔF^0_{CrOH} mit -72 kcal. Tab. 2 gibt die Bildungsaffinität der Oxide und Hydroxide des Chroms, bezogen auf 1 Mol des gebildeten Oxids bzw. Hydroxids und auf 1 Mol der darin enthaltenen Sauerstoff- oder Chromatome.

4. Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Cr/wäßrige Lösung

Die Abhängigkeit der elektrochemischen Affinitäts-(A)-Werte von dem Überspannungs-(ΔU)-Wert läßt sich am besten in einem $A/\Delta U$ -Diagramm überblicken. Die Grundlage dafür sind Elektrodenreaktionen in Tab. 3, die gesamtanodisch im pH-Bereich 0—14 ablaufen.

Tabelle 3. Überspannungen und elektrochemische Affinitäten der wichtigsten Halbzellreaktionen am System Cr/wäßrige Lösung im pH-Bereich von 0—14 ($a_i = 10^{-5}$)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Überspannung, V	Affinität, kcal
1.	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO} + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 1} = -1,347 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 1,347	+ 62,12
		1	+ 1,406	+ 64,84
		2	+ 1,465	+ 67,57
		4	+ 1,583	+ 73,01
		7	+ 1,761	+ 81,22
		10	+ 1,938	+ 89,38
		13	+ 2,115	+ 97,54
2.	$\text{Cr} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 2} = -0,588 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,588	+ 27,12
		1	+ 0,647	+ 31,23
		2	+ 0,706	+ 32,57
		4	+ 0,824	+ 38,02
		7	+ 1,002	+ 46,20
		10	+ 1,179	+ 54,38
		13	+ 1,356	+ 62,69
3.	$3 \text{Cr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 3} = -1,316 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 1,316	+ 60,69
		1	+ 1,375	+ 63,42
		2	+ 1,434	+ 66,14
		4	+ 1,552	+ 71,60
		7	+ 1,730	+ 79,77
		10	+ 1,907	+ 87,95
		13	+ 2,084	+ 96,13
14	+ 2,143	+ 98,85		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Überspannung, V	Affinität, kcal
4.	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$ $U_{\text{H}, 4} = -0,789 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,789	+ 18,19
		1	+ 0,848	+ 19,55
		2	+ 0,907	+ 20,91
		4	+ 1,025	+ 23,64
		7	+ 1,203	+ 27,74
		10	+ 1,380	+ 31,82
		13	+ 1,557	+ 35,90
5.	$3 \text{ Cr} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_3\text{O}_4 + 8 \text{ H}^+ + 8 e$ $U_{\text{H}, 5} = -0,769 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,769	+ 141,86
		1	+ 0,828	+ 152,75
		2	+ 0,887	+ 163,63
		4	+ 1,005	+ 185,40
		7	+ 1,183	+ 218,24
		10	+ 1,360	+ 250,89
		13	+ 1,537	+ 283,55
6.	$\text{Cr} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{ H}^+ + 3 e$ $U_{\text{H}, 6} = -0,639 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,639	+ 44,20
		1	+ 0,698	+ 48,29
		2	+ 0,757	+ 52,37
		4	+ 0,875	+ 60,53
		7	+ 1,053	+ 72,85
		10	+ 1,230	+ 85,09
		13	+ 1,407	+ 97,34
7.	$2 \text{ Cr} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ H}^+ + 6 e$ $U_{\text{H}, 7} = -0,579 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,579	+ 80,11
		1	+ 0,638	+ 88,27
		2	+ 0,697	+ 96,44
		4	+ 0,815	+ 112,76
		7	+ 0,993	+ 137,39
		10	+ 1,170	+ 161,88
		13	+ 1,347	+ 186,37
8.	$2 \text{ Cr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 e$ $U_{\text{H}, 8} = -0,561 - 0,0591 \text{ pH}$	0	+ 0,561	+ 25,87
		1	+ 0,620	+ 28,59
		2	+ 0,679	+ 31,32
		4	+ 0,797	+ 36,76
		7	+ 0,975	+ 44,97
		10	+ 1,152	+ 53,13
		13	+ 1,329	+ 61,29
14	+ 1,388	+ 64,01		

In Tab. 4 sind die am Stoffsystem Cr/wäßrige Lösung teilanodisch bzw. teilkathodisch und gesamtkathodisch ablaufenden Elektrodenreaktionen im pH-Bereich 0—14 angegeben.

Tabelle 4

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Überspannung, V	Affinität, kcal
9.	$\text{Cr(OH)}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(OH)}_4 + 2 \text{H}^+ + 2e$ $U_{\text{H}, 9} = + 0,249 - 0,0591 \text{ pH}$	0	- 0,249	- 11,48
		1	- 0,190	- 8,76
		2	- 0,131	- 6,04
		4	- 0,013	- 0,60
		7	+ 0,165	+ 7,61
		10	+ 0,342	+ 15,77
		13	+ 0,519	+ 23,94
10.	$\text{Cr(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4e$ $U_{\text{H}, 10} = + 0,675 - 0,0591 \text{ pH}$	0	- 0,675	- 62,26
		1	- 0,616	- 56,82
		2	- 0,557	- 51,38
		4	- 0,439	- 40,49
		7	- 0,261	- 24,07
		10	- 0,084	- 7,75
		13	+ 0,093	+ 8,58
11.	$\text{Cr(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(OH)}_4 + \text{H}^+ + e$ $U_{\text{H}, 11} = + 1,283 - 0,0591 \text{ pH}$	0	- 1,283	- 29,59
		1	- 1,224	- 28,23
		2	- 1,165	- 26,86
		4	- 1,047	- 24,14
		7	- 0,869	- 20,04
		10	- 0,692	- 15,96
		13	- 0,515	- 11,88
12.	$2 \text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2e$ $U_{\text{H}, 12} = + 0,088 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \log a_{\text{Cr}^{2+}}$	0	- 0,383	- 17,66
		1	- 0,206	- 9,50
		2	- 0,028	- 1,29
		4	+ 0,326	+ 15,04
		7	+ 0,858	+ 39,57
		10	+ 1,390	+ 64,11
		13	+ 1,922	+ 88,44
13.	$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2e$ $U_{\text{H}, 13} = + 0,574 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{Cr}^{2+}}$	0	- 0,722	- 33,30
		1	- 0,603	- 27,81
		2	- 0,485	- 22,37
		4	- 0,249	- 11,48
		7	+ 0,106	+ 4,89
		10	+ 0,460	+ 21,22
		13	+ 0,850	+ 39,20
14	+ 0,933	+ 42,83		

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Nr.	Elektrodenreaktion	pH	Überspannung, V	Affinität, kcal
14.	$\text{Cr}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} + e$ $U_{\text{H}, 14} = + 0,540 + 0,473 \text{ pH} + 0,1773$ $\log a_{\text{Cr}^{3+}}$	0	+ 0,346	+ 7,98
		1	— 0,127	— 2,93
		2	— 0,600	— 13,86
		4	— 1,546	— 35,65
		7	— 2,965	— 68,37
		10	— 4,384	— 100,09
		13	— 5,803	— 128,82
		14	— 6,266	— 144,49
15.	$\text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + e$ $U_{\text{H}, 15} = - 0,136 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591$ $\log a_{\text{Cr}^{2+}}$	0	— 0,159	— 3,67
		1	+ 0,018	+ 0,42
		2	+ 0,195	+ 4,50
		4	+ 0,550	+ 12,68
		7	+ 1,082	+ 24,95
		10	+ 1,614	+ 37,22
		13	+ 2,145	+ 49,46
		14	+ 2,323	+ 33,57
16.	$\text{Cr}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e$ $U_{\text{H}, 16} = + 0,278 - 0,0591 \text{ pH}$	0	— 0,275	— 6,34
		1	— 0,216	— 4,98
		2	— 0,157	— 3,62
		4	— 0,039	— 0,90
		7	+ 0,139	+ 3,20
		10	+ 0,316	+ 7,29
		13	+ 0,493	+ 11,37
		14	+ 0,552	+ 12,73

5. Zusammensetzung und pH-Abhängigkeit der Passivschicht am Chrom

Polarisationsoptische Methoden zur Unterscheidung des aktiven und passiven Zustandes des Chroms ergeben keine befriedigenden Resultate^{10, 11}. Erst bei höheren Temperaturen konnte mit der optischen Methode die Bildung eines Oxidfilms von 10 Å Dicke festgestellt werden¹². Nach längerem Stehen der frisch polierten Proben bildet sich bei Raumtemperatur ein Oxidfilm von 10—15 Å Dicke¹³.

Über die Zusammensetzung der oxidischen und hydroxidischen Deckschichten am passiven Chrom findet man in der älteren Literatur keine

¹⁰ W. Hittorf, Z. physik. Chem. **25**, 729 (1898); **30**, 181 (1898).

¹¹ T. J. Micketi, Archive Sci. physiques et naturelles **10**, 15 (1900).

¹² T. N. Krylova, Izvest. Akad. Nauk USSR **1938** / X / 89.

¹³ V. V. Andreeva, Corrosion [Houston] **20**, 35t (1964).

Übereinstimmung¹⁴. Es liegen in der neueren Literatur Befunde vor, daß am passiven Chrom eine $\text{Cr}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{OH})_3$ -⁹, Cr_2O_3 -¹³, CrO_2 -¹⁵ oder CrOOH -¹⁶Bedeckung entsteht.

Nimmt man an nicht geschabter Chromelektrode U_{H}/I -Kurven auf, so treten zunächst erhebliche gesamtanodische Ströme auf, die durch ein

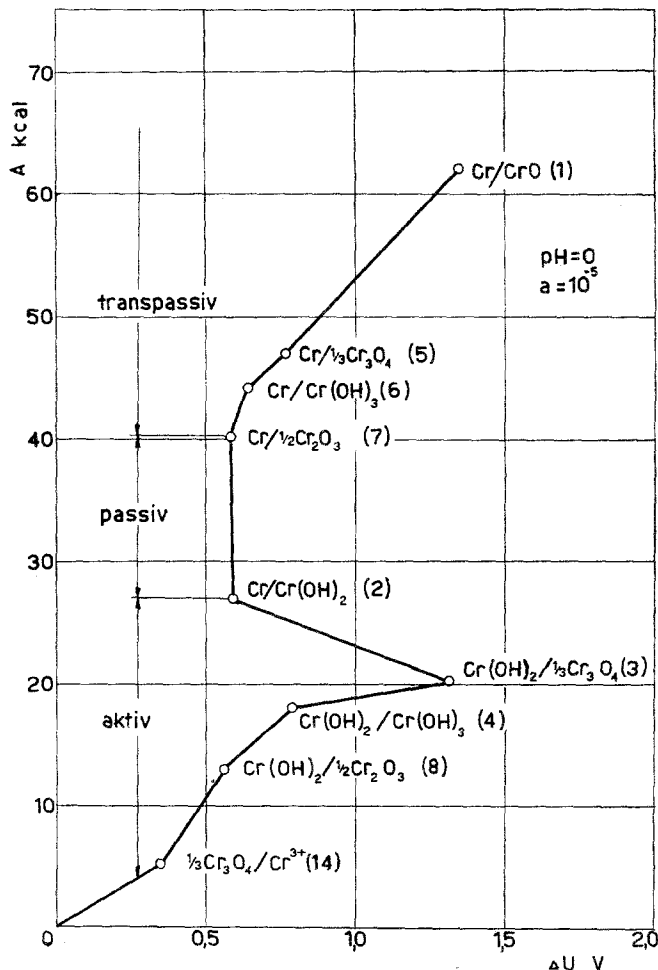


Abb. 2. Anodische thermodynamische Kurve des Systems Cr/wäßrige Lösung bei $\text{pH} = 0$

¹⁴ W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin 1933; E. Müller, Z. Elektrochem. **36**, 963 (1930); **37**, 185 (1931); E. Liebreich und W. Wiederholt, Z. Elektrochem. **30**, 263 (1924); G. Grube und H. Gmelin, Z. Elektrochem. **26**, 459 (1920).

¹⁵ A. M. Sukhotin, E. I. Antovskaja und A. A. Pozdeeva, J. Fizitsch. Khim. **36**, Nr. 11 (1962).

¹⁶ T. Heumann und W. Rösenner, Z. Elektrochem. **59**, 722 (1955).

Maximum gekennzeichnet sind¹⁷. Nach dem Überschreiten des Maximums wurde bei wenig unterschiedlichen Bezugsspannungen eine Verminderung des anodischen Stromes festgestellt. Derselbe Kurvenverlauf läßt sich an

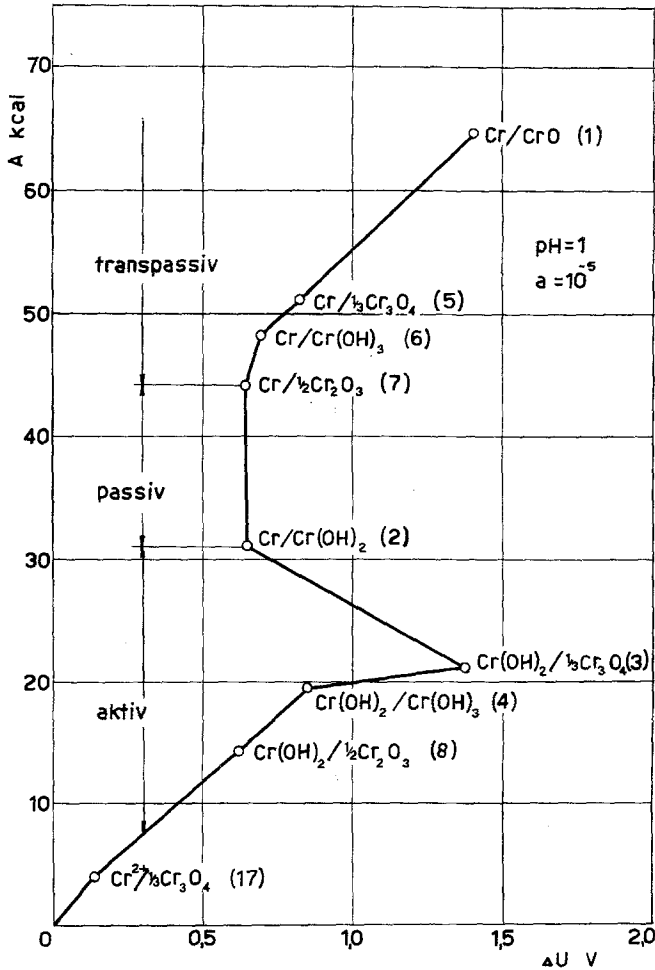


Abb. 3. Anodische thermodynamische Kurve am Stoffsystem Cr/wäßrige Lösung bei pH = 1

Hand der Abb. 2 betrachten. Bei der anodischen Polarisation im Stoffsystem Cr/wäßrige Lösung tritt ein Maximum beim Übergang von Cr(OH)₂ in 1/3 Cr₃O₄ ein. Mit etwas höherer elektrochemischer Affinität, aber mit viel kleinerer anodischer Überspannung kommt die Oxydation vom metallischen Chrom mit Wasser zu Cr(OH)₂ zustande.

¹⁷ M. Weindinger und E. Lange, Z. Elektrochem. **64**, 1165 (1960).

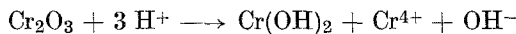
Mit fast gleicher anodischer Überspannung kann die Oxydation des Chroms mit Wasser in $\text{Cr}(\text{OH})_2$ und $1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3$ ablaufen:

$$|\Delta U_{\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2}| \simeq |\Delta U_{\text{Cr}/1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3}| = +0,58 \text{ V}. \quad (15)$$

Diese Beziehung soll, wie schon in theoretischen Ausführungen erklärt wurde, zugleich das Zeichen sein, daß in diesem Bereich das Chrom passiv ist. Die Oxydation der Chroms zu höheren Oxiden, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und Cr_3O_4 , ist durch den Anstieg der Überspannung gekennzeichnet. Eine solche Transpassivität wurde beim Chrom schon früher beobachtet.

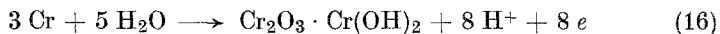
Nach den entwickelten thermodynamischen Gesichtspunkten zur Passivität des Chroms ist eine Unterscheidung der Deckschicht an der *Flade*-Überspannung und am passiven Chrom unentbehrlich. Die anodische Überspannung der Elektrodenreaktion $\Delta U_{\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2} = +0,59 \text{ V}$ entspricht der *Flade*-Bezugsspannung $-0,59 \text{ V}$. Am passiven Chrom bei $\text{pH} = 0$ bildet sich eine Doppel-Deckschicht-Elektrode $\text{Cr}/1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$ mit Cr_2O_3 als Grundsicht aus.

Die Bruttoreaktion am passiven Chrom läßt sich nach



mit der Grund-Bezugsspannung $U_{\text{H}} = -0,589 \text{ V}$ aufstellen.

Eine andere Möglichkeit zur Deutung der Vorgänge am passiven Chrom bietet die Bildung einer Deckschicht $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_2$ mit nicht getrennten Oxidphasen. Durch die Schätzung der Bildungsaffinität $\Delta F^0_{\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_2} = -390 \text{ kcal}$ läßt sich für die Bruttoreaktion



die Grund-Bezugsspannung $U_{\text{H}} = -0,58 \text{ V}$ auswerten.

Tabelle 5. *Flade*-Bezugsspannung und die Zusammensetzung der Deckschichten am unvollständig und vollständig passiven Chrom

pH	<i>Flade</i> -Bezugsspannung, V	Deckschichten	
		am unvollständig passiven Chrom	am vollständig passiven Chrom
0	— 0,59	—	$\text{Cr}/1/2 \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$
1	— 0,65	—	„
2	— 0,71	—	„
4	— 0,82	—	„
7	— 1,00	$\text{Cr}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{OH})_3$	„

Abb. 3, 4 und 5 zeigen dieselben thermodynamischen Beziehungen bei der Passivierung am Stoffsystem $\text{Cr}/\text{wäßrige Lösung}$. Hierbei ist bemerkenswert, daß das Überspannungs-Maximum mit abnehmender

Wasserstoffionen-Konzentration kleiner wird. An der Chromelektrode ($2n - 0,001n - H_2SO_4$) wurden ähnliche Verringerungen des Stromstärke-Maximums beobachtet¹⁷.

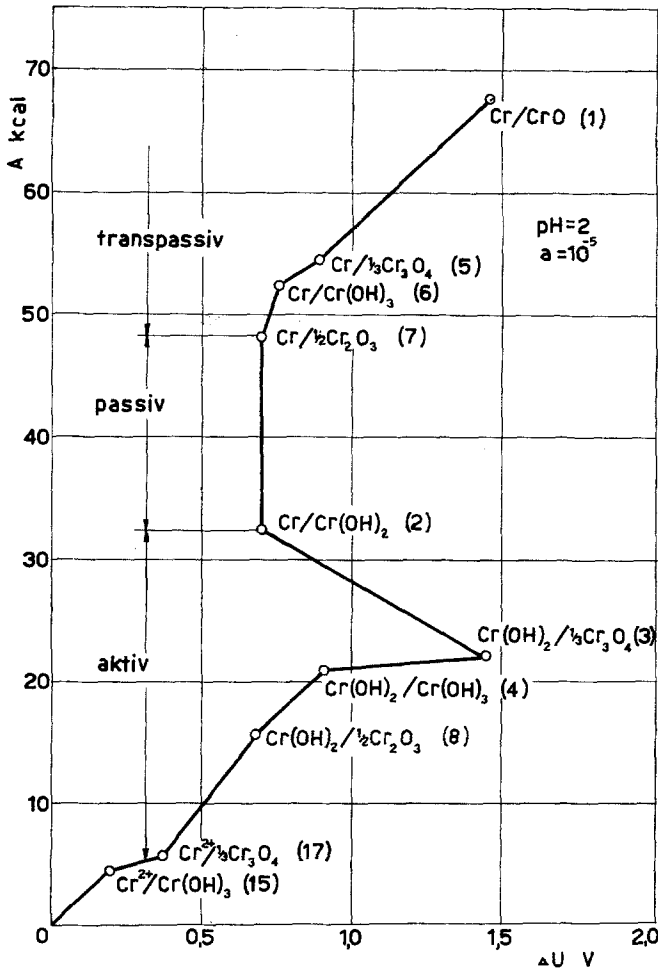


Abb. 4. $A/\Delta U$ -Diagramm für das Stoffsystem Cr/wässrige Lösung ($pH = 2$)

Die pH-Abhängigkeit der berechneten Flade-Bezugsspannung folgt der Beziehung

$$U_{H, F} = -0,59 - 0,059 \text{ pH} \quad (17)$$

Dieser Befund stimmt nicht mit den experimentellen Ergebnissen von H. Weindinger und E. Lange⁹ und Y. M. Kolotyркин¹⁸

¹⁸ Y. M. Kolotyркин, Z. Elektrochem. **62**, 664 (1958).

überein, da die pH-Abhängigkeit bei der Passivierungsspannung der Beziehung

$$U_{H, F} = -0,31 - 0,06 \text{ pH} \quad (18)$$

folgt.

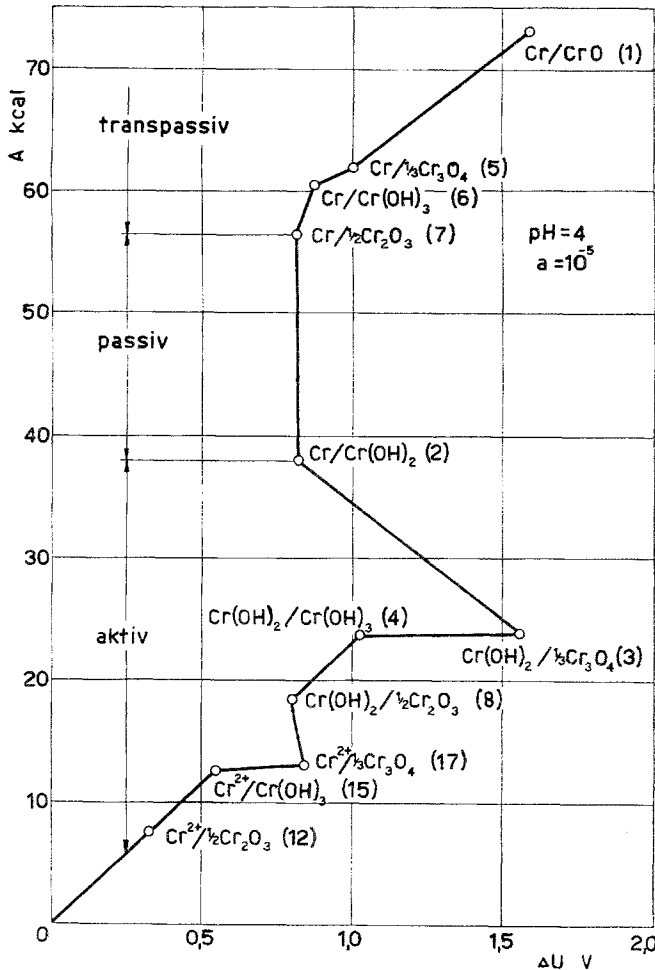
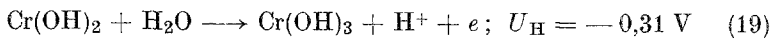


Abb. 5. $A/\Delta U$ -Diagramm für das Stoffsystem Cr/wässrige Lösung (pH = 4)

Beim Versuch, für die Halbzellenreaktion



einen Platz in $A/\Delta U$ -Diagramm zu finden, zeigte sich, daß sie nur zum aktiven Bereich gehören kann.

Die pH-Abhängigkeit am unvollständig passiven Chrom folgt der Beziehung

$$U_{H, \text{ unvollst. p}} = -0,79 - 0,059 \text{ pH} \quad (20)$$

d. h. die *Flade*-Bezugsspannung entspricht der reversiblen Bezugsspannung der Elektrodenreaktion 4.

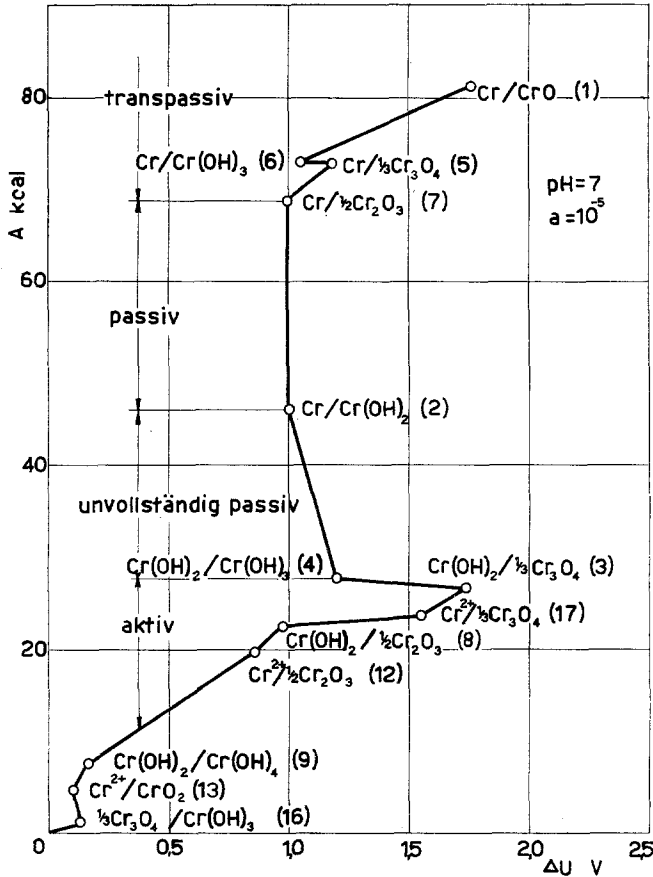


Abb. 6. $A/\Delta U$ -Diagramm für die anodisch polarisierte Chromelektrode bei $\text{pH} = 7$

6. $A/\Delta U$ -Kurven am System Cr/alkalische Lösung

Über die Elektrodenreaktionen an der *Flade*-Überspannung im pH-Bereich 7—14 läßt sich an Hand von Abb. 6, 7, 8 und 9 folgendes sagen: Da sich die *Flade*-Bezugsspannung nur auf das vollständig passive Chrom beziehen kann, ist wie in sauren Lösungen die $\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2$ -Elektrodenreaktion für diese Bezugsspannung maßgebend. Die Oxydation von $\text{Cr}(\text{OH})_2$ zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gehört zum Gebiet der unvollständigen Passivität des Chroms,

obwohl eine Verminderung der anodischen Überspannung bei dieser Elektrodenreaktion eintritt. Die vollständige Passivität setzt mit dem Beginn der Halbzellreaktion $\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_2$ ein.

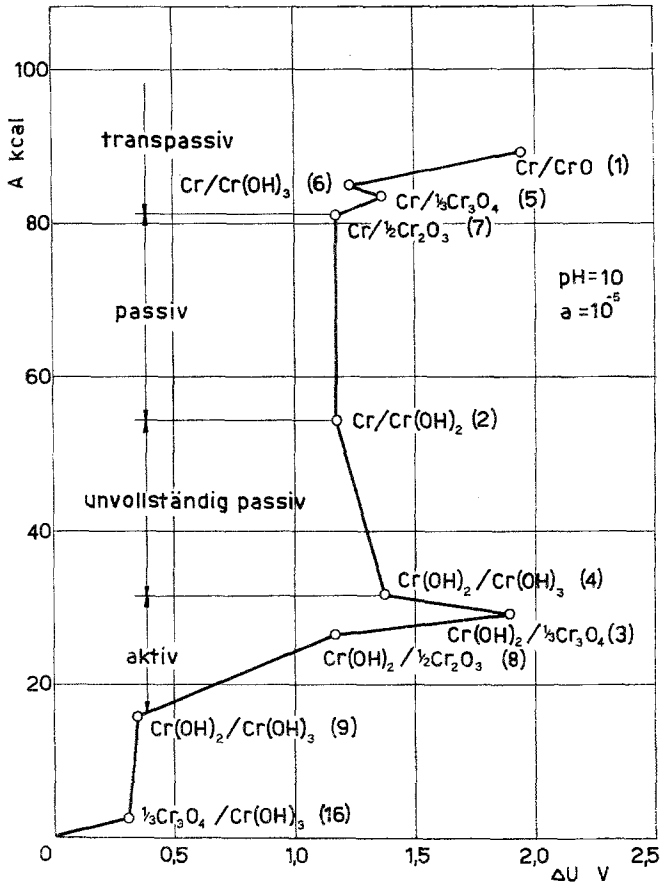


Abb. 7. Anodische thermodynamische Kurve am Stoffsystem Cr/wässrige Lösung bei $\text{pH} = 10$

Ferner ist in Abb. 6, 7, 8 und 9 das Überspannungs-Maximum, so wie in sauren Lösungen, durch die Oxydation von $\text{Cr}(\text{OH})_2$ in Cr_2O_3 gekennzeichnet. Mithin läßt sich deutlich die Verminderung der anodischen Überspannung, u. zw. die Grenze zwischen dem aktiven und dem unvollständig passiven Chrom, feststellen.

Bei höheren elektrochemischen Affinitäten tritt das zweite Überspannungs-Maximum in transpassiven Bereich auf. In neutralen Lösungen entspricht dieses Maximum der Oxydation des metallischen Chroms mit Wasser in $\frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$. In stark alkalischer Lösung ($\text{pH} = 14$) entspricht das zweite Maximum der Oxydation von Cr zu CrO.

Nach den hier beschriebenen Ergebnissen ist die Annahme der Bildung einer Deckschicht-Elektrode $\text{Cr}^{1/2}\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$ am passiven Chrom in neutraler und alkalischer Lösung berechtigt. Die Flade-Bezugsspannung entspricht der reversiblen Bezugsspannung der Elektrodenreaktion und folgt der Beziehung (17).

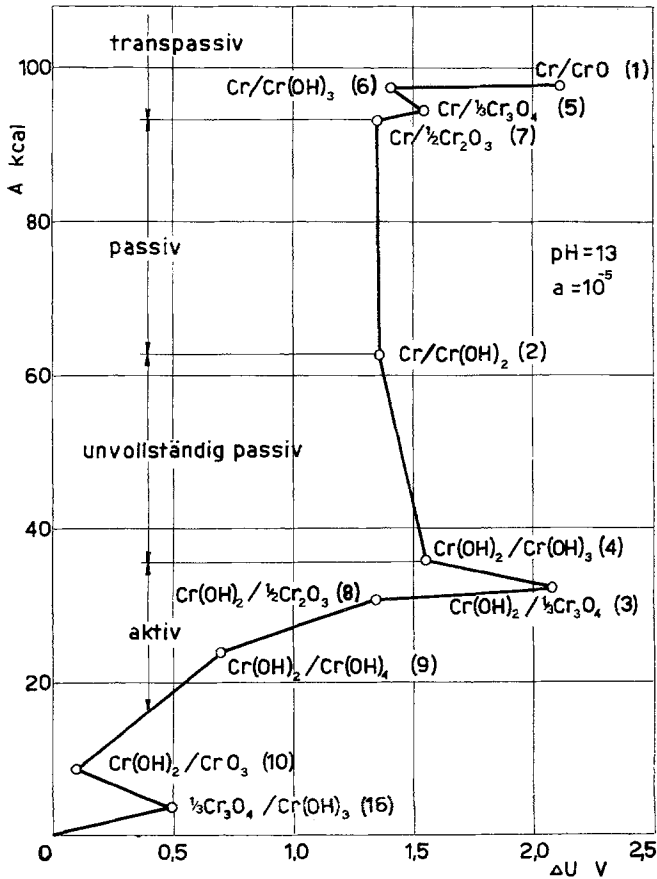


Abb. 8. Anodische thermodynamische Kurve des Chroms bei $\text{pH} = 13$

7. Bestimmung der Affinität der Kopplungsreaktion

Bei Vorgabe des pH -Werts und der Aktivität läßt sich die Affinität der Kopplungsreaktion

$$A = nF | U_{\text{H, k}} - U_{\text{H, a}} | \quad (21)$$

aus den Bezugsspannungen der kathodischen $U_{\text{H, k}}$ und anodischen $U_{\text{H, a}}$ Elektrodenreaktionen berechnen. Bei $A > 0$ verläuft die Reaktion frei-

willig. In Tab. 6 ist der Aufbau der chemischen Reaktionen bei verschiedenen pH-Werten, wobei die Elektrodenreaktionen

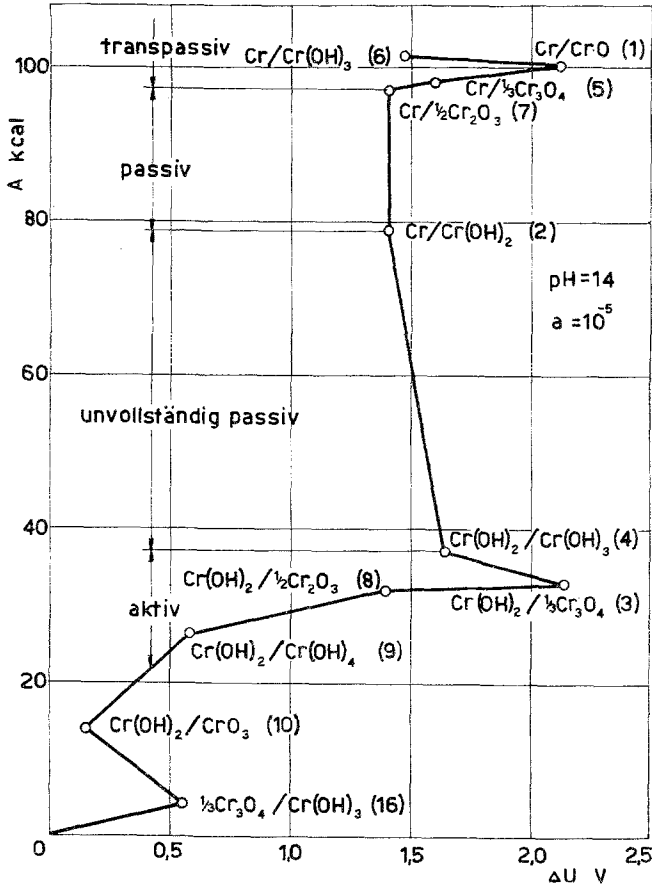
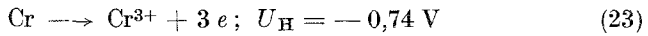
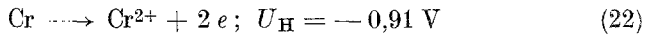


Abb. 9. $A/\Delta U$ -Kurve am Stoffsystem Cr/wässrige Lösung bei $\text{pH} = 14$

dem transpassiven Bereich und andere Elektrodenreaktionen dem passiven und unvollständig passiven Bereich angehören, dargestellt. Aus der ersten Spalte ergibt sich zugleich die mögliche Bildung verschiedener Deckschichten an der Chromelektrode.

Bei $\text{pH} = 0$ und $a_{\text{Cr}^{3+}} = 1$ löst sich das Chrom unter Wasserstoffentwicklung mit der positiven Affinität $+ 42,12 \text{ kcal}$ auf. Die chemische Reaktion f) unter derselben Bedingung ($a_{\text{Cr}^{3+}} = 1$) kann mit der Affinität $+ 51,57 \text{ kcal}$ ablaufen. Die Bindung des Sauerstoffs mit den Wasser-

Tabelle 6. Aufbau chemischer Reaktionen aus den Elektrodenreaktionen ($\alpha_1 = 1$)

Chemische Reaktion	Elektrodenreaktion		pH	Affinität, kcal
	kathodisch ablaufend	anodisch ablaufend		
a) $\text{Cr} + 2 \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{H}_2$	$e + \text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 e$	0 4	+ 42,12 + 31,22
b) $\text{Cr} + 2 \text{H}^+ +$ $+ \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ +$ $+ 2 e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 e$	0 7	+ 103,40 + 79,70
c) $\text{Cr} + 2 \text{Cr}(\text{OH})_2 +$ $+ 2 \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow 2 \text{Cr}(\text{OH})_2 +$ $+ \text{Cr}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \leftarrow$ $\leftarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 +$ $+ \text{H}^+ + e$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 e$	0 4 10	+ 1,11 — 5,16 — 21,54
d) $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 +$ $+ 6 \text{H}^+ \rightarrow$ $3 \text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftarrow$ $\leftarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ +$ $+ 2 e$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 e$	0 7 10	+ 46,16 — 11,07 — 68,13
e) $\text{Cr}(\text{OH})_2 +$ $+ 2 \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftarrow$ $\leftarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 +$ $+ 2 \text{H}^+ + 2 e$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 e$	0 7 14	+ 14,89 — 4,07 — 23,15
f) $\text{Cr} + 3 \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3/2 \text{H}_2$	$e + \text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{H}_2$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 e$	0 4 7	+ 51,47 + 35,14 + 22,83
g) $\text{Cr} + 3/4 \text{O}_2 +$ $+ 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} +$ $+ 3/2 \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ +$ $+ 2 e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 e$	0 4 7	+ 166,49 + 120,17 + 107,85

stoffionen unter Oxydation des metallischen Chroms in Cr^{2+} und Cr^{3+} ist ein freiwilliger Vorgang in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen. Beispiele e) und d) zeigen den möglichen Aufbau der Deckschicht-Elektroden $\text{Cr}/\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$.