

Thermodynamisch—kinetische Gesichtspunkte zur Eisen-Korrosions-Elektrode

Von

T. Marković

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1966)

Bei der Untersuchung der Eisen-Korrosionselektroden als zweifache Elektroden wurde das „Überlagerungsprinzip“ des stofflich und energetisch ungestörten Ablaufs der Elektrodenreaktionen berücksichtigt. Verschiedene Anwendungsbeispiele, insbesondere die Aufstellung thermodynamisch—kinetischer Polarisations-Diagramme bei der Korrosion und der Inhibition und das $U_H(J_a)$ -Diagramm der anodischen Selbstpassivierung des Eisens, werden näher betrachtet*.

In the investigation of iron-corrosion-electrode as duplex electrode the principle of superposing with respect to the material and energy of undisturbed flow of the electrode reactions was considered. Various applications, in particular the establishment of the thermodynamic—kinetic current-potential diagram of corrosion and inhibition, and the $U_H(a_i)$ diagram of the anodic selfpassivation of iron were considered more closely.

* In der Arbeit verwendete Formelzeichen:

$U_{H, \alpha}$	Gleichgewichts-Bezugsspannung für die Elektrodenreaktion α
a_i	Aktivität des Stoffes i
U_H	Bezugsspannung der Normalwasserstoffelektrode
n_α	Ladungszahl der Elektrodenreaktion α
ΔU_α	Brutto-Überspannung $U_H - U_{H, \alpha}$ thermodynamisch formuliert
$U_{H, \alpha}(J)$	Arbeitsspannung der Elektrode α
$\Delta U_\alpha(J)$	Brutto-Überspannung $\equiv U_{H, J} - U_{H, \alpha}$
$R_{\alpha, \text{pol.}}$	Reaktionswiderstand der Elektrodenreaktion α
$U_{H, R}$	Ruhe-Bezugsspannung
$\eta_{(J)}$	Brutto-Polarisation $U_{H(J)} - U_{H, R}$

1. Einleitung

Am Stoffsystem Eisen/wäßriger Elektrolyt können gleichzeitig mehrere stofflich mögliche Elektrodenreaktionen ablaufen. Zu jeder Elektrodenreaktion α gehört die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Gleichgewichts-Bezugsspannung $U_{\text{H}, \alpha}$. Trägt man die Gleichgewichts- U_{H} -Werte der Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Eisen/wäßrige Lösung als Funktion der Aktivität a_i und des Drucks p_i der Reaktionsteilnehmer auf, so erhält man ein Spannungs(U_{H})-Aktivitäts(a_i)-Diagramm^{1, 2}, d. h. eine graphische Darstellung des Eisens als mehrfache Elektrode.

2. Thermodynamische und kinetische Formulierung der Brutto-Überspannung der einfachen und der zweifachen Elektroden

Bei Vorgabe einer Bezugsspannung $U_{\text{H}, \alpha}$ kann die zugehörige Brutto-Überspannung der einfachen Elektrode α aus einem $U_{\text{H}}(a_i)$ -Diagramm entnommen werden^{1, 2}

$$\Delta U = U_{\text{H}} - U_{\text{H}, \alpha} \quad (1)$$

Ist $U_{\text{H}} = 0$, zeigt sich jede nach der Gl. (1) berechnete Brutto-Überspannung als Abweichung der Bezugsspannung von der Gleichgewichtsspannung der Normalwasserstoffelektrode. Wenn nur eine Elektrodenreaktion α abläuft, läßt sich die kinetische Brutto-Überspannung

$$\Delta U_{\alpha(J)} \equiv U_{\text{H}, J} - U_{\text{H}, \alpha} \quad (2)$$

auswerten.

Ist $\Delta U_{\alpha} \equiv \Delta U_{\alpha(J)}$, so ist aus den Gl. (1) und (2) $U_{\text{H}} \equiv U_{\text{H}(J)}$. Mithin kann die Normalwasserstoffelektrode als die Arbeitselektrode angesehen

C_a und C_k	Maßgebender Faktor der anodischen (C_a) und kathodischen (C_k) Elektrodenreaktion
F	Faraday-Konstante
\tilde{A}	Thermodynamische elektrochemische Elektrodenreaktions-Affinität
$\tilde{A}_{(J)}$	Kinetische elektrochemische Elektrodenreaktions-Affinität
A	Chemische Affinität, thermodynamisch definiert
$A_{(J)}$	Chemische Affinität, thermodynamisch-kinetisch definiert
J	Gesamtstrom **
J_{α}	Teilstrom der Elektrodenreaktion α
$U_{\text{H}, F, \alpha}$	Anodische Flade-Bezugsspannung
$U_{\text{H}, F}$	Anodische Flade-Grund-Bezugsspannung.

** In den Abb. als I bezeichnet.

¹ K. Nagel, Z. Elektrochem. **55**, 144 (1951).

² K. Nagel, Passivierende Filme und Deckschichten, S. 92 Berlin (1956).

werden. Die elektrochemische Elektrodenreaktions-Affinität läßt sich aus der Brutto-Überspannung ΔU_α und $\Delta U_{\alpha(J)}$ nach

$$|\tilde{A}_\alpha| = n \cdot F |\Delta U_\alpha| \quad (3)$$

$$|A_{\alpha(J)}| = n \cdot F |\Delta U_{\alpha(J)}| \quad (4)$$

berechnen, wobei n die Zahl der beim Ablauf der Elektrodenreaktion umgesetzten Ladungsäquivalente bedeutet.

Für jede der beiden Elektrodenreaktionen α und β einer zweifachen Elektrode läßt sich die zugehörige Brutto-Überspannung

$$\Delta U_\alpha = U_H - U_{H,\alpha}; \quad \Delta U_{\alpha(J)} = U_{H,\alpha(J)} - U_{H,\alpha} \quad (5)$$

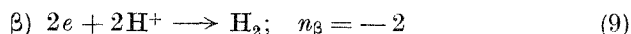
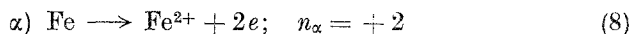
$$\Delta U_\beta = U_H - U_{H,\beta}; \quad \Delta U_{\beta(J)} = U_{H,\beta(J)} - U_{H,\beta} \quad (6)$$

angeben. Hierbei bedeutet α die Elektrodenreaktion mit der niedrigeren und β die mit der höheren Bezugsspannung.

Die anodische und kathodische Brutto-Überspannung zeigt sich als die elektrochemische Kraft der Zelle



die vereinfacht mit den Brutto-Elektrodenreaktionen



dargestellt werden kann. Diese sind so formuliert, daß $n_\beta = -n_\alpha$. Hierbei handelt es sich um eine freiwillige Reaktion in anodischer Richtung $\Delta U_\alpha > 0$, und in kathodischer Richtung $\Delta U_\beta < 0$. Bei $\Delta U_\alpha = \Delta U_\beta$ liegt eine Doppelgleichgewichts-Elektrode, bei $\Delta U_\alpha \neq \Delta U_\beta$ eine Mischelektrode vor.

Die Brutto-Polarisation und Brutto-Überspannung einer Mischelektrode ist durch die Beziehungen

$$\eta_{\alpha(J)} = U_{H,R} - U_{H,\alpha(J)}; \quad \Delta U_{\alpha(J)} = U_{H,R} - U_{H,\alpha} \quad (10)$$

$$\eta_{\beta(J)} = U_{H,\beta(J)} - U_{H,R}; \quad \Delta U_{\beta(J)} = U_{H,\beta} - U_{H,R} \quad (11)$$

als Abweichung der Arbeitsspannungen $U_{H,\alpha(J)}$ und $U_{H,\beta(J)}$ bzw. der Gleichgewichtsspannungen $U_{H,\alpha}$ und $U_{H,\beta}$ von der Ruhe-Bezugsspannung $U_{H,R}$ gegeben.

3. Das thermodynamisch-kinetische Polarisations-Diagramm $U_{H(J)}$ einer Korrosionselektrode

Abb. 1 zeigt schematisch die Eigenschaften der zweifachen Elektrode an Hand eines thermodynamisch—kinetischen Polarisations-Diagrammes. Die Darstellung der kathodischen und anodischen thermodynamisch—kinetischen Polarisationskurven als Geraden ergibt

$$U_{H, \alpha} - \Delta U_{\beta(J)} \cdot J_{\beta} = U_{H, \alpha} - \Delta U_{\alpha(J)} \cdot J_{\alpha} \quad (12)$$

Bei $J_{\alpha} = J_{\beta} = J$ ist

$$J = \frac{U_{H, \alpha} - U_{H, \beta}}{\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}} \quad (13)$$

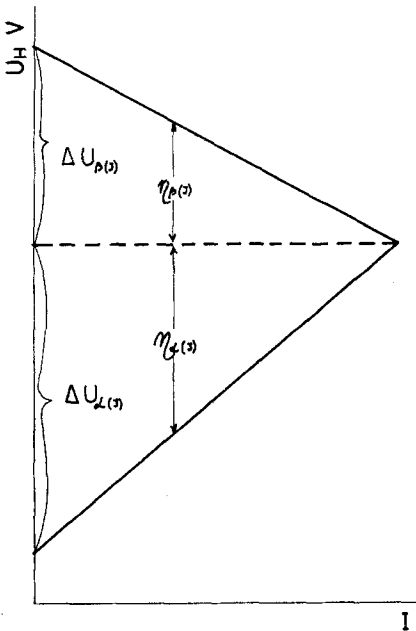


Abb. 1

Abb. 1. $U_H(J)$ -Diagramm ohne Belastung für die Eisenelektrode unter Wasserstoffentwicklung im Sinne des Evans-Dreiecks.

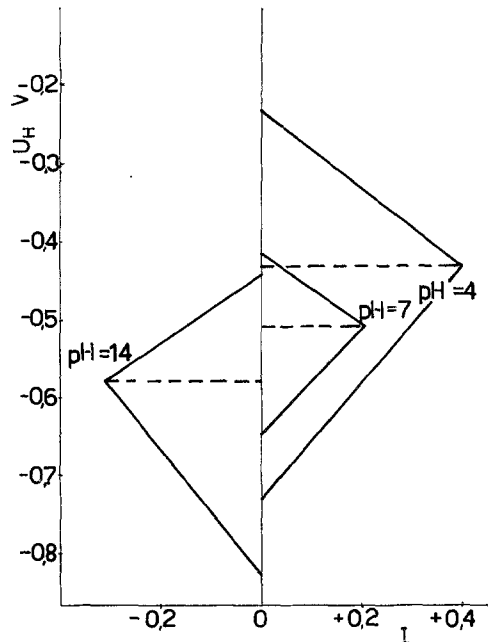


Abb. 2

Abb. 2. $U_H(J)$ -Diagramm der Eisenauflösung bei verschiedenen pH-Werten

Sind die Gleichgewichts-Bezugsspannungen $U_{H, \alpha}$ und $U_{H, \beta}$ bekannt, so läßt sich außer dem $U_H(a_i)$ -Diagramm auch ein $U_H(J, J_{\alpha}, J_{\beta})$ -Diagramm aufstellen^{3, 7}. Die durch die Gl. (13) gegebene Formulierung des Gesamtstroms ergibt die Möglichkeit der Aufstellung des thermodynamisch—kinetischen Polarisations-Diagrammes (Abb. 1 und 2) bei bekannter Ruhe-Bezugsspannung.

Bei dieser Behandlung wurde die Annahme gemacht, daß die Eisenauflösung als anodische Elektrodenreaktion unter Wasserstoffentwicklung als kathodische Elektrodenreaktion ungestört abläuft.

³ E. Lange und H. Göhr, Z. Elektrochem. 63, 74 (1959); Thermodynamische Elektrochemie, Heidelberg (1962).

Besondere Schwierigkeiten, die bei der Kopplung von zwei oder mehr potentialbestimmenden Elektrodenreaktionen eintreten, werden durch das Überlagerungsprinzip⁴⁻⁵, das Prinzip der additiven Zusammensetzung aller Teilvorgänge an einer Elektrodenoberfläche, mit stofflich und energetisch ungestörter Überlagerung vermieden.

4. Stationäre Teilströme J_α , J_β und J

Mit Rücksicht auf einen CITCE-Vorschlag⁶ gilt:

$$R_{\text{pol}} = \frac{\Delta U_{(J)}}{J} \quad (14)$$

Zum Ablauf jeder Elektrodenreaktion α und β gehört je ein Teilstrom

$$J_\alpha = \frac{\Delta U_{\alpha(J)}}{R_{\text{pol } \alpha}} \quad (15)$$

$$J_\beta = \frac{\Delta U_{\beta(J)}}{R_{\text{pol } \beta}} \quad (16)$$

wobei R_α und R_β die entsprechenden Reaktionswiderstände sind. Multipliziert man die Gl. (14) mit dem Produkt $n_\alpha \cdot F$, so erhält man

$$\Delta U_{\alpha(J)} n_\alpha \cdot F = R_{\text{pol } \alpha} \cdot J_\alpha \cdot n_\alpha \cdot F \quad (17)$$

Die linke Seite der Gl. (17) ist die elektrochemische Elektroden-Reaktionsaffinität $\tilde{A}_{\alpha(J)}$ laut (4):

$$\tilde{A}_{\alpha(J)} = R_{\text{pol } \alpha} \cdot J_\alpha \cdot n_\alpha \cdot F \quad (18)$$

Zum Ablauf der Elektrodenreaktion gehört eine elektrochemische Reaktionsaffinität $\tilde{A}_{\beta(J)}$ und ein Teilstrom J_β

$$\tilde{A}_{\beta(J)} = R_{\text{pol } \beta} \cdot J_\beta \cdot n_\beta \cdot F \quad (19)$$

Die Summe der elektrochemischen Affinitäten

$$\tilde{A}_{\alpha(J)} + \tilde{A}_{\beta(J)} = A_{(J)} \quad (20)$$

ergibt die Affinität $A_{(J)}$ der Kopplungsreaktion. Im stationären Zustand ist

$$J_\alpha + J_\beta = J \quad (21)$$

dem Gesamtstrom J gleich. Die Zahl der verbrauchten oder freigegebenen Elektronen muß in dem resultierenden Vorgang gleich sein: $n_\alpha = -n_\beta = n$

⁴ C. Wagner und W. Traud, Z. Elektrochem. **44**, 391 (1938).

⁵ K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 637 (1938); E. Lange und K. Nagel, Z. Elektrochem. **44**, 792, 856 (1938).

⁶ P. Van Rysselberghe, Z. Elektrochem. **58**, 535 (1954).

$$A_{(J)} = R_{\text{pol}} \cdot J \cdot n \cdot F \quad (22)$$

Beim Einsetzen von $R_{\text{pol}} = \frac{U}{J}$ erhält man die fundamentale Gleichung

$$A = U \cdot n \cdot 23060 \text{ cal} \quad (23)$$

für die Auswertung der Energie des elektrochemischen Vorgangs. Der Wert 23060 stellt also den Kapazitätsfaktor für ein elektrochemisches Äquivalent vor.

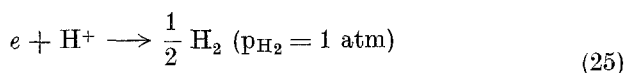
5. Korrosionselektrode

Eine wichtige Art der 2-2fachen Mischelektroden³ sind die Korrosions-
elektroden mit einem Redoxsystem. Hierbei handelt es sich um die
gesamtstromlose Metallauflösung, d. h. die freiwillig verlaufende Korro-
sion. Die Korrosion des Eisens in einer wäßrigen sauren Lösung läßt sich
vereinfacht durch die anodische Auflösung des Metalls



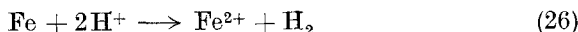
$$U_{\text{H}, 1} = -0,44 + 0,0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

und die kathodische Brutto-Elektrodenreaktion



$$U_{\text{H}, 2} = -0,0591 \text{ pH}$$

darstellen. Die Kopplungsreaktion ist die gesamte Korrosionsreaktion



die bei $U_{\text{H}, 25} > U_{\text{H}, 24}$ freiwillig ablaufen kann.

Die aufgelöste Eisenmenge und der entwickelte Wasserstoff läßt sich
an Hand rein thermodynamischer Daten nach

$$\frac{U_{\text{H}, \alpha}}{\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}} \quad (27)$$

bzw.

$$\frac{U_{\text{H}, \beta}}{\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}} \quad (28)$$

berechnen. Mithin ergibt sich

$$1 = \frac{U_{\text{H}, \beta} - U_{\text{H}, \alpha}}{\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}} \quad (29)$$

Der Strom kann die Dimension Ampere haben, wenn die Gesamtüberspannung nach

$$\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)} = \Delta U_{(J)} = R_{\text{pol}} \cdot J \quad (30)$$

definiert ist. Dann ist

$$J = \frac{U_{\text{H},\beta} - U_{\text{H},\alpha}}{R_{\text{pol}}} \quad (31)$$

Die Grenzwerte des Gesamtstromes sind 0 und 1; die Teilströme können sogar auch Werte annehmen, die größer oder kleiner als 1 sind³. Wenn die vorgegebenen Aktivitätswerte nicht dem Gleichgewicht entsprechen, dann gilt:

$$J_{\alpha} = \frac{\tilde{A}_{\alpha(J)}}{(\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}) \cdot n \cdot F} \quad (32)$$

bzw.

$$J_{\beta} = \frac{\tilde{A}_{\beta(J)}}{(\Delta U_{\alpha(J)} + \Delta U_{\beta(J)}) \cdot F} \quad (33)$$

6. Die Ruhe-Bezugsspannung

Die Lage der stromlosen Ruhe-Bezugsspannung $U_{\text{H},R}$ läßt sich mit der Ungleichung

$$U_{\text{H},\alpha} < U_{\text{H},R} < U_{\text{H},\beta} \quad (34)$$

definieren^{3, 7}.

Der maßgebende Faktor für den anodischen und kathodischen Ablauf der Elektrodenreaktionen C_{α} und C_{β} ist mit den zugehörigen Überspannungen⁸

$$C_{\alpha} = \frac{\Delta U_{\alpha}}{\Delta U + \Delta U_{\beta}} \quad (35)$$

$$C_{\beta} = \frac{\Delta U_{\beta}}{\Delta U + \Delta U_{\beta}} \quad (36)$$

definiert, wobei $C_{\alpha} + C_{\beta} = 1$. Mithin läßt sich die Ruhe-Bezugsspannung $U_{\text{H},R}$ nach

$$C_{\alpha} = \frac{U_{\text{H},R} - U_{\text{H},\alpha}}{U_{\text{H},\beta} - U_{\text{H},\alpha}} \quad (37)$$

und

⁷ E. Lange und H. Göhr, Z. Elektrochem. **63**, 74 (1959).

⁸ T. Marković und Z. Pavlović, Werkstoffe u. Korros. **14**, 947 (1963).

$$C_{\beta} = \frac{U_{H, \beta} - U_{H, R}}{U_{H, \beta} - U_{H, \alpha}} \quad (38)$$

auswerten⁹.

Im stromlosen Zustand ist das $U_{H, R}$ der Korrosionselektrode von der Aktivität der Reaktionsteilnehmer und vom pH abhängig.

7. Anwendungsbeispiele

a) Korrosion des Eisens in sauren Lösungen

Die freiwillige Korrosion des Eisens unter Wasserstoffentwicklung in einer wäßrigen sauren Lösung wird zunächst als einfaches Beispiel mit Berücksichtigung der Elektrodenreaktionen (24) und (25) behandelt werden.

Vorgegebene Werte: pH = 4, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-5} m$

$$U_{H, 24} = -0,588 \text{ V}; \quad U_{H, 25} = -0,236 \text{ V}$$

$$\Delta U_{24} = 0,588 \text{ V} \quad \Delta U_{25} = +0,236 \text{ V}$$

$$J_{24} = 0,714 \quad J_{25} = -0,236$$

$$J = 0,428$$

$$U_{H, R} = -0,337 \text{ V}.$$

Es besteht also eine positive thermodynamische Brutto-Überspannung für den Ablauf der Elektrodenreaktion 24 in anodischer Richtung mit + 27,12 kcal. Gleichzeitig besteht aber eine positive Überspannung für den Ablauf der Elektrodenreaktion 25, wobei $A_{25} = + 10,86$ kcal ist. In jedem Phasenschema ist die Richtung der Elektrodenreaktionen festgelegt. Von der Richtung der Elektrodenreaktion hängt das Vorzeichen der Ladungszahl und die Elektrodenreaktions-Affinität ab. Mithin ist die Affinität der Kopplungsreaktion die algebraische Summe der elektrochemischen Elektrodenreaktions-Affinitäten

$$A = (+ A_{24}) + (- A_{25}) = + 16,24 \text{ kcal.} \quad (39)$$

Die Größe der herrschenden Brutto-Überspannungen bei der Misch-elektrode

$$\Delta U_{24(J)} = + 0,251 \text{ V} \quad (40)$$

und

$$\Delta U_{25(J)} = + 0,101 \text{ V} \quad (41)$$

unterscheidet sich von den thermodynamischen Brutto-Überspannungen.

⁹ T. Marković, Werkstoffe u. Korros. **15**, 543 (1964).

Bei $J > 0$ durch Hemmung der Elektrodenreaktionen können die entsprechenden Polarisationen berechnet werden.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde die Eisenauflösung mit der Elektrodenreaktion 24 und 25 behandelt. Demgegenüber muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß auch die anderen stofflich möglichen

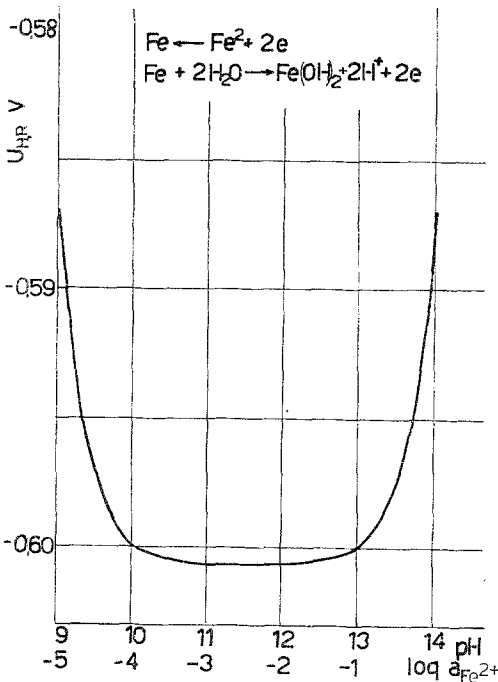


Abb. 3

Abb. 3. Die pH-Abhängigkeit der Ruhe-Bezugsspannung für die Elektrodenreaktionen 42 und 43 im pH-Bereich 9—14

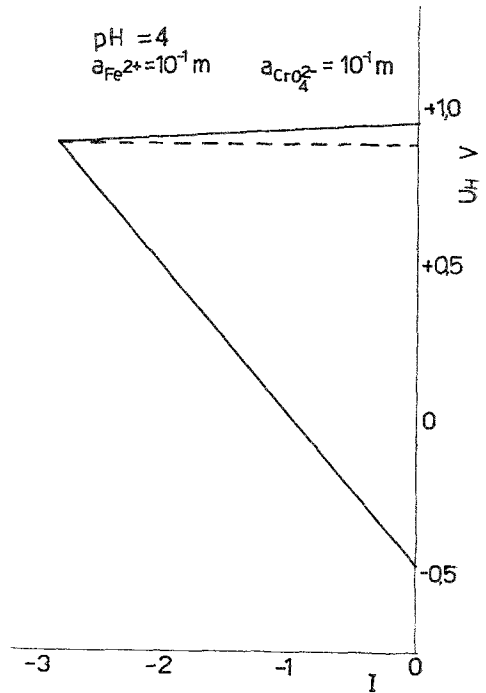


Abb. 4

Abb. 4. Thermodynamisch—kinetisches Polarisations-Diagramm für die Inhibition der Korrosion des Eisens bei pH 4 mit Zusatz von Chromaten ($a_{CrO_4^{2-}} = 10^{-1}$)

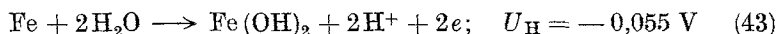
Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Eisen/wäßrige Lösung beteiligt sind. Dies entspricht dem Begriff des Eisens als *mehrfache Mischelektrode*, der als Gegenstand einer neuen Abhandlung an dieser Stelle diskutiert wird.

b) *Abhängigkeit der Ruhe-Bezugsspannung vom pH-Wert*

Aus Abb. 3 läßt sich der charakteristische Verlauf der Ruhe-Bezugsspannung in Abhängigkeit vom pH-Wert für den kathodischen Ablauf der Elektrodenreaktion

$$Fe \leftarrow Fe^{2+} + 2e; \quad U_H = -0,44 \text{ V} \quad (42)$$

und den anodischen Ablauf der Elektrodenreaktion



entnehmen.

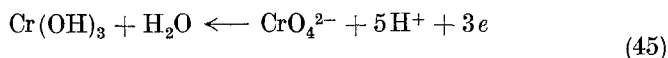
Die Kopplungsreaktion



kann im pH-Bereich 9—14 mit den Gleichgewichtsaktivitäten der Fe^{2+} -Ionen 1×10^{-5} freiwillig ablaufen. Es besteht also eine positive Affinität für die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Bei $\text{pH} < 9$ ist das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nicht erreicht, da eine Umkehr in der Richtung der Elektrodenreaktionen 42 und 43 stattfindet. Die formal denkbare chemische Reaktion 44 hat eine positive chemische Affinität für die Auflösung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

c) Thermodynamisch-kinetisches Polarisationsdiagramm für die Inhibition der Korrosion des Eisens mit Chromaten

Die inhibierende Wirkung vom Chromaten auf die Korrosion des Eisens bei $\text{pH} = 4$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-1}$, $a_{\text{CrO}_4^{2-}} = 10^{-1}$ läßt sich durch die anodische Elektrodenreaktion des Eisens 24 und die kathodische Elektrodenreaktion des Chroms



$$U_{\text{H}, 45} = 1,386 - 0,0985 \text{ pH} + 0,0197 \log a_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

an Hand des thermodynamisch-kinetischen Polarisations-Diagrammes untersuchen (Abb. 4). Dabei entsteht die chemische Kopplungsreaktion



die der Bildung einer einfachen Deckschichtelektrode $\text{Fe}/\frac{2}{3} \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die in diesem Falle herrschende Ruhe-Bezugsspannung $U_{\text{H}, R} = +0,87 \text{ V}$ ist negativer als die Bezugsspannung der kathodischen Elektrodenreaktion für die Reduktion von Chromaten und positiver als die Bezugsspannung der anodischen Elektrodenreaktion des Eisens.

d) Thermodynamische und thermodynamisch—kinetische Kurve des Eisens bei Selbstpassivierung

Trägt man bei vorgegebenem pH-Wert und der Aktivität die elektrochemische Affinitäts- A -Werte der verschiedenen am Stoffsystem Eisen/

wäßriger Elektrolyt möglichen Elektrodenreaktionen bezogen auf 1 Fe-Atom in Abhängigkeit vom Brutto-Überspannungs- ΔU -Wert auf, so liefert ein $A(\Delta U)$ -Diagramm die anodische und kathodische thermodynamische Polarisationskurve (Abb. 5). Aus dem Verlauf der anodischen thermodynamischen Polarisationskurven lassen sich die Bereiche, in

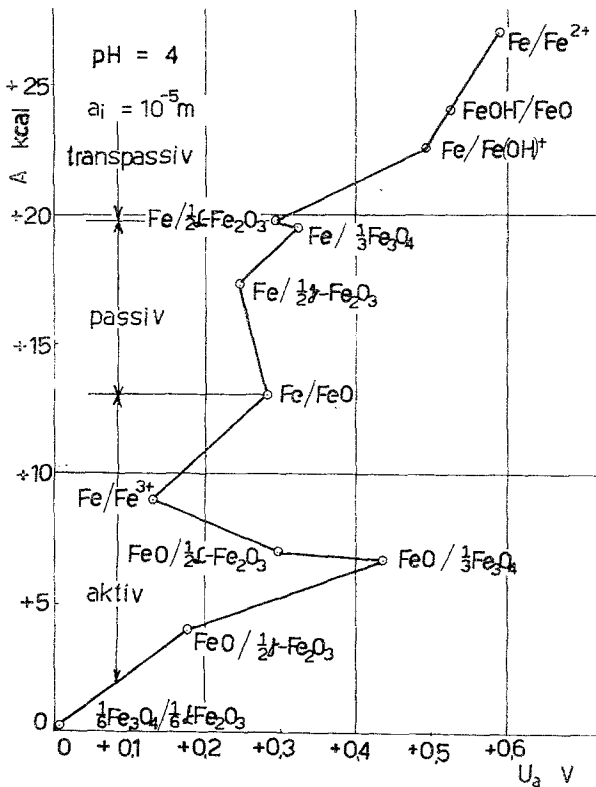


Abb. 5. Anodische thermodynamische Polarisationskurve bei pH 4 ($a_i = 10^{-5} m$)

denen Eisen aktiv, passiv und transpassiv ist, abgrenzen^{9, 10}. Die kathodische thermodynamische Polarisationskurve gehört zum Gebiet der Immunität.

Die thermodynamisch—kinetische Deutung des bekannten experimentell ermittelten Stromverlaufes bei der anodischen Eisenpassivierung läßt sich aus Abb. 5 entnehmen. Der zur anodischen Selbstpassivierung des Eisens benötigte anodische Strom läßt sich nach

$$J_a = \frac{-U_{H, a}}{\Delta U_{a(j)} + \Delta U_{k(j)}} \quad (47)$$

¹⁰ T. Marković, Mh. Chem. 96, 968 (1965).

berechnen. Die Größe des Teilstroms J_a bezogen auf 1 Fe-Atom ermöglicht zugleich eine Aussage über die anodische Reaktionsgeschwindigkeit. Am *aktiven* Eisen ist die Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen und die Schichtbildung $\text{FeO}/\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}/\frac{1}{2} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erkennbar. Am *passiven* Eisen erfolgt die Bildung der Fe/FeO-Deckschicht mit der größten Geschwindig-

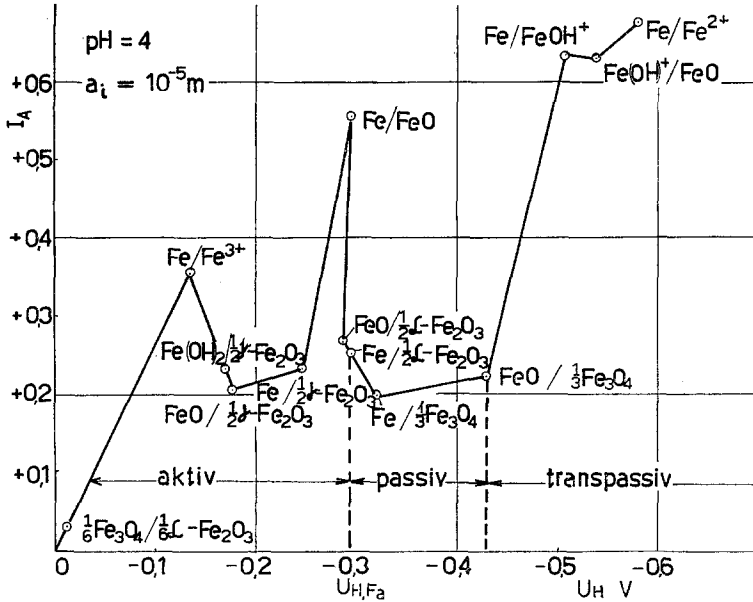


Abb. 6. Thermodynamisch-kinetische Kurve der Eisenselbstpassivierung bei pH 4 ($\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-5}$)

keit. Die stabile $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht hat den maßgebenden Einfluß auf die Deckschicht-Bildung $\text{Fe}/\text{FeO}/\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}/\frac{1}{2} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ am passiven Eisen. Mit der kleinsten Geschwindigkeit kommt es zur Bildung einer einfachen Deckschichtelektrode $\text{Fe}/\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4$. Dem transpassiven Bereich entspricht die Bildung von Fe^{2+} -Ionen, die in bezug auf alle untersuchten Elektronenreaktionen die relativ größte Geschwindigkeit hat. Hierbei soll noch kurz angegeben werden, daß die Bildung von FeOH^+ aus Fe und von FeO aus FeOH^- bei höheren Bezugsspannungen und mit kleinen Geschwindigkeiten als die Auflösung des Eisens zu Fe^{2+} -Ion erfolgt. Diese Tatsache bietet ein nützliches Material für die gründlichere Untersuchung des Mechanismus der Korrosion des Eisens im transpassiven Bereich dar.

Die pH-Abhängigkeit der graphisch ermittelten anodischen *Flade*-Bezugsspannung des Eisens folgt der Beziehung

$$U_{H, F, \alpha} = U_{H, F, \alpha} - 0,059 \text{ pH}, \quad (48)$$

wobei $U_{H, F, \alpha} = -0,059 \text{ V}^{11}$ ist. So läßt sich für Eisen bei pH 4 aus Abb. 6 sogar in guter Übereinstimmung mit experimentellen Angaben die anodische *Flade*-Bezugsspannung mit $+0,32 \text{ V}$ entnehmen. Dieses charakteristische Verhalten des Eisens wurde in neutralen und alkalischen Lösungen mehrmals nachgewiesen¹²⁻¹³.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß eine reale Eisenelektrode immer der zusätzlichen anodischen Polarisation als Folge des inneren kathodischen Stromes ausgesetzt ist. Mithin ist der äußere anodische Strom des Eisens nur ein Teil des gesamten anodischen Stromes. Bei zeitlich veränderlicher Stromdichte

$$J = J(t)_U; \quad U_H = \text{const.}$$

wird sich die anodische potentiostatische Kurve einer realen Eisenelektrode eigentlich von der Selbstpassivierungs-Kurve unterscheiden.

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Rates für Wissenschaft SR BiH in Sarajevo durchgeführt. Herrn Professor Dr. C. Wagner danke ich für wertvolle Diskussionen.

¹¹ U. F. Franck, Z. Naturforsch. **4 a**, 378 (1949).

¹² K. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. [N. F.] **15**, 149 (1958).

¹³ B. Kabanov und D. Leikis, Acta fisikochim. SSSR **21**, 769 (1964).