

**DIE ROLLE DER ÜBERSPANNUNG UND DES OHMWIDERSTANDES
BEI DER PASSIVIERUNG VON BLEI**

Von B. N. KABANOV

(Vorgelegt von A. N. Frumkin, Mitglied der Akademie, den 31. I. 1941)

Die Passivierung von Metallen durch Bildung an ihrer Oberfläche einer unlöslichen Salzschrift lässt sich bequem an dem Beispiele Blei + Schwefelsäure erforschen. W. Müller ⁽¹⁾ hat eine Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiete veröffentlicht. Seine quantitative Theorie der Passivierung hat bisher nur wenig Widerspruch ⁽²⁾ gefunden; sie beruht auf der Annahme, dass der Anstieg des Elektrodenpotentials im Moment der Passivierung bei anodischer Polarisation ausschließlich durch das Anwachsen des ohmschen Widerstands in den Poren bedingt ist, welche die passivierende Salzschrift durchsetzen.

Um diese Annahme zu beweisen, hat W. Müller den Widerstand der passiven Elektrode unmittelbar mittels Wechselstrom gemessen. Wir wollen diese Messung, welche W. Müller's Theorie des Passivzustandes begründet, hier näher betrachten. W. Müller hat beobachtet, dass der Widerstand einer passiven Elektrode einige Tausende Ohm pro 1 cm² ihrer Oberfläche beträgt*. Bei diesen Messungen wurde aber die Verschiebung der Phasen des Wechselstroms nicht in Betracht gezogen; der ermittelte Widerstand ist ein effektiver Widerstand und enthält ausser dem ohmschen auch den scheinbaren Widerstand, welcher durch die Beladung der elektrischen Doppelschicht und durch die Konzentration, sowie die chemische Polarisation der Elektrode hervorgerufen wird. Dieser scheinbare Widerstand addiert sich zum ohmschen, weil der Polarisations- und der Kapazitätswiderstand der Trennungsfläche zwischen Metall und Lösung in Serie mit dem ohmschen Widerstand geschaltet sind. Mit dem Anwachsen der Frequenz des bei der Widerstandsmessung verwendeten Wechselstroms vermindert sich der Teil des scheinbaren Widerstands, welcher durch die Kapazität der Doppelschicht bedingt ist; derjenige Teil, welchen die Konzentrationspolarisation bedingt, steigt dagegen an; der Teil, welcher durch die Überspannung bei der Entstehung oder Entladung von Bleiionen bedingt ist, hängt nicht von der Frequenz ab, ebenso wie der rein ohmsche Widerstand des Elektrolyten. Jedenfalls ist bei beliebigen Frequenzen der ohmsche Widerstand des Elektrolyten in den Poren der Blei-

* W. Müller und W. Machu ⁽¹⁾ geben in ihrer jüngsten Abhandlung an, dass der Widerstand der passiven Bleielektrode 16000 Ω erreicht. Ihre Berechnung beruht auf Messungen mittels Gleichstrom. Vgl. auch die Untersuchung von Porfirow ⁽²⁾, der bei Anwendung von Wechselstrom einen Widerstand von 60—90 Ω pro 1 cm² beobachtete.

sulfatschicht geringer, als der Gesamtwiderstand, welcher auf gewöhnliche Weise mittels Wechselstrom gemessen wird.

Wir haben den Widerstand der mit einem passivierenden Salzfilm bedeckten Bleielektrode mit Berücksichtigung der Phasenverschiebung bestimmt. Im Frequenzbereich von 500 bis 6000 Hertz haben wir die Kapazität und den Widerstand einer glatten Bleielektrode* im Zustande der maximalen Passivität gemessen, d. i. bei einem Potential von ungefähr +1.3 V gegen die Wasserstoffelektrode. Als Lösung wurde dabei 8 N Schwefelsäure verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Frequenz, Hz	Ohmsche Kompo- nente	Effektiver Widerstand	Winkel der Phasenver- schiebung
500	142	287	60°
3 000	28.5	60	61°
6 000	19.2	36.6	58°

Tabelle 2

Frequenz, Hz	Ohmsche Kompo- nente	Effektiver Widerstand	Winkel der Phasenver- schiebung
500	26	88	73°
3 000	6.5	19	69.5°
6 000	4.8	11.4	65°

Ähnliche Resultate für den Anfangszustand der Passivierung (bei einem Potential von +0.45 V) sind in Tab. 2 gegeben.

Wie ersichtlich, vermindert sich die ohmsche Komponente mit dem Sinken der Frequenz; somit enthält sie ausser dem ohmschen Widerstand auch noch den scheinbaren. Der ohmsche Widerstand einer maximal passiven Elektrode ist geringer als 19 Ohm, und im Anfangsstadium der Passivierung geringer als 5 Ohm. Bei Stromdichten von weniger als 0.01 A/cm² ist also der ohmsche Potentialabfall in den Poren der passivierenden Schicht verschwindend klein im Vergleich mit der Polarisation der Elektrode im passiven Zustande**. Aber auch bei höheren Stromdichten wird das durch Messung ermittelte Elektrodenpotential nicht durch seinen ohmschen Widerstand bestimmt. Thermodynamische Erwägungen ergeben, dass bei anodischer Polarisation einer passiven Elektrode keine Ionen mit höherer Valenz entstehen können [entgegen den Behauptungen von W. Müller (*), falls das Elektrodenpotential geringer ist, als das reversible Potential des Übergangs in ein Ion mit höherer Valenz; ferner, dass die Entstehung des letzteren durch den ohmschen Potentialabfall in der Lösung nicht erleichtert werden kann. Wäre der ohmsche Widerstand bedeutend, so würde das durch Messung ermittelte Gesamtpotential bei der Passivierung durch einen Strom von entsprechender Dichte das Gleichgewichtspotential des Bleisuperoxyds wesentlich überschreiten. Bei einem ohmschen Widerstand von 40 Ω z. B. könnte bei einer Stromdichte von 0.1 A/cm² die Entstehung von vierwertigem Blei erst bei einem gemessenen Potential beginnen, welcher um 4 V grösser ist als das positive Potential der Elektrode PbO₂-PbSO₄. In Wirklichkeit ist aber weder bei den oszillographischen Messungen von W. Müller, noch im Verlaufe unserer Untersuchung solches beobachtet worden. Somit haben die Versuche gezeigt, dass der ohmsche Widerstand an der Potentialänderung beim Passivieren keinen Anteil nimmt.

* Die Elektroden wurden vor dem Versuch anodisch passiviert und dann mittels des Kathodestroms reduziert; dadurch wurde ihre wahre Oberfläche ungefähr zweimal so gross, wie die scheinbare. Diese Grösse wurde durch Messung der Kapazität der Doppelschicht der reduzierten Elektrode bestimmt. Die ohmsche Komponente wurde an Hand eines Schemas der Hintereinanderschaltung berechnet.

** Unsere Versuche haben ergeben, dass für die Passivierung einer Bleielektrode und Wahrung des passiven Zustands (1.3 V) eine Stromstärke von der Grössenordnung 5×10^{-4} A/cm² der scheinbaren Oberfläche ausreicht.

Wir wollen nun versuchen zu erklären, wodurch die Potentialverschiebung bei der Passivierung von Bleielektroden in Wirklichkeit bedingt wird. Betrachten wir die Bleipassivierung in 8 N Schwefelsäure und nehmen (als erste Annäherung) an, dass PbSO_4 in die feste Phase unmittelbar an der Metalloberfläche übergeht. Ferner soll zunächst angenommen werden, dass die Stromdichte in den Poren diejenige des Diffusionsstroms für Schwefelsäure nicht überschreitet. In diesem Fall, der eingehend von Eucken⁽⁵⁾ behandelt worden ist, kann man das Vorhandensein eines zweiten Elektrolyten (PbSO_4) ausser Acht lassen. Somit ändert sich in diesem Fall die Konzentration längs einer Pore bei der Entstehung der Konzentrationspolarisation geradlinig mit der Entfernung*.

Die Grösse des Diffusionsstroms wird durch die Formel

$$I_0 = \frac{3URTqC_0}{\delta} = \frac{3.68 \times 8.31 \times 298 \times q \times 4 \times 10^{-3}}{96500 \times 2.5 \times 10^{-4}} = 8.4q$$

ausgedrückt, wo $U = \frac{u}{F}$ —die absolute Beweglichkeit des Ions SO_4 bedeutet, q —die gesamte Querschnittsfläche der Poren, C_0 —die Säurekonzentration in der Lösung ausserhalb der Poren (in Mol/cm³), δ —die Länge der Poren, ungefähr gleich der Dicke der Bleisulfatschicht.

Bei einer Stromdichte von 42 A/cm² in den Poren (d. i. nur 2 Mal niedriger als der Grenzwert) ist die Konzentration an der Metalloberfläche C_h nur 2 Mal geringer, als in der Mitte der Lösung.

Nach Eucken ist die Summe des ohmschen und des Diffusions-Potentialabfalles an der Elektrode unter diesen Bedingungen gleich

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_0}{C_h} = 18 \text{ mV.}$$

Bei einer Stromdichte von 0.17 A/cm² ist die auf diesem Wege errechnete Summe des ohmschen und des Diffusions-Potentialabfalls gleich 0.1 mV. Andererseits liesse sich bei einer so hohen Stromdichte schon eine bedeutende Polarisation im Zusammenhang mit der Ionisationsüberspannung des Bleis erwarten. Deshalb haben wir die anodische Überspannung des Bleis bei hohen Stromdichten gemessen, und zwar unmittelbar nachdem sich ein stationäres Potential eingestellt hatte; zu dieser Zeit war die effektive Oberfläche der Elektrode, auf Kosten der Belegung durch eine Bleisulfatschicht, noch nicht merklich verringert. Bei der gleichen Stromdichte wurde die Überspannung des Wasserstoffs gemessen, und da die Überspannungskurve keine Biegung nach oben aufwies, kann man schliessen, dass während unserer Messungen die Konzentrationspolarisation und der ohmsche Potentialabfall in der Lösung nur noch ganz unbedeutende Werte erreicht hatten. Bei einer Stromdichte von 0.17 A/cm² (Abb. 1—die Kurve der anodischen

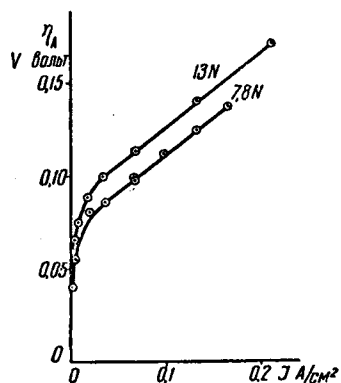


Abb. 1. Anodische Überspannung an Blei in 7.8 N und 13 N Schwefelsäurelösungen bei einer Bedeckung von 0.3 der Bleioberfläche mit Bleisulfat. I ist die Stromdichte nach Umrechnung auf 1 cm² der Oberfläche einer glatten Elektrode.

* Um die hohen Zahlenwerte für den Widerstand in den Poren, welche sich auf Grund der Elektrodenpolarisation errechnen, erklären zu können, nimmt W. Müller ohne Begründung an, dass infolge der Konzentrationspolarisation der spezifische Widerstand der Lösung in den Poren um ein Vielfaches den Volumwiderstand übertrifft und dass er dem spezifischen Widerstand der gesättigten Salzlösung gleich ist.

Überspannung an Blei) beträgt die Überspannung bereits 140 mV, während der ohmsche und der Diffusions-Potentialabfall in den Poren verschwindend klein sind (0.1 mV)*. Somit liegt die Ursache der Potentialverschiebung bei einem passivierenden Strom von konstanter Stärke, wenigstens in den Anfangsstadien der Passivierung, in dem Anwachsen der Überspannung an Blei mit der Erhöhung der Stromdichte in den Poren.

Bei hohen Stromdichten ist die Messung der Überspannung schwerer auszuführen. Die Extrapolation des geradlinigen Teils der Überspannungskurve (Abb. 1) ergibt z. B. für die Stromdichte von 1 A/cm² eine Überspannung von 470 mV bei $\varphi_1 - \varphi_2 = 3.6$ mV. Ist die Extrapolation hier zutreffend, so kann behauptet werden, dass im gesamten Bereiche der Potentialänderung bei der Passivierung (ungefähr 2 Volt) das Elektrodenpotential durch die Überspannung der Bleiionisierung bestimmt wird. Ehe die Stromdichte in den Poren noch eine Grösse erreichen kann, bei welcher der ohmsche Potentialabfall einen merklichen Wert erhält (etwa mehr als 10 mV), überschreitet das Elektrodenpotential die Grösse des Gleichgewichts-Potentials PbO₂—PbSO₄ und beginnt die Bildung von Bleisuperoxyd.

Von diesem Standpunkt aus muss angenommen werden, dass eine Potentialverschiebung, welche dem Übergang in den passiven Zustand entspricht, dann stattfindet, wenn die Stromdichte in den Poren eine gewisse Grösse erreicht hat, unabhängig von der Stärke des polarisierenden Stroms, d. h. der Gesamtquerschnitt der Poren hängt in diesem Moment von der Stromstärke ab. Ebenso muss auch der ohmsche Widerstand beim passiven Zustand der Elektrode von der Stärke des polarisierenden Stroms abhängen, und zwar wird er sich bei Verminderung der letzteren erhöhen.

Die von W. Müller und anderen gegebene Erklärung der Passivierungsursache für andere Systeme, als Blei-Schwefelsäure, muss ebenfalls von dem von uns entwickelten Standpunkte aus nachgeprüft werden. So nimmt, z. B. Kurtz⁽²⁾ an, dass der ohmsche Widerstand die Änderung des Bleipotentials bei Passivierung des Bleis in Gegenwart von Chlorionen bedingt. In diesem Falle entsteht ebenfalls eine dünne Salzschiebt (Dicke—etwa 1 μ); der Verlauf der Kurve für die anodische Überspannung an Blei in Gegenwart von Chlorionen darf nicht wesentlich von derjenigen abweichen, welche in Gegenwart von Schwefelsäureionen erhalten wird. Deshalb kann auch hier erwartet

* Erdey-Gruz und Volmer nehmen an, dass die Überspannung an Metallen durch den ohmschen Widerstand der Lösung an den aktiven Stellen (Stufen) eines Kristalls der Metallelektrode bedingt ist. Es muss hervorgehoben werden, dass dieser Potentialabfall in der Lösung von dem vorhin betrachteten Abfall in den Poren der passivierenden Schicht wesentlich verschieden ist. Bei Messung mittels Wechselstrom muss man den Widerstand an den aktiven Stellen als der Kapazität des grössten Teils der Doppelschicht parallel angeschlossen betrachten, und den Widerstand in den Poren—als in Serienschaltung befindlich. Dementsprechend erhöht der Widerstand an der aktiven Stelle die Messungsergebnisse bei ihrer Berechnung gemäss dem Schema einer serienweisen Schaltung nicht wesentlich. Die Ursache der Passivität der übrigen Metalloberfläche liegt, nach Erdey-Gruz und Volmer, darin, dass für die Entstehung eines zweidimensionalen Keims an der Metalloberfläche eine bestimmte Aktivierungsenergie erforderlich ist. Demnach ist, gemäss dieser Theorie, die Entladung von Metallionen an inaktiven Stellen verzögert, und dies ist die erste Ursache der Überspannung an Metallen. Diese Theorie der Überspannung soll hier nicht näher betrachtet werden; wir vermerken bloss, dass sie unseren Daten nicht widerspricht: sie führt zu der Folgerung, dass der Potentialsprung an den aktiven Stellen zwar nur einen geringen Teil des totalen Potentialsprungs ausbildet und durch den grossen Potentialabfall in der Lösung zu dem experimentell gemessenen Wert der Überspannung ergänzt wird, dass aber der übrige Teil der Metalloberfläche an den Elektroden einen wahren Potentialsprung von bedeutender Grösse zeigt, gleich der gemessenen Überspannung. Somit kann beim Anwachsen der Stromdichte (und folglich auch beim Anstieg der Überspannung) der Potentialsprung an dem nicht-aktiven Teil eines Metallkristalls einen solchen Zahlenwert erreichen, dass der Übergang des Metalls in Ionen von höherer Valenz thermodynamisch möglich wird.

werden, dass die Ursache für die Potentialverschiebung in der Überspannung an Blei liegt. Ebenso müssen auch W. Müllers Schlussfolgerungen in bezug auf die Passivierung von Eisen geprüft werden.

Dem Akademiker A. Frumkin sagen wir besten Dank für seine Ratschläge, welche der Durchführung dieser Untersuchung verholfen haben.

Institut für Kolloid- und Elektrochemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
den 28. II. 1941.

ZITIERTE LITERATUR

¹ W. Müller, Koll. Zeit., **86**, 151 (1939); Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle (1933); W. Müller und W. Machu, Korr. und Métallsch., **16**, 187 (1940).
² E. Müller und K. Schwabe, Zeit. Elektroch., **39**, 414 (1933); **40**, 862 (1934);
Л. Куртц, К вопросу об анодной пассивности металлов, Москва (1936).
³ Попфиров, Ж. Общ. Хим., **8**, 590 (1933).
⁴ W. Müller und K. Konopický, Monatsch. f. Chemie, **52**, 442 (1929).
⁵ Eucken, Zeit. phys. Chem., **59**, 72 (1907).
⁶ Erdey-Gruz und Volmer, *ibid.*, **157**, 165 (1931).

Übersetzt von A. Thal.