

Über die Passivität der Metalle

von PROF. DR. DR. h. c. K. SCHWABE

INSTITUT FÜR ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

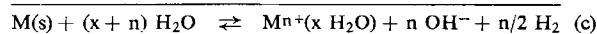
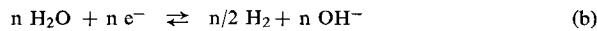
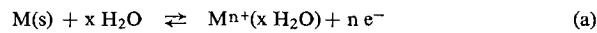
Nach einer Übersicht über die Vielzahl der sowohl vom Metall als auch vom angreifenden Medium abhängenden Faktoren, welche die anodische Metallauflösung beeinflussen können, wird die Natur der Passiv-Schichten auf Grund elektrochemischer und optischer Untersuchungen behandelt. Die für die Passivierung charakteristische steile Abnahme der anodischen Stromdichte bei wachsender Galvanispannung wird schon durch eine monomolekulare, den Durchtritt der Metallionen durch die Phasengrenze hemmenden Schicht hervorgerufen. Das Wachstum dieser Schicht wird maßgeblich durch Transportvorgänge vor allem in ihr selbst beeinflußt. Die Kinetik der Passivierungs- und Aktivierungsvorgänge lässt sich durch potentialabhängige, konkurrierende Simultanreaktionen deuten, wobei die Austauschadsorption im Passiv-Verhalten eines Metalls gegenüber verschiedenen Säuren eine Rolle zu spielen scheint.

Einleitung

Die neben den gebräuchlichsten Metallen Eisen, Aluminium, Chrom, Nickel und Kupfer technisch immer mehr verwendeten Metalle Titan, Zirkon, Niob und Tantal und ihre Legierungen haben eine noch größere Affinität (d. h. sehr starke Abnahme der freien Enthalpie ΔG ; Tabelle 1) zu Sauerstoff, Wasser und Säuren als jene. Trotzdem reagieren Ti, Zr, Nb und Ta mit Sauerstoff, Wasser, Säuren oder anderen Chemikalien nicht oder nur sehr langsam, sie sind passiv; und nur dadurch wird ihre Anwendung in der chemischen Technik oder der Reaktortechnik möglich.

Daß chemische Reaktionen trotz großer Affinität der Reaktionspartner ($\Delta G \ll 0$) wegen hoher Reaktionswiderstände, d. h. hoher Aktivierungsenergien, außergewöhnlich langsam verlaufen (z. B. die Reaktion von H₂ mit O₂ oder von Fe mit S bei Zimmertemperatur) ist allgemein bekannt. Man kann die besondere Reaktionsträgeit der (unedlen) Metalle gegenüber Bestandteilen der Atmosphäre oder anderen chemischen Substanzen, zu denen eine große Affinität besteht, allgemein als Passivität bezeichnen. Mit dieser vorerst sehr allge-

meinen, auch für elektrochemische Reaktionen der Metalle gültigen Definition verzichtet man auf jede Aussage über die verschiedenartigen und noch nicht vollständig erkannten Ursachen dieser Reaktionshemmung. Schon die Schöpfer des Begriffs „Passivität“, Schönbein und Faraday^[1], haben als deren Ursache eine Oxidhaut angenommen, eine Theorie, die sich im Prinzip als richtig erwiesen hat. Bei Gegenwart von Wasser – und dieses ist mindestens als Adsorptionsfilm kaum auszuschließen – wird die Korrosion der Metalle als elektrochemischer Prozeß mit dem anodischen Teilschritt (a) und dem kathodischen Teilschritt (b) formuliert.



Dabei können statt der OH⁻-Ionen in saurer Lösung auch andere Anionen vorhanden sein. Nach Gleichung (c) hängt die Gesamtgeschwindigkeit der Umsetzung des Metalls auch von der Geschwindigkeit der Reduktion des Wassers, oder allgemeiner der Geschwindigkeit des kathodischen Prozesses ab. Da dieser in der Regel nicht als typisch für das Reaktionsvermögen des Metalls angesehen werden kann, betrachtet und untersucht man zum Studium der Passivität meistens den anodischen Prozeß. Man kann dann die Abnahme der freien Enthalpie dieses Teilschrittes, die „elektrochemische Affinität“, beliebig vergrößern, indem man dem Metall eine wachsende anodische Polarisation (d. h. einen Elektronenentzug) erteilt und prüft, mit welcher Geschwindigkeit die anodische Reaktion (a), gemessen an der Stromstärke, abläuft.

Auch unter diesem Gesichtspunkt behält die allgemeine Definition der Passivität Gültigkeit. Sie lässt sich dann in der von Lange und Göhr^[2] vorgeschlagenen Form

[1] Ch. Schönbein u. M. Faraday, Philos. Mag. (3) 9, 53, 57, 100 (1836).

[2] E. Lange: Thermodynamische Elektrochemie. Hüthig Verlag, Heidelberg 1962, S. 360–371.

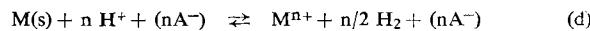
Tabelle 1. ΔG_{298}^0 -Werte für die Reaktion $xM + y/2 O_2 \rightarrow M_xO_y$.

M/M _x O _y	ΔG_{298}^0 [kcal/Mol]	M/M _x O _y	ΔG_{298}^0 [kcal/Mol]
Ag/Ag ₂ O	— 2,69	Mo/MoO ₃	— 162,0
Al/Al ₂ O ₃	— 376,8	Nb/Nb ₂ O ₄	— 362,4
Al/Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	— 435,0	Nb/Nb ₂ O ₅	— 432,0
Al/Al ₂ O ₃ ·3 H ₂ O	— 547,9	Ni/NiO ₂	— 47,5
Au/Au ₂ O ₃	+ 39,0	Ta/Ta ₂ O ₅	— 470,6
Co/CoO	— 51,0	Th/ThO ₂	— 280,1
Cr/Cr ₂ O ₃	— 250,2	Ti/TiO ₂	— 203,8
Cu/CuO	— 30,4	Ti/Ti ₂ O ₃	— 346,0
Cu/Cu ₂ O	— 35,0	V/V ₂ O ₃	— 271,0
Fe/FeO (Wüstit)	— 58,4	V/V ₂ O ₄	— 318,0
Fe/Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	— 177,1	V/V ₂ O ₅	— 344,0
Fe/Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	— 242,4	W/WO ₃ (gelb)	— 182,5
Mg/MgO	— 136,1	W/WO ₂	— 118,3
Mn/MnO	— 86,8	Zn/ZnO	— 76,1
Mn/MnO ₂	— 111,4	Zr/ZrO ₂	— 244,4
Mn/Mn ₃ O ₄	— 306,0		

ausdrücken: „Unter Passivität versteht man einen Zustand einer Metalloberfläche, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit trotz erheblicher positiver elektrochemischer Affinität . . . sehr gering ist“. Ein Metall, dessen Umsetzung nur deswegen stark gehemmt ist, weil der kathodische Prozeß – wegen hoher Wasserstoffüberspannung – stark verzögert ist (z. B. Zink in Säuren), wäre danach nicht als passiv zu bezeichnen.

Schwierig wird die Definition der Passivität der Metalle, wenn man versucht, sie auf ein Meßverfahren, insbesondere auf den Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kurven, die zur Charakterisierung des Passiv-Verhaltens allgemein benutzt werden, zu beziehen^[3]. Da die Ursachen der Reaktionshemmung, auch des anodischen Schrittes, sehr verschieden sein können, läßt sich der Begriff der Passivität von dieser Seite her, wie schon Franck^[3] betont hat, kaum eindeutig abgrenzen.

Wenn man allgemein das Reaktionsvermögen und damit das Passiv-Verhalten der Metalle gegenüber Wasser und wäßrigen Lösungen beurteilen will, so muß man im Sinn der oben gegebenen Definition die freie Reaktionsenthalpie oder die Gleichgewichtslage kennen; die Gleichgewichtslage wird, da sich Gl. (c) in der Form (d)



schreiben läßt, auch von der Wasserstoffionen-Konzentration (oder Aktivität) bestimmt. Von Pourbaix^[4] sind die elektrochemischen Gleichgewichte, die für das Reaktionsvermögen der Metalle in Betracht kommen, in Abhängigkeit vom pH-Wert und als Potential-pH-Diagramme zusammengestellt worden. Wenn man die Affinität $A = -\Delta G$ mit der (gewöhnlich aus der Stromdichte bestimmten) Reaktionsgeschwindigkeit vergleicht, kann man ein Maß für das Passiv-Verhalten angeben, ohne allerdings irgendeine Aussage über dessen Ursache machen zu können.

Da sich alle Metalle, auch die edlen^[5a,5b], an ihrer Oberfläche sehr rasch mit Sauerstoff zu einem Oxid oder mindestens zu einem Sauerstoff-Chemisorptionsfilm umsetzen, darf die alte Faradaysche Oxidhaut-Theorie tatsächlich dann als Erklärung für das Passiv-Verhalten der Metalle gelten, wenn die Oxidschicht das Andringen der Reaktionspartner an die Metalloberfläche verhindert und selbst durch wäßrige Lösung nicht zerstört wird.

Nun verhalten sich aber die Metalle nicht nur im gleichen Medium sehr unterschiedlich, sondern ihr Reaktionsvermögen hängt sehr von den Reaktionspartnern (z. B. Cl⁻-Ionen) ab. Wenn die sauerstoffhaltige Schicht einfach mit einer die Reaktionspartner trennenden Lackschicht vergleichbar wäre, so müßte diese Schutzschicht in jedem wäßrigen Medium die gleiche Passi-

[3] K. J. Vetter in H. Fischer, K. Hauffe u. W. Wiederholt: Passivierende Filme und Deckschichten. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 72, und die Diskussionsbemerkung von K. Nagel, S. 90; U. F. Franck, Werkstoffe u. Korrosion 9, 504 (1958).

[4] M. Pourbaix: Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25 °C. Gauthier-Villars et Cie., Paris 1963.

[5a] Ch. Weissmantel, K. Schwabe u. G. Hecht, Werkstoffe u. Korrosion 12, 353 (1961).

[5b] Ch. Weissmantel, Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden, 1963.

vierung herbeiführen. Tatsächlich zeigt aber ein Metall in verschiedenen Lösungen oft selbst dann unterschiedliches Verhalten, wenn die Oxidschicht in allen diesen Lösungen zerstört worden sein muß. Zu einem näheren Verständnis des unterschiedlichen Passiv-Verhaltens muß man daher die Kinetik des Auf- und Abbaus der Passiv-Schichten und allgemein die Kinetik der für die Metallauflösung maßgebenden Elektrodenprozesse (a) und (b) studieren. Der für jedes Metall typische Prozeß (a) dient zur Beurteilung des spezifischen Passiv-Verhaltens und wird durch galvanostatische und potentiostatische Strom-Spannungs-Kurven untersucht.

Die Vorteile potentiostatischer Messung^[6,7] liegen vor allem darin, daß der gesamte interessierende Spannungsbereich kontinuierlich durchlaufen werden kann, ohne daß – wie bei galvanostatischer Messung nach Erreichen einer bestimmten Stromstärke – eine unstetige, sehr starke Änderung der Galvanispannung Metall/Bezugselektrode eintreten kann.

I. Parameter, welche die anodische Metallauflösung beeinflussen

1. Einfluß der Kristallinität der Oberfläche

Wie bei jeder heterogenen Reaktion, so ist auch bei einer elektrochemischen Reaktion an der Phasengrenze Metall/Lösung (oder Wasserfilm), die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur Konzentrationen, sondern auch der Größe der Grenzfläche proportional. Wenn man daher die Reaktionsgeschwindigkeit wie üblich durch die Stromdichte [mA/cm²] ausdrücken will, muß man die Größe der Grenzfläche in jedem Moment kennen. Im allgemeinen findet man bei wachsender anodischer Polarisation eines Metalls, das ursprünglich noch keine Passivschicht besaß, eine „stationäre“ Stromdichte-Spannungs-Kurve entsprechend Abbildung 1. Dabei hängt der Anstieg der Stromdichte im Aktivbereich ebenso wie die Stromdichte nach dem Abfall im Passivbereich nicht nur von der Art des Metalls, seiner Reinheit und seiner Oberflächenstruktur, sondern auch sehr von der Zusammensetzung des Elektrolyten ab.

Tatsächlich sind solche Kurven, die zur Diskussion der Elektrodenkinetik dienen^[8], nie streng stationär, weil die Stromstärke nie völlig konstant wird; man legt dann meistens eine Zeit fest, nach der der Strom abgelesen wird (5, 30, 60 min und mehr). Dabei bekommt man u. U. beträchtlich verschiedene Kurven^[9]. Häufig geht man auch so vor, daß man den gesamten Spannungsbereich kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit durchfährt und die Strom-Spannungs-Kurve mit einem Schreiber registriert^[6b,10]. Diese „potentiodynamischen“

[6a] H. Gerischer, Angew. Chem. 70, 285 (1958); W. Vielstich u. H. Gerischer, Z. physik. Chem. N.F. 3, 16 (1955); 4, 10 (1955), N. D. Greene u. R. B. Leonard, Electrochim. Acta 9, 45 (1964); A. Bewick u. M. Fleischmann, ibid. 8, 89 (1963); W. M. Schwarz, Analytic. Chem. 35, 1770 (1963); M. Pourbaix, F. Vandervelden, Rapport Technique CEBELCOR, RT 98, 1961.

[6b] Ja. M. Kolotyrkin, I. E. Bryksin, G. M. Florianovič, A. N. Čemodanov, Probleme physik. Chem. (russ.) 3, 14 (1963).

[7] P. Delahay: New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience Publishers, New York 1954; G. Charlot, J. Badaz-Lambling u. B. Trémillon: Electrochemical Reactions. Elsevier, Amsterdam-New York 1962.

[8] K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[9] R. Littlewood, Corrosion Science 3, 99 (1963).

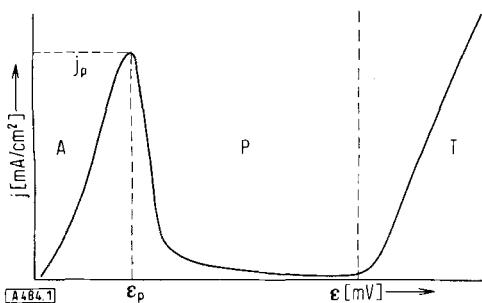


Abb. 1. Typische potentiostatische Stromdichte-Spannungs-Kurve bei der Passivierung. (j ≡ Stromdichte = Stromstärke/geometrische Oberfläche; ϵ ≡ Galvanispannung Anode/Bezugselektrode; A ≡ Aktivbereich; P ≡ Passivbereich; T ≡ Transpassivbereich; j_p = Passivierungsstromdichte; ϵ_p = Passivierungspotential.)

mische“ oder „potentiokinetische“ Methode ist für Vergleichsuntersuchungen sehr bequem und zeitsparend; aber die Kurven hängen auch hier von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs ab.

Bei Aufstellung der Stromdichte-Spannungs-Kurve geht man insofern einen Fehler, als die wahre Oberfläche natürlich größer ist als die geometrische. Der Rauhigkeitsfaktor, im allgemeinen zwischen 1,5 und 4 angenommen, würde die Kurvenform nicht beeinflussen, wenn er konstant bliebe. Tatsächlich ändert sich aber die Art des Angriffs auf die Metalloberfläche – und damit der Rauhigkeitsfaktor – je nach Spannung unter Umständen beträchtlich, wie man beispielsweise in Abbildung 2 sieht. Während bei +300 mV die Ni-Oberfläche gleichmäßig abgetragen wird, tritt bei +1450 mV unter gleichen Bedingungen und bei der gleichen in Lösung gegangenen Nickelmenge eine ausgesprochene Korngrenzenkorrosion ein^[11]. Bei noch höheren Potentialen wird wieder flächenhaft abgetragen. Stabile Deckschichten einer Oxidphase sollten bei dieser Säurekonzentration kaum beständig sein. Es leuchtet jedenfalls ein, daß bei so erheblich potentialabhängigen Rauhigkeitsfaktoren nur sehr qualitative Aussagen über die Kinetik des Elektrodenprozesses gemacht wer-

den können. Natürlich sind dabei die Korngrenzen und Subkorngrenzen des in der Regel polykristallinen Metalls von großer Bedeutung.

Strukturfehler (mikroskopisch nicht sichtbare Spalte) können bei polykristallinem Material den anodischen Angriff beeinflussen. Eine geschliffene Nickel-Oberfläche (Querschnitt eines Stabes) ohne mikroskopisch erkennbare Fehler zeigte in 0,7 N Schwefelsäure bei 60 °C nach anodischer Polarisation eine körnige Fläche und Löcher, obwohl die Lösung frei von Halogenionen war. Die Löcher traten an denselben Stellen auf, nachdem eine Schicht von 5,5 mm abgedreht worden war und die Elektrode unter gleichen Bedingungen anodisch polarisiert wurde. Offenbar sind hier Strukturfehler längs der Achse des Stabes vorhanden. Da der Durchmesser eines Loches etwa 50 mal größer ist als die Kristallitdurchmesser, können die Ursache dieses Angriffs kaum die an der Korngrenze angereicherten Verunreinigungen sein, wie gelegentlich vermutet wurde.

Andererseits können solche Strukturfehler die Ursache für merkwürdige „Memory-Effekte“ in bezug auf das Passiv-Verhalten sein, falls Elektrolyt in solche Spalte gelangt. Wenn z. B. eine Nickelelektrode nach anodischer Polarisation in Salzsäure, anschließender gründlicher Reinigung und Abschmirgeln der Oberfläche in Schwefelsäure polarisiert wurde, zeigte sie eine viel höhere Passivierungsstromdichte j_p (vgl. Abb. 1) als Elektroden aus dem gleichen Material, die nicht mit Salzsäure in Berührung gekommen waren. Ein Eindringen von Elektrolyt-Anionen in normale Metallstrukturen, wie dies verschiedentlich^[12] angenommen wurde, kann dagegen nicht als Ursache dafür angesehen werden, nachdem gezeigt werden konnte, daß an „glatten“ Oberflächen polykristalliner Metalle das Verhältnis von β - zu γ -Strahlung aus der Lösung aufgenommener $^{82}\text{Br}^-$ -Ionen nicht verändert wurde^[13]. Durch Absorption der β -Strahlen im Metall müßte sich beim Eindringen der $^{82}\text{Br}^-$ -Ionen in die Korngrenze eine starke Abnahme dieses Verhältnisses ergeben. Wie autoradiographische Untersuchungen gezeigt haben^[14], werden aber Anionen an den Korngrenzen der Metalloberfläche bevorzugt adsorbiert (60 bis 70 % der Gesamtadsorption). Da, wie wir noch sehen werden, die Anionen-Adsorption den Abbau der Passiv-Schichten einleitet, spielen die Korngrenzen beim Übergang vom Passiv- zum Aktiv-Zustand eine wesentliche Rolle.

Auch wenn man mit Metall-Einkristallen arbeitet, können durch unterschiedliches Verhalten der Netzebenen, durch Fehlordnung und Dislokation oder durch Spuren von Verunreinigungen enorme Unterschiede im anodischen Verhalten hervorgerufen werden. Die erwähnte Anionen-Adsorption hängt von der Oberflächenenergie der Metallatome der verschiedenen Netzebenen ab und ist z. B. bei Ni an der (111)-Fläche deutlich geringer als an der (110)- und (100)-Fläche, wie mit $^{14}\text{CN}^-$ und

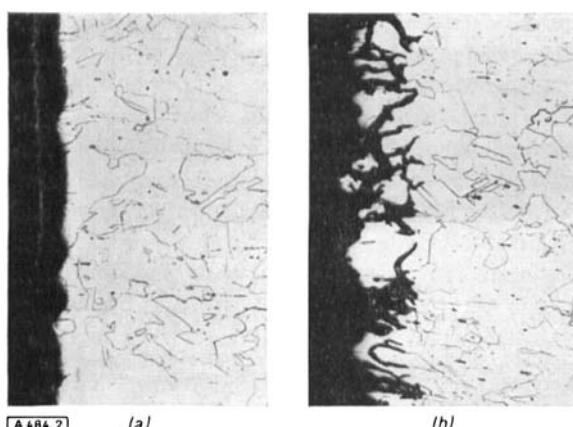


Abb. 2. Angriff des Nickels nach anodischer Polarisation in 5 N H_2SO_4 bei 25 °C bei $\text{EH} = 300$ mV (gegen Standard-Wasserstoffelektrode) (a) und $\text{EH} = 1450$ mV (b). Schliff senkrecht zur angegriffenen Oberfläche; $V = 150:1$.

[10] N. D. Greene u. R. B. Leonard, *Electrochim. Acta* 9, 45 (1964); M. Pourbaix, *Werkstoffe u. Korrosion* 15, 821 (1964).
[11] E. Kunze, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1965.

[12] N. A. Balašova, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 103, 639 (1955); *Z. physik. Chem.* 207, 340 (1957); *J. physik. Chem. (russ.)* 32, 2266 (1958); *Elektrochim. Acta* 7, 559 (1962).

[13] C. Herold, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1964; *Z. physik. Chem.*, im Druck; W. Nowak, Dissertation Technische Universität Dresden, 1963.

[14] K. Schwabe, *Electrochim. Acta* 6, 223 (1962).

$H^{35}S^-$ -Ionen gezeigt werden konnte^[15]. *Lacombe*^[16] hat so eine dem Ätzbild entsprechende unterschiedliche Schwärzung bei autoradiographischer Aufnahme einer polykristallinen Eisenoberfläche, an der ^{35}S -Dampf adsorbiert war, erhalten (Abb. 3). Daß die verschiedenen

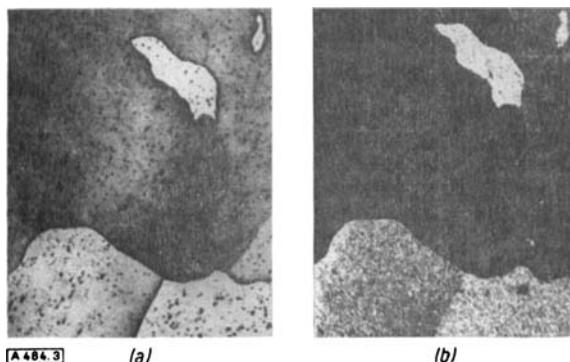


Abb. 3. (a) Ätzbild einer polykristallinen Eisenprobe. (b) Autoradiographie der gleichen Probe nach Adsorption von Schwefeldampf (markiert mit ^{35}S). V = 1:10.

Netzebenen bei der anodischen (und auch kathodischen) Polarisation auf Grund ihrer verschiedenen Oberflächenenergie unterschiedliche Überspannungen, verschiedenartige Angriffs- und Abscheidungsformen verursachen, wurde von *Piontelli* an Ni und Pb nachgewiesen^[17]. Das Reaktionsvermögen eines Atoms der Metallocberfläche ist hier offenbar ähnlich wie bei der katalytischen Aktivität eines Kontakts einzuschätzen; daher muß man selbst in einer Netzebene auf Grund von Fehlstellen, Versetzungen usw. mit einem unterschiedlichen Verhalten rechnen^[18].

2. Lösungsmittel-Einfluß

Was die Lösung anbelangt, wird die Kinetik der anodischen Prozesse von der Aktivität der Wasserstoff- und Metall-Ionen sowie der Anionen an der Grenzfläche bestimmt. Diese Aktivitäten sind nicht identisch mit den im Innern der Lösungen gemessenen; außerdem sind sie zeit- und potentialabhängig. Weiterhin hängt die Aktivität, insbesondere die der Wasserstoff-Ionen, stark von der Gegenwart anderer Ionen, insbesondere Metall-Ionen ab^[19]. Infolgedessen hängt die bei konstanter Galvanispannung gegen eine Bezugselektrode und bei konstanter Konzentration der verschiedenen Reaktionsteilnehmer potentiostatisch gemessene Stromstärke i_a gemäß Gl. (e) von verschiedenen Parametern ab.

[15] W. Nowak, Dissertation, Technische Universität, Dresden 1963.

[16] P. Lacombe, Corrosion et Anticorrosion 8, 215 (1960).

[17] R. Piontelli u. G. Poli, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 320 (1958); R. Piontelli, G. Poli u. G. Seravalle in E. Yaeger: Transactions of the Symposium on Electrode Processes. J. Wiley and Sons, New York 1961.

[18] F. F. Wolkenstein, J. physik. Chem. (russ.) 22, 311 (1948); 23, 917 (1949). — Wie schwierig es ist, theoretische, insbesondere quantenmechanische Aussagen über die Energiezustände an der Oberfläche eines Kristalls zu machen, ergibt sich aus der Arbeit von J. Koutecký, Angew. Chem. 76, 365 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 496 (1964).

[19] K. Schwabe, Österr. Chemiker-Ztg. 65, 339 (1964).

$$i_a = \Phi(f_i, \varepsilon, a_{H^+}^0, a_{Mn^+}^0, a_{A^-}^0, t) \quad (e)$$

f_i = wirksame Elektrodenoberfläche; ε = Galvanispannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugselektrode; a^0 , a = Aktivität der Ionen an der Grenzfläche bzw. im Innern der Lösung; t = Zeit.

Dabei gelten:

$$\begin{aligned} f_i &= \varphi_1(t, \varepsilon); \quad \varepsilon = \varphi_2(a_{H^+}, a_{Mn^+}, a_{A^-}, t); \\ a_{Mn^+} &= \varphi_3(t); \quad a_{H^+} = \varphi_4(t, a_{Mn^+}) \\ a_{H^+}^0 &\neq a_{H^+}; \quad a_{Mn^+}^0 \neq a_{Mn^+}; \quad a_{A^-}^0 \neq a_{A^-} \end{aligned}$$

So kommt es, daß selbst über die Kinetik der anodischen Auflösung des Eisens noch sehr widersprüchsvolle Auffassungen herrschen^[20]. Daß bei elektrodenkinetischen Untersuchungen infolge der starken interionischen Wechselwirkungen die von 1 sehr verschiedenen Aktivitätskoeffizienten der Ionen berücksichtigt werden müssen, ergab sich bei der anodischen Auflösung des Eisens in $HClO_4$, wo durch Zusatz großer $NaClO_4$ -Mengen die Aktivität der Wasserstoff-Ionen bei konstanter $HClO_4$ -Konzentration um mehr als zwei Zehnerpotenzen verändert wurde^[21]. Dabei wurde eine Abhängigkeit der anodischen Stromdichte von der Wasserstoffionen-Aktivität nach Gl. (f) gefunden, wobei K_+

$$j_{Fe} = K_+ \cdot a_{H^+}^z \cdot e^{K'} \quad (f)$$

und K' Proportionalitätsfaktoren sind (K' enthält die für die Elektrodenkinetik typischen Größen wie Durchtrittsfaktor und -wertigkeit). Die Reaktionsordnung in bezug auf die Wasserstoffionen-Aktivität ist

$$z \approx -2 \text{ bei } c_{H^+} = \text{konst.}$$

Da bei anodischer Auflösung in der Diffusionsschicht der Elektrode sehr rasch hohe Konzentrationen an Metallsalz entstehen, haben diese sehr große Veränderungen der Wasserstoffionen-Aktivität zur Folge^[19]. Um die durch Diffusion und Überführung verursachten Veränderungen am Ort der Oberflächenreaktion – die meist von allen Teilschritten der Elektrodenreaktion am langsamsten verlaufen und damit geschwindigkeitsbestimmend wären – auszuschalten, wird die Impulstechnik in vielen Variationen eingesetzt. Man mißt z. B. den Verlauf der Galvanispannung bei einem kurzen Stromstoß oszillographisch oder nach Abschalten das Abklingen der Polarisation; auch Wechselstrommethoden, z. B. mit Rechteckimpulsen, werden oft verwendet und Impedanzmessungen zur Ermittlung der hemmenden Vorgänge herangezogen^[22]. Beim Auf- und Abbau von

[20] T. Hurlen, Acta chim. scand. 14, 1533 (1960); K. E. Heusler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 582 (1958); A. Frumkin, B. Kasanov u. B. Burstein, Discuss. Faraday Soc. 1, 259 (1947); J. O'M. Bockris, D. Drazic u. A. Despic, Electrochim. Acta 4, 325 (1961).

[21] K. Schwabe u. Ch. Voigt, Werkstoffe u. Korrosion, im Druck; K. E. Heusler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 582 (1958); K. Schwabe, J. electrochem. Soc., im Druck.

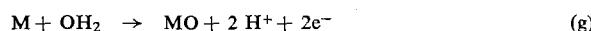
[22] P. Delahay, Ann. Rev. phys. Chem. 8, 229 (1957); H. Gerischer, ibid. 12, 227 (1961); P. Delahay in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1, Electrochemistry. Interscience Publishers, New York-London 1961. S. 233; W. H. Reinmuth, Analytic. Chem. 36, 211 R (1964); N. Tanaka u. R. Tamamushi, Electrochim. Acta 9, 963 (1964); Ju. N. Michajlovskij, J. physik. Chem. (russ.) 37, 937 (1963).

Passivschichten spielen oft aber langsamere Veränderungen der Elektrodenoberfläche die ausschlaggebende Rolle. Die Verhältnisse komplizieren sich außerdem noch dadurch, daß jetzt zwei Phasengrenzen (Metall/ Passivschicht, Passivschicht/Lösung \equiv „Mehrfachelektroden“) und Transportvorgänge durch diese Schichten zu berücksichtigen sind.

Aus all diesen Gründen ist es bisher nicht möglich, das Passiv-Verhalten der Metalle unter beliebigen Bedingungen qualitativ und quantitativ zu interpretieren oder gar vorauszusagen. Immerhin sind aber an einfachen Systemen wichtige Erkenntnisse über die Natur sowie den Auf- und Abbau von Passivschichten gewonnen worden.

II. Natur und Eigenschaften von Passivschichten. Chemisorptionsfilm oder Oxidphase?

Noch vor wenigen Jahren war die Meinung vorherrschend, daß die Passivschicht, um die Auflösung des Metalls zu verhindern, eine selbständige Phase, im allgemeinen eine Oxidphase sein müsse^[6, 23]. Dabei wurde meistens nach der Bedeckungstheorie von Müller^[24] angenommen, daß bei anodischer Auflösung des Metalls nach Überschreiten der Sättigungsgrenze in der Diffusionsschicht auf der Anode eine poröse Salzschicht abgeschieden wird. An den unbedeckten Stellen der Anode herrscht dann eine so hohe Stromdichte – und damit



Polarisation –, daß ein neuer Vorgang, z. B. nach Gl. (g), ausgelöst wird, der dann zur Bildung der eigentlichen porenenfreien Passivschicht, eben einer Oxidphase, führt.

Von Bonhoeffer^[25] wurde diese Theorie am Eisen durch sorgfältige experimentelle und theoretische Untersuchungen verfeinert. Dabei wurde aber auch schon festgestellt^[26], daß die zur kathodischen Reduktion der auf Eisen in HNO_3 gebildeten Passivschicht benötigte Strommenge einer monomolekularen Oxidschicht entspricht. Über die Natur der Passivschicht bestand insofern Einmütigkeit, als bei Metallen mit sogenannter chemischer Passivität (Fe, Co, Ni, Cr) ein Oxid angenommen wurde. Die chemisch passiven Metalle sind dadurch gekennzeichnet, daß im transpassiven Bereich (vgl. Abb. 1) ein steiler Stromanstieg unter O_2 -Entwicklung oder die Bildung einer höheren Wertigkeitsstufe des Metalls eintritt. Bei sogenannter mechanischer Passivität (Al, Ta, Ti, Zr) ist der Passivbereich sehr viel breiter: ein meist sehr flacher Stromanstieg findet oft erst bei einer Spannung von 20 und mehr Volt statt, wobei die Passivschicht stellenweise durch Funken-

[23] Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle auf Schloß Heiligenberg bei Darmstadt, 2. bis 7. Sept. 1957; A. M. Suchotin, Fortschr. Chemie (russ.) 25, 312 (1956).

[24] W. J. Müller: Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Verlag Chemie, Berlin 1933.

[25] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 147 (1941); 59, 594 (1955); U. F. Franck, Werkstoffe u. Korrosion 9, 504 (1958).

[26] H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 536 (1941).

überschlag zerstört wird^[27]. Diese Art von Passivität kann man bei allen Metallen erzielen, die keine höheren Wertigkeitsstufen bilden, wenn man die Metalle in den gesättigten Lösungen ihrer Salze anodisch polarisiert^[28]. In sehr vielen Fällen werden dann Salz-Sperrsichten gebildet^[29], von deren Struktur der Beginn des Stromanstieges wesentlich abhängt. Jedenfalls verursachen die Salz-Sperrsichten nur dann eine wesentliche Hemmung, wenn sie unmittelbar aus dem Metall, nicht aber über die Lösung^[28] entstehen.

Die Aufklärung der oxidischen Passivschichten an Fe, Ni und Cr stößt, weil sie sehr dünn sind und sich bei ihrer Isolierung verändern können, auf große Schwierigkeiten. Gegen alle optischen und elektronenoptischen Untersuchungen an solchen Schichten, auf die sehr viel Mühe verwendet worden ist^[30], kann man einwenden, daß die nachgewiesenen Schichten nicht mit den für die Passivierung verantwortlichen Schichten identisch zu sein brauchen, vor allem wenn sie nicht im Passivzustand, also in der Lösung selbst untersucht wurden, sondern – wie meistens – nach Auflösen des Metalls isoliert wurden. Aber auch die Aussage optischer Messungen, die während des Passivierungsprozesses gemacht wurden, ist nicht überzeugend, wie die Untersuchungen von Kruger^[30] beweisen, der schon vor Erreichen des Passiv-Zustandes Oxidschichten festgestellt hat. Am Eisen haben Polarisationsmessungen des an der Passivschicht reflektierten Lichts^[31] Schichtdicken von 10 bis 80 Å ergeben. Auch optische Schichtdickenbestimmungen an Nickel, Chrom und rostfreien Chromnickelstählen^[31, 32] haben zu etwa denselben Ergebnissen geführt. Für Passivschichten auf Nickel, die durch Behandeln mit Chromschwefelsäure erzeugt wurden, fanden Pfisterer, Politycki und Fuchs^[33] durch Elektronenbeugung eine mittlere Schichtdicke von 12 Å.

In der kathodischen Reduktion der Passiv-Schicht bietet sich auch keine Möglichkeit zur sicheren Bestimmung der Dicke von Passiv-Schichten. Zum einen weiß man nicht, ob die bis zur Aktivierung verbrauchte Strommenge nur zur Reduktion der Oxidschicht dient^[34] (z. B. zusätzlicher Verbrauch zur Umladung der Doppelschicht), zum anderen kann der Aktivzustand schon erreicht werden, nachdem nur ein Teil der Oberfläche von der Passiv-Schicht befreit wurde^[26], und schließlich muß man mehr oder weniger willkürliche Annahmen über den Rauhigkeitsfaktor des Metalls machen. Außerdem

[27] A. Güntherschulze u. H. Betz, Z. Physik 91, 70 (1934); 92, 367 (1934).

[28] K. Schwabe, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Dresden, 1933. – Die Auffassung, daß nur ein aus dem Metall direkt entstehendes Oxid oder Salz die Auflösung merklich bremsen kann, wurde später von R. Piontelli, Werkstoffe u. Korrosion 3, 191 (1952), bestätigt.

[29] K. Schwabe u. F. Lohmann, Z. physik. Chem. 215, 158 (1960/61).

[30] J. O. Bockris, M. A. V. Devanathan u. A. K. N. Reddy, Proc. Roy. Soc. (London) 279, A, 1378 (1964); J. Kruger, J. electrochem. Soc. 110, 654 (1963); A. K. N. Reddy, N. Genshaw u. J. O. Bockris, J. electroanalyt. Chem. 8, 406 (1964); A. K. N. Reddy, M. G. B. Rao u. J. O. Bockris, J. chem. Physics 42, 2246 (1965).

[31] L. Troustad, Trans. Faraday Soc. 29, 502 (1933); 31, 1151 (1935); L. Troustad u. T. Hövenstad, Z. physik. Chem. A 170, 172 (1934).

[32] E. M. Mahla u. N. A. Nielsen, Trans. electrochem. Soc. 93, 1 (1948); T. N. Rhodin, Corrosion 12, 123, 465 (1956).

[33] H. Pfisterer, A. Politycki u. E. Fuchs, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 257 (1959).

[34] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 147 (1941); H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ibid. 47, 441 (1941).

dem können Lokalströme zur Reduktion der Oxidschicht beitragen [35]. Die durch kathodische Reduktion bestimmten Schichtdicken sind etwa dieselben wie die nach der optischen Methode erhaltenen, oder aber sie sind kleiner [26, 36].

Auch aus den Strommengen, die bei anodischer Polarisation zur Passivierung benötigt werden, findet man etwa dieselbe Dicke der Passivschicht. Beim Nickel haben Arnold und Vetter [37] gefunden, daß zum Aufbau einer Passivschicht eine Strommenge von 4 mCoul/cm² benötigt wird, was etwa einer monomolekularen „Oxidschicht“ entspricht. Wenn man dagegen das Nickel in den Bereich der beginnenden Sauerstoffentwicklung polarisiert, dann benötigt man nach Okamoto und Sato [38] 25 mCoul/cm², das entspricht etwa einer Dicke der Oxidschicht von 40 Å bei einem Rauheitsfaktor 3 [37]. Daß die Dicke der Passivschicht potentialabhängig ist, hatten an passiven Eisendrähten auf Grund der spontanen Ausbreitung der Aktivierungsbereiche schon Franck und Weil [39] festgestellt. Neuerdings haben Nagayama und Cohen [40] durch anodische Coulometrie an Eisen in alkalischen Boratlösungen Passivschichtdicken von 10 bis 30 Å gefunden.

Eine weitere Methode zur Prüfung der Dicke einer Passiv-Schicht während ihrer Bildung beruht auf der Messung der Änderung der Doppelschichtkapazität [41] während der anodischen Polarisation. Eine Oxidphase mit einer von einer Sorptionsschicht merklich verschiedenen Dicke sollte sich, vorausgesetzt, daß sie fest auf dem Metall aufgewachsen ist, durch eine Abnahme der Kapazität zu erkennen geben. Wie Hackerman und Popat [42] zeigen konnten, verlaufen aber die anodischen Kapazitäts-Spannungs-Kurven an Ni, Fe und Cr/Ni-Stählen genau so wie an Pt, welches sicher unter diesen Bedingungen keine Oxidphase bildet. Demgegenüber verhält sich Aluminium so wie man es bei der Bildung einer Oxidschicht erwartet [43] (siehe Abb. 4).

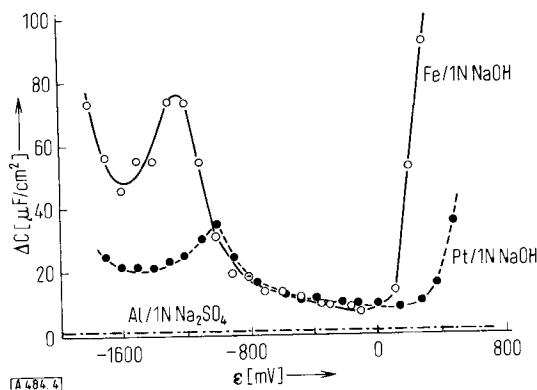


Abb. 4. Kapazitäts-Spannungs-Kurven der anodischen Doppelschicht an Fe, Pt und Al bei 25 °C.

ΔC: differentielle Doppelschichtkapazität; ε: Galvanispannung, gemessen gegen eine gesättigte Hg/Hg₂SO₄, ges., Na₂SO₄-Elektrode.

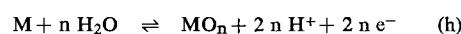
Die kathodische und anodische Begrenzung der Kapazitätskurve durch den steilen Anstieg der Kapazität kann man auf die H₂- bzw. O₂-Entwicklung zurückführen (hohe Pseudokapazität durch Durchtrittstrom). Die Abweichungen von der in neutralen Lösungen zu beobachtenden Wannenform der Kapazitätskurve [43a, 43b] in Form des Maximums bei ≈ -1200 mV beruht wahrscheinlich auf der Adsorption von OH⁻-Ionen. Ein ähnliches Maximum wurde auch von Hackerman [43c] beobachtet.

[35] K. F. Bonhoeffer u. K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 196, 127 (1950).

[36] Über derartige Messungen an Ni vgl. G. Siemens, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1961.

[37] K. Arnold u. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 407 (1960); Ja. J. Turjan u. Ju. S. Gorodeckij, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 655 (1957); M. A. V. Devanathan u. M. Seivaratnam, Trans. Faraday Soc. 56, 1820 (1960); G. Siemens, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1961.

Aus all dem folgt, daß die Passiv-Schicht bei Eisen, Nickel und Chrom – falls überhaupt eine oxidische Phase gebildet wird – nur aus wenigen Moleküllagen bestehen kann. Nun sind die energetischen Verhältnisse in extrem dünnen Schichten keineswegs mit denen in kompakten Verbindungen vergleichbar [44]. Wenn man daher als Argument für die Existenz von Oxidphasen die Potentialhaltepunkte, insbesondere beim Eisen das Flade-Potential [28], heranzieht, weil sie Gleichgewichte zwischen dem Metall und dem Oxid anzeigen, so muß man sich klar sein, daß die aus diesen Haltepunkten errechneten freien Enthalpien nicht mit denen identisch sein werden, die etwa einer Gleichgewichtsreaktion (h)



entsprechen. Es kommt hinzu, daß die Aktivitäten an der Metalloberfläche nicht bekannt und im allgemeinen die Elektrodenprozesse nicht reversibel sind. Tatsächlich liegt der von Flade [45] beim Eisen (aus Potential-Zeit-Kurven) gefundene Haltepunkt der Galvanispannung, wenn man nach Passivierung, z. B. in Schwefelsäure, die äußere Stromquelle abschaltet, von einer Gleichgewichts-Galvanispannung E_H^[*] für irgendein

$$\begin{aligned} \text{Fe/FeO: } E_H &= -0,060 \text{ [V];} \\ \text{Fe/Fe}_3\text{O}_4: E_H &= -0,082 \text{ [V];} \\ \text{Fe/Fe}_2\text{O}_3: E_H &= -0,040 \text{ [V] für pH = 0} \end{aligned}$$

Eisenoxid weit entfernt. Die Galvanispannung des Eisens E_{H_F}^[*] gegen die Standard-Wasserstoffelektrode beim Übergang vom passiven zum aktiven Zustand (= Flade-Potential) ändert sich allerdings mit dem pH-Wert in der nach einer solchen reversiblen Reaktion zu erwartenden Weise gemäß Gl. (i).

$$E_{HF} = + 0,580 - 0,058 \times \text{pH} \text{ [V]} \quad (\text{i})$$

Man hat daher zusätzliche Annahmen gemacht, vor allem die, daß die Passiv-Schicht aus zwei Oxiden besteht: Das Eisen steht mit einer Fe₃O₄-Schicht und diese mit einer darüber lagernden γ-Fe₂O₃-Schicht im

[38] G. Okamoto u. N. Sato, J. electrochem. Soc. Japan 27, E 125 (1959); Trans. Japan Inst. Metals 1, 16 (1960).

[39] U. F. Franck u. K. Weil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 814 (1952).

[40] M. Nagayama u. M. Cohen, J. electrochem. Soc. 109, 781 (1962).

[41] Über die Verfahren zur Messung differentieller Doppelschicht-Kapazitäten vgl. P. Schubert, Z. Chem. 4, 11 (1964).

[42] N. Hackerman u. P. V. Popat, J. phys. Chem. 65, 1201 (1961).

[43] M. Paul, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1965.

[43a] W. L. Cheifets u. B. S. Krasikov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 94, 101 (1954).

[43b] M. C. Bansal u. N. Hackerman, J. electrochem. Soc. 111, 114 (1964).

[43c] P. V. Popat u. N. Hackerman, J. phys. Chem. 65, 1201 (1961).

[44] A. Mayer: Physik dünner Schichten, Bd. 1 u. 2. Wissenschaftl. Verlagsges., Stuttgart 1950 u. 1955; R. Suhrmann, G. Wedler et al., Z. physik. Chem. N.F. 10, 184 (1957); 35, 47, 155 (1962); 36, 165 (1963); 42, 187 (1964); V. M. Novakovskij, Elektrochim. Acta 10, 353 (1965).

[45] F. Flade, Z. physik. Chem. 76, 513 (1911); U. F. Franck, Habilitationsschrift, Universität Göttingen, 1954.

[*] Der Index „H“ bedeutet, daß das Potential auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogen ist.

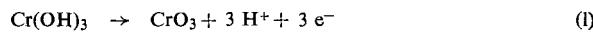
Gleichgewicht^[46]. Wenn man die entsprechenden ΔG -Werte in die Galvanispannung umrechnet, kommt man zwar dem gemessenen Flade-Potential +0,580 V (pH = 0) wesentlich näher, aber zwei Oxidphasen in einer Schicht von 10 bis 30 Å kann man sich schwer vorstellen, zumal sich die Gleichgewichte bei der Passivierung in Bruchteilen von Sekunden bilden müßten. Auch Annahmen über besonders energiereiche Eisenoxide mit Sauerstoffüberschuß haben das Aktivierungs- oder Passivierungspotential nicht befriedigend erklärt^[47].

Auch am Nickel wurden auf Grund der Passivierungs- bzw. Aktivierungs-Galvanispannungen verschiedene Oxidphasen angenommen, allerdings treten nicht so eindeutige Haltepunkte der Galvanispannungen wie beim Eisen auf; andererseits wurden bis zu fünf Galvanispannungen der Aktivierung bei Abschaltmessungen an passiviertem Reinstnickel in Schwefelsäure festgestellt^[48]. Die dem Flade-Potential des Eisens entsprechende Galvanispannung liegt beim Nickel negativer, ändert sich aber auch linear mit dem pH-Wert. *Okamoto* und *Sato*^[49], die sich in den letzten Jahren besonders eingehend mit der Passivierung des Nickels beschäftigt haben, finden:

$$E_{HF} = +0,48 - 0,060 \times \text{pH} [\text{V}] \quad (\text{k})$$

Da auch beim Nickel die Galvanispannungen der Aktivierung und Passivierung nicht aus Gleichgewichten zwischen Metall und jeweils einem Metalloxid zu berechnen sind, nehmen *Okamoto* und *Sato*^[50] neuerdings auch eine Passiv-Schicht aus mehreren Nickeloxiden, NiO , Ni_3O_4 und eventuell Ni_2O_3 an. Hier sind aber mehrphasige Passiv-Schichten auf Grund der noch geringeren Schichtdicken noch unwahrscheinlicher.

Beim Chrom, das im transpassiven Zustand als CrO_4^{2-} in Lösung geht, nehmen *Lange* und *Weidinger*^[51] ebenfalls eine Passivschicht aus zwei Oxiden oder Hydroxiden $[\text{Cr}(\text{OH})_2/\text{Cr}(\text{OH})_3]$ an, wobei die Chromatbildung



im Transpassivgebiet aus dem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nach Gl. (l) erfolgen soll. Neben Abweichungen von den Gleichgewichts-Galvanispannungen sprechen auch hier die außerordentlich geringen Schichtdicken gegen mehrphasige Oxidschichten.

Wenn aber schon im stationären Passiv-Zustand der typischen passivierbaren Metalle – bei denen allein Schichtdicken direkt gemessen werden können – solche Oxidphasen morphologisch und thermodynamisch unwahrscheinlich sind, so kann man sie mit noch weniger

[46] H. Göhr u. E. Lange, Naturwissenschaften 43, 12 (1956); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1291 (1957).
[47] Vgl. dazu K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 202, 1 (1953), und die Einwände von W. Schottky, Z. physik. Chem. N.F. 4, 165 (1955). – G. H. Cartledge, J. physic. Chem. 60, 1571 (1956); A. Krause, Naturwissenschaften 47, 202 (1960).

[48] L. F. Trueb, G. Trümpler u. N. Ibl, Helv. chim. Acta 44, 960 (1961).

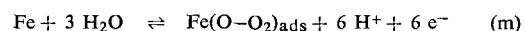
[49] G. Okamoto u. N. Sato, J. electrochem. Soc. Japan 25, 199 (1957); J. Japan Inst. Metals 23, 662 (1959).

[50] G. Okamoto u. N. Sato, J. Japan Inst. Metals 24, 179 (1960).

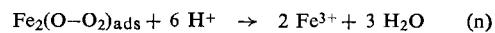
[51] H. G. Weidinger u. E. Lange, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 468, 1165 (1960).

Berechtigung als primäre Ursache der Passivierung, d. h. der negativen Strom-Spannungs-Charakteristik ansehen, denn hierfür müßten dann ja noch weniger Moleküllagen ausreichen. So kommt man zu der von *Uhlig*^[52] *Kolotyrkin*^[53], *Schwabe*^[54a, 54b] u. a. vertretenen Auffassung, daß bereits Chemisorptionsschichten von Sauerstoff, oder allgemeiner, monomolekulare, den Phasenübergang hemmende Deckschichten, die primäre Ursache der Passivierung sind.

Nach *Uhlig* bildet sich bei anodischer Beanspruchung des Eisens eine Schicht chemisorbierten atomaren Sauerstoffs und darüber eine Schicht chemisorbierten molekularen Sauerstoffs gemäß Gleichung (m).



Aus der Chemisorptionswärme des Systems Sauerstoff/Eisen errechnete *Uhlig*^[55] für die Standard-Galvanispannung $E_H = +0,56$ V in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert 0,58 V. Aus der Reaktionsgleichung (m) ergibt sich ebenfalls die experimentell gefundene pH-Abhängigkeit. Auch die mit der Metalloberfläche und dem Elektrolyten etwas veränderlichen Werte des Flade-Potentials (insbesondere beim Nickel) lassen sich mit den unterschiedlichen Adsorptionswärmern erklären. Die von *Uhlig* berechneten „Dicken“ des Chemisorptionsfilms, 4 bis 15 Å, lassen sich ebenfalls mit den experimentellen Werten in Einklang bringen, wenn man berücksichtigt, daß im stationären Zustand über dieser Chemisorptionsschicht bereits eine Oxidphase gebildet sein kann, da auch im passiven Zustand nach Gl. (n) Fe^{3+} -Ionen gebildet werden



können, die durch Hydrolyse in Eisenoxid übergehen. Auch für Nickel lassen sich die experimentellen Potentiale im wesentlichen durch eine Sauerstoff-Chemisorptionsschicht deuten, wenn sie auch mit den berechneten Potentialen nicht ohne weiteres übereinstimmen^[56].

Kolotyrkin^[53] hat an Chrom, Nickel und nichtrostendem Stahl mit Hilfe von Impedanz- und Doppelschichtkapazitäts-Messungen, zum Teil gestützt auf Untersuchungen von *Kabanow*^[57, 58], eine aktivierte Adsorption des Sauerstoffs aus dem Wasser als Ursache der gehemmten Auflösung dieser Metalle erkannt und

[52] H. H. Uhlig u. J. J. Lord, J. electrochem. Soc. 100, 216 (1953); H. H. Uhlig u. A. Geary, ibid. 101, 215 (1954); H. H. Uhlig u. T. O. Connor, ibid. 102, 562 (1955); H. H. Uhlig, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 626, 700 (1958).

[53] Ja. M. Kolotyrkin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 664 (1958); J. physik. Chem. (russ.) 34, 1121 (1960); Ja. M. Kolotyrkin u. N. Ja. Bune, Z. physik. Chem. 214, 264 (1960).

[54a] K. Schwabe u. G. Dietz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 751 (1958); K. Schwabe, Z. physik. Chem. 214, 343 (1960).

[54b] K. Schwabe, Electrochim. Acta 3, 186 (1960).

[55] H. H. Uhlig u. P. F. King, J. electrochem. Soc. 106, 1 (1959).

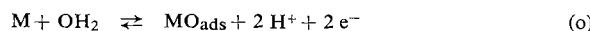
[56] J. Osterwald u. H. H. Uhlig, J. electrochem. Soc. 108, 515 (1961).

[57] B. N. Kabanov u. D. I. Leikis, J. physik. Chem. (russ.) 20, 995 (1946); C. A. Rosenvejg u. B. N. Kabanov, ibid. 22, 513 (1948); V. V. Lossev u. B. N. Kabanov, ibid. 28, 824, 914 (1954).

[58] B. N. Kabanov u. D. I. Leikis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 660 (1958).

auf die Analogie zur Hemmung der H₂-Oxidation an mit Sauerstoff belegten Pt-Elektroden hingewiesen. Speziell an anodisch polarisiertem Nickel hat Trümpler^[59] neuerdings als primäre Ursache der Passivierung auf Grund von Impedanzmessungen chemisorbierten Sauerstoff angenommen.

Gegen die Chemisorptions-Theorie der Passivität ist eingewendet worden, daß eine monomolekulare Chemisorptionsschicht keine vollständige Bedeckung und damit keine Passivierung bewirken könnte, weil dem im stationären Zustand die Auflösung des Oxidfilms entgegenwirke. Erst bei einem Dickenwachstum der Schicht könne eine porenfreie Deckschicht entstehen^[60]. Wenn aber die Sauerstoff-Chemisorptionsschicht nach



Gl. (o) aus dem Wasser gebildet wird, so ist, da die Metalloberfläche in einer wässrigen Lösung vollständig mit adsorbierten Wasserdipolen belegt ist, zu erwarten, daß mindestens von einem bestimmten Anodenpotential an diese Reaktion zu einer porenenfreien Passivschicht führt, solange nicht andere stark adsorbierbare Moleküle oder Ionen das Wasser oder den Sauerstoff verdrängen und den Auflösungsvorgang unterstützen. Bei unedlen Metallen muß man außerdem mit der chemischen Reaktion



(p) rechnen. Selbst durch Verdampfen im Hochvakuum erzeugte Eisenfilme reagieren mit Wasserdampf momentan nach Gleichung (p) unter Bildung von massenspektroskopisch nachgewiesenen H₂^[5b].

Daß bereits monomolekulare Adsorptionsfilme eine Metallauflösung vollständig hemmen können, geht auch aus Untersuchungen über den Schutz von Fe-Oberflächen durch Dibenzylsulfoxid hervor^[60] [*]. An Nickel und Chrom in schwefelsaurer Lösung konnte gezeigt werden^[54a, 54b, 61], daß man Galvanospansungen des Passivbereichs auch dann noch aufrecht erhalten und eine gehemmte Auflösung feststellen kann, wenn die Elektroden während der anodischen Polarisation in der Lösung mit einer Korundscheibe so geschliffen werden, daß pro Zeiteinheit mehr Metall mechanisch abgetragen wird als dem Strom entsprechend anodisch in Lösung geht. Trotzdem findet man die für die Passivierung typische Strom-Spannungs-Charakteristik. Der Strom ist im Passivbereich zwar wesentlich größer als an der nicht geschliffenen Elektrode, aber andererseits um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als er bei dem betreffenden Potential auf Grund des Verlaufs im Aktivbereich sein müßte (siehe Abb. 5). Demzufolge

[59] L. F. Trueb u. G. Trümpler, Helv. chim. Acta 44, 1433 (1961).

[60] K. Schwabe, Dechema Monographien 45, 273 (1963).

[*] Daß Inhibitoren schon in monomolekularer Schicht eine beinahe vollständige Korrosionshemmung bewirken können, ist wiederholt nachgewiesen worden [siehe z. B. G. Karagounis u. H. Reis, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 865 (1958)]. — Was für die Inhibition (= Reaktionshemmung des Metalls in einem aggressiven Medium durch einen dem Medium zugesetzten Fremdstoff) möglich ist, kann erst recht für die Passivität (= Reaktionshemmung in einem aggressiven Medium durch das Metall selbst) angenommen werden.

[61] K. Schwabe, K. Müller u. A. Loge, Electrochim. Acta 8, 193 (1963).

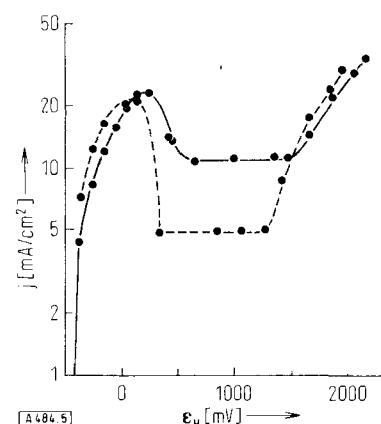


Abb. 5. Potentiostatische Stromdichte-Spannungs-Kurven einer geschliffenen Cr-Elektrode in 1 N H₂SO₄ [61]; anodisch umgesetzte Cr-Menge $\approx 2,7 \cdot 10^{-6}$ g/cm²·sec; ϵ_H = Potential im Passivbereich, gemessen gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode.

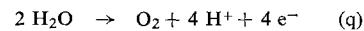
Abrieb = $2,2 \cdot 10^{-5}$ g/cm²·sec (---);

Abrieb = $4,4 \cdot 10^{-5}$ g/cm²·sec (—).

kann weder die Bildung einer porösen Salzschicht noch einer Oxidphase notwendige Voraussetzung für die Passivierung sein. Vielmehr wird bei genügender anodischer Polarisation und bevorzugter H₂O-Adsorption jedes mechanisch freigelegte Metallatom sofort nach Gleichung (o) wieder mit Sauerstoff bedeckt werden. An Eisen^[62] gelang es nicht, die beim Schleifen in Säuren zur Passivierung offenbar erforderlichen hohen Stromdichten zu erreichen. In alkalischer Lösung aber wurde wegen der bevorzugten Adsorption von OH⁻-Ionen trotz Schleifens keine Aktivierung erreicht.

Wenn man Chemisorptionsschichten als primäre Ursache der Passivierung, mindestens bei Eisen, Nickel und Chrom akzeptiert, so können doch im stationären Passiv-Zustand allmählich Oxidphasen gebildet werden, denn auch im Passiv-Zustand fließt ein Korrosionsstrom, der durch einen Durchtritt von Metall-Ionen durch die Chemisorptionsschicht herverursacht wird. Diese Schichten sind aber nicht die Ursache für die starke Hemmung der Metallauflösung, wenn sie auch das Andringen der zur Auflösung notwendigen Ionen zusätzlich behindern. Aus diesem Grunde ist auch der Leitungsmechanismus in diesen Schichten (bei Ni, Fe, Cr) wohl von untergeordneter Bedeutung; es kommt in erster Linie immer auf die Nahtstelle zwischen Metall und Oxidphase an, die als Chemisorptionsschicht aufgefaßt werden kann. Die Chemisorptionsschichten sind wohl an einer idealen Einkristallfläche porenfrei, aber an Kanten, Korngrenzen und sonstigen energiereicher Stellen wird ein Durchtritt des Metall-Ions erleichtert sein. Ein derartiger Einfluß von Fehlordnungen wurde von Pryor^[63] zur Deutung des Flade-Potentials in einem passivierenden γ-Fe₂O₃ vorausgesetzt und würde die starke Abhängigkeit des Passiv-Verhaltens von der Vorbehandlung der Metalloberfläche verstehen lassen.

Für das Wachstum einer Passiv-Schicht wird ihr Leitungsmechanismus eine wichtige Rolle spielen^[64, 68]. Wenn das Oxid ein elektronischer Halbleiter ist, so wird bei wachsenden Schichtdicken die Wanderung der Metallionen durch die Oxidschicht ein höheres Anodenpotential erfordern als der Vorgang (q). Es wird also zur Sauerstoffentwicklung kommen, wenn nicht eine wei-



[62] K. Schwabe, Z. physik. Chem. 214, 343 (1960).

[63] M. J. Pryor, J. electrochem. Soc. 106, 557 (1959).

[64] Vgl. vor allem die Monographie von L. Young: Anodic Oxide Films. Academic Press, London-New York 1961.

tere Oxidation der Metall-Ionen in der Passivschicht und damit ein Abbau (r) bis zum Chemisorptionsfilm möglich ist.



Bei günstiger Galvanispannung können die Reaktionen (q) und (r) gleichzeitig verlaufen. Außerdem kann das höhere Oxid zusätzlich hemmend wirken, wenn es dicht auf dem Metall aufwächst (sekundäre Passivierung) [65]. Bei den Metallen Fe, Ni, Cr und Co überwiegt offenbar normalerweise die Elektronenleitfähigkeit der während des stationären Passivzustandes gebildeten Passivschichten so stark gegenüber dem Ionendurchtritt, daß es unter Stromanstieg bei weiterer Spannungssteigerung zu den Vorgängen (q) und (r) kommt (vgl. Abb. 1). Dagegen werden bei den Metallen Al, Ta, Ti und Zr [66] u.a. wegen der geringen Elektronenleitfähigkeit ihrer Oxide Metallionen durch die Passivschicht – unter den darin herrschenden hohen Feldstärken [67] – nach der Lösungsseite transportiert, wo sie nach Hydrolyse zum Wachstum der Schicht führen. Infolgedessen steigt der

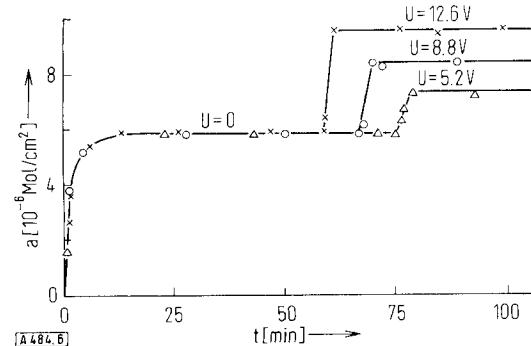


Abb. 6. Zur anodischen Wasserausgabe aus Passivschichten des Zinks in gesättigter ZnSO_4 -Lösung als Funktion der Zeit und der angelegten Spannung. a = Konzentration des von der OXidschicht abgegebene Wassers.

[65] Zur Frage der Verbindungsstelle zwischen den beiden Phasen vgl. auch J. J. van der Merwe, Proc. physic. Soc., Sect. A 63, 616 (1950). — Über die sekundäre Passivierung des Ni vgl. E. Kunze u. K. Schwabe, Corrosion Science 4, 169 (1964); A. U. MacRae, Surface Sci. I, 319 (1964).

[66] Mit den anodischen OXidschichten auf diesen Metallen, insbesondere auf Al, Nb und Ta, haben sich wegen der Verwendung als Gleichrichter in Elektrolytkondensatoren schon frühzeitig A. Güntherschulz u. H. Betz, Z. Physik 91, 70 (1934); 92, 367 (1934), beschäftigt. Bezuglich der anderen Metalle sei auf einige neuere Arbeiten verwiesen:

Über Ta vgl. P. G. H. Draper u. W. M. Jacobs, Trans. Faraday Soc. 59, 2888 (1963); L. D. Calvert u. P. G. H. Draper, Canad. J. Chem. 40, 1943 (1962); J. Elze u. G. Oelsner, Metall 16, 111 (1962); D. Mohler u. R. G. Hierst, J. electrochem. Soc. 108, 347 (1961); L. Young, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 263, 395 (1961); L. Apker u. E. A. Taft, Physic. Rev. (2) 88, 58 (1952); H. Maisinsky, Métaux et Corrosion 23, 15 (1948);

Über Nb vgl. P. G. H. Draper, Electrochim. Acta 8, 847 (1963); H. S. Isaacs u. J. S. Llewelyn Leach, J. electrochem. Soc. 110, 680 (1963); R. Bakisa, ibid. 107, 653 (1960); A. I. Stalov, J. angew. Chem. (russ.) 36, 3, 588 (1963); A. I. Stalov u. T. B. Bondareva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 147, 1137 (1962); L. Young, Canad. J. Chem. 38, 1141 (1960).

Über W vgl. H. J. Booz, Metall 11, 511 (1957). — Vergleichende Untersuchungen über Ti-, Zr- und Mo-OXidfilme und solche auf Ti-Legierungen wurden von V. V. Andreeva u. N. A. Alekseeva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 134, 106 (1960), durchgeführt.

[67] E. J. Verwey, Physica 2, 1059 (1935); N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. 43, 429 (1947).

[68] U. F. Franck in W. Schottky: Halbleiterprobleme, Bd. II. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1955, S. 2147.

Strom hier bei Spannungszunahme bis zum Durchschlagen praktisch nicht (vgl. Abb. 9).

Der Primärschritt der Passivierung beruht bei den sehr unedlen Metallen wahrscheinlich in erster Linie auf der Reaktion (p). Bei längerem Aufrechterhalten des Passivzustands werden Oxidphasen, unter Umständen verschiedener Oxidationsstufen, festgestellt. So hat Tomo-

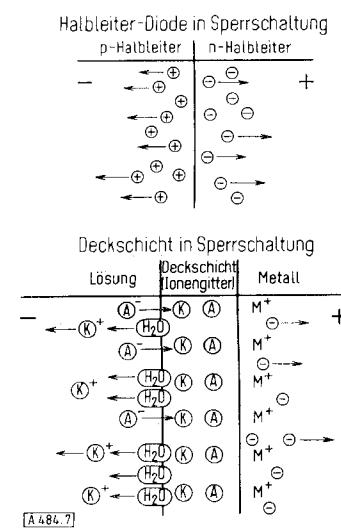


Abb. 7. Zum Problem der Sperrschatzung einer Passivschicht und die Analogie zur Halbleiter-Diode in Sperrschatzung.

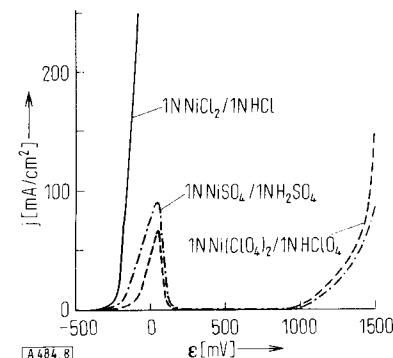


Abb. 8. Einfluß des Anions auf die Stromdichte-Spannungs-Kurven an geschliffener Ni-Elektrode in sauren Nickelsalzlösungen. ϵ ist gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen.

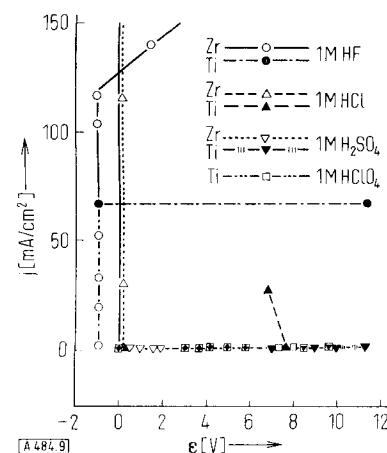


Abb. 9. Stromdichte-Spannungs-Kurven an Titan und Zirkonium in HCl , H_2SO_4 , HF und HClO_4 . ϵ ist gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen.

šov^[69] auf Titan TiO, Ti₃O₅, Ti₂O₃ und TiO₂ – zum Teil mehrere Oxidationsstufen gleichzeitig – nachgewiesen. Aus der Tatsache, daß bei der anodischen Polarisation an sehr dünnen, schlecht ionenleitenden Passiv-Schichten hohe Feldstärken auftreten, wurde verständlich, daß die Dicke solcher Schichten exponentiell mit der angelegten Spannung wächst, wie schon Güntherschulze und Betz^[66] an Aluminium und Tantal festgestellt haben. Auch bei elektronischer Leitfähigkeit der Deckschicht kann wegen der sehr viel höheren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber den Fehlstellen gemäß Gl. (s) eine hohe Feldstärke (Diffusionsspannung) zu einer exponentiellen Abhängigkeit der Wachstums geschwindigkeit der Schicht von der Spannung führen, wie Vetter^[70] und Weil^[71] an Eisen gezeigt haben.

$$\frac{dx}{dt} \sim eK\Delta U/x \quad (s)$$

(x = Schichtdicke, ΔU = Spannung, K = Konstante).

Oxidschichten des Aluminiums und Tantals zeigen einen Gleichrichtungseffekt, nämlich eine Sperrwirkung gegenüber anodischen Strömen. Van Geel^[72] hat nun die Al₂O₃-Schicht als eine Halbleiterdiode aufgefaßt, die aus einer n- und einer p-leitenden Schicht bestehen soll. Von Sasaki^[73] wird das Verhalten der Sperrsichten auf Tantal durch die Annahme erklärt, daß sie aus einer sehr dünnen n-Leiterschicht am Metall mit Metallüberschuß, einer Ionenleiterschicht in der Mitte und einer p-Leiterschicht mit Sauerstoffüberschuß auf der Elektrolytseite bestehen soll. Er kann damit nicht nur den Gleichrichtereffekt, sondern auch die Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung erklären. Gegen die Deutung des Gleichrichtereffekts als Halbleiterwirkung sind wegen der durch den Elektrolyten veränderten Verhältnisse und aus anderen Gründen aber Bedenken geäußert worden^[74–76]. Tatsächlich muß man damit rechnen, daß die sekundären Passiv-Schichten, die ja polykristalline, mit Poren und Rissen versehene Oxide oder Salze sind, stets in ihrem Kapillarsystem Wasser oder Elektrolytlösung enthalten.

So hat Okamoto^[77] mit Hilfe einer Mikrothermowaage festgestellt, daß selbst die Passiv-Schichten auf rostfreien Stählen 30 bis 50 % Wasser enthalten. Solange die Schichten so viel Elektrolyt enthalten, werden dessen Ionen zum erheblichen Anteil den Stromtransport übernehmen. Bei den an ionenleitenden Salz- oder Oxidschichten auftretenden Feldstärken (10⁶ bis 10⁷ V/cm) muß man andererseits damit rechnen, daß

[69] N. D. Tomašov, R. M. Altovskij u. M. Ja. Kušnerev, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 141, 913 (1961); N. D. Tomašov, G. P. Tomašova u. R. M. Altovskij, Z. physik. Chem. 214, 312 (1960). – Zum anodischen Verhalten des Ti siehe auch W. R. Fischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 803 (1958), sowie R. Otsuka, J. sci. Res. Inst. (Tokyo) 54, 97 (1960); 51, 73 (1957). – Über das Passiv-Verhalten in alkalischen Lösungen siehe I. Sanghi u. S. Visvanathan, Electrochim. Acta 7, 567 (1962). – Über das Verhalten des Ti gegenüber Halogenid-Ionen siehe I. Dugdale u. J. B. Cotton, Corrosion Science 4, 397 (1964).

[70] K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 202, 1 (1953); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 230 (1954).

[71] K. G. Weil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 74 (1955).

[72] W. Ch. van Geel, Physica 17, 761 (1951). – Über den Ionleitungsmechanismus in anodischen Oxidfilmen siehe vor allem L. Young: Anodic Oxide Films. Academic Press, London-New York 1961, sowie J. F. Duenwald, Physics Chem. Solids 2, 55 (1957).

[73] Y. Sasaki, Physics Chem. Solids 13, 177 (1960).

[74] N. Schottky in: Halbleiterprobleme, Bd. I. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1954, S. 313.

[75] A. W. Smith, Canad. J. Physics 37, 591 (1959).

[76] L. Young, Trans. Faraday Soc. 55, 842 (1959).

[77] G. Okamoto, T. Shibata, T. Ishikawa u. M. Nagayama: Report 2nd Internat. Conference on Metallic Corrosion, New York 11. bis 15. März 1963.

das Wasser „elektroosmotisch“ aus dem Kapillarsystem der Schicht ausgepreßt und damit deren Widerstand beträchtlich vergrößert wird. Dieser Vorgang, der nach Müller^[78] gleichzeitig Ursache der Gleichrichterwirkung von Aluminium-oxid-Schichten sein soll, konnte durch Untersuchungen an Zink in gesättigter ZnSO₄-Lösung und Aluminium in Ammoniumborat-Lösung mit Hilfe von T₂O-haltigen Elektrolyten bestätigt werden^[79]. Die Passiv-Schichten wurden in T₂O-haltigem Wasser gebildet, nach Erreichen des stationären Zustands die anodische Spannung abgeschaltet und die Elektrode nach kurzem Stehen und Spülen mit Dioxan in T₂O-freien Elektrolyten überführt. Nach Einstellung des Isotopenaustauschgleichgewichts wurde ein Feld mit der passivierten Elektrode als Anode angelegt, worauf der T₂O-Gehalt in der Lösung steil zunahm. Wie Abbildung 6 zeigt, ist der Anstieg der angelegten Spannung proportional. Passiv-Schichten des Aluminiums in Boratlösung geben gleichfalls Wasser ab. Da auch wasserfreie, ³⁵S-markierte Schwefelsäure elektroosmotisch ausgepreßt wird^[79], ist der Einwand von Güntherschulze^[80], die elektroosmotische Entwässerung könne nicht als Ursache für die Gleichrichterwirkung an Aluminium in Betracht gezogen werden, weil Aluminium diese Wirkung auch in praktisch H₂O-freier H₂SO₄ zeige, nicht stichhaltig. Die elektroosmotische Entwässerung bewirkt eine ähnliche Entleerung der Phasengrenze von Ladungsträgern wie die Sperrschiertung bei einer Halbleiterdiode (Abb. 7). Das Wasser führt die Anionen mit sich aus der Sperrschiertung heraus, die Kationen werden zusätzlich durch Überführung entfernt, auf der Metallseite werden die Elektronen abgeführt. In jedem Fall ist die Rolle des Wassers nicht nur bei der Bildung der primären Passiv-Schicht wesentlich, sondern auch beim Stromtransport in der sekundären Phasenschicht.

Nun ist aber die Passivität der Metalle stark von der Art des wässrigen Elektrolyten abhängig, insbesondere vom pH-Wert und den Anionen. Allerdings hat die diesbezügliche Forschung der letzten Jahre noch keine Klärung gebracht. Am besten kann man die spezifische Wirkung des Elektrolyten wohl verstehen, wenn man vom Mechanismus des Auf- und Abbaus der Passiv-Schichten ausgeht.

III. Kinetik der Passivierungs- und Aktivierungsvorgänge

Wenn man als primäre Ursache der Passivierung die Bedeckung des Metalls mit einem zunächst monomolekularen, aus ihm selbst entstandenen und mit ihm zweidimensional verbundenen Film einer chemischen Verbindung ansieht, während die auf diesem Film^[81] aufgewachsenen Phasen zwar die Auflösung des Metalls zusätzlich stark hemmen können, aber für die Passivierung nicht entscheidend sind, so erhebt sich die Frage, warum die Schutzwirkung bei jedem Metall (das mit Luft in Berührung war) und für jedes korrosive Medium anders ist.

Die kinetischen Hemmungen, die bei der Oxidation der Metalle mit trockenem Sauerstoff auftreten, sind nach den richtungsweisenden Arbeiten von Mott und Cab-

[78] W. J. Müller u. K. Konopicky, Z. physik. Chem. A 141, 343 (1929).

[79] K. Schwabe, Naturwissenschaften 49, 56 (1962); K. Schwabe u. Nguyen Quy, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 5, 372 (1963).

[80] A. Güntherschulze, Z. physik. Chem. A 143, 62 (1929).

[81] K. Schwabe, Electrochim. Acta 3, 186 (1960). – Wenn die von der Nahtstelle gebildete neue Phase in ihren Gitterdimensionen gut übereinstimmt und sich nach dem Metallgitter orientieren kann (Epitaxie), so wird sie ihrerseits mit der Nahtstelle fest verbunden bleiben. Vgl. dazu A. Neuhaus, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 453 (1952).

rera^[82] vielfach untersucht und theoretisch interpretiert worden^[5b, 83]. Es stößt die quantitative Deutung der unterschiedlichen Oxidationsgeschwindigkeit auf Schwierigkeiten, denn häufig zeigen Metalle mit sehr hoher Affinität zum Sauerstoff (Al, Ta, W) eine viel geringere Oxidationsgeschwindigkeit als Metalle (Cu) mit kleinerer Affinität^[84]. In erster Linie sind dabei die Transportvorgänge der Reaktionspartner durch die Grenzschicht maßgebend.

Die Kinetik der anodischen Bildung von Oxidphasen, insbesondere von Sperrsichten, ist vor allem von *Vermilyea*^[85] *Young*^[86] und *Dewald*^[87] untersucht worden. Es ist aber weder gelungen, die unterschiedliche Stabilität dieser Schichten bei verschiedenen Metallen gegenüber dem gleichen angreifenden Mittel zu klären, noch die verschiedene Wirkung verschiedener Medien auf die gleiche Passivschicht zu deuten.

Mit diesen Fragen hat sich *Schwabe* bei der Untersuchung der Passivierung des Eisens, Nickels und Chroms befaßt; er sieht eine Chemisorption als primär und entscheidend für die Passivierung an. Offenbar muß die spezifische Wirkung des angreifenden Mittels – bei Säuren des Anions – schon bei der Passivierung, nicht erst beim Angriff auf die Passiv-Schicht eintreten. Mit einer Nickelanode in HCl beispielsweise gelingt es bis zu höchsten Stromdichten nicht, eine Passivierung zu erreichen, dagegen tritt mit H₂SO₄ oder HClO₄ in gleicher Konzentration schon bei relativ niedrigen Stromdichten eine Passivierung ein, wobei die Stromdichte bei wachsender Spannung steil abfällt (Abb. 8).

Die besonders korrodierende Wirkung der Cl⁻, Br⁻ und J⁻-Ionen auf die Eisenmetalle – auch im alkalischen Elektrolyten, in dem diese Metalle ohne Halogenid-Ionen bekanntlich sehr beständig sind – hat sich immer wieder gezeigt^[88–89b]. Dabei kommt es im allgemeinen zu dem gefürchteten Lochfraß, sogar bei Cr/Ni-Stählen. Wir wollen uns hier auf einige Möglichkeiten zur Deutung der aktivierenden Wirkung der Halogenid-Ionen auf Fe, Ni und Co beschränken, obwohl in letzter Zeit auch ihr Einfluß auf Metalle wie Titan und Zirkonium untersucht wurde. An Titan und

[82] Vgl. vor allem die ausführliche Darstellung von *N. F. Mott u. N. Cabrera*, Rep. Progr. Physics 12, 163 (1949).

[83] *K. Hauffe*: Reaktionen in u. an festen Stoffen. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, S. 110; *R. Suhrmann, G. Wedler u. H. J. Heyne*, Z. physik. Chem. N.F. 22, 336 (1959).

[84] *Ch. Weissmantel, K. Schwabe u. G. Hecht*, Werkstoffe u. Korrosion 12, 353 (1961).

[85] *D. A. Vermilyea*, Acta metallurg. 1, 282 (1953); 2, 482 (1954); 5, 113 (1957); J. electrochem. Soc. 102, 655 (1955); 104, 427, 485 (1957).

[86] *L. Young*: Anodic Oxide Films. Academic Press, London-New York 1961.

[87] *I. F. Dewald*, Acta metallurg. 2, 340 (1954); J. electrochem. Soc. 162, 1 (1955); Physics Chem. Solids 2, 55 (1957).

[88] *Ja. M. Kolotyrkin*, Fortschr. Chem. (russ.) 31, 322 (1962); Corrosion 8, 261 (1963); *Ja. M. Kolotyrkin, G. V. Golovina u. G. M. Florjanovič*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 148, 1106 (1961); *G. Trümpler u. R. Keller*, Helv. chim. Acta 44, 1691, 1785 (1961); *G. Herbsleb u. H. I. Engell*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 881 (1961); *H. I. Engell u. N. D. Stolica*, Z. physik. Chem. N.F. 20, 113 (1959); *E. Brauns u. W. Schwenk*, Werkstoffe u. Korrosion 12, 73 (1961); *U. F. Franck*, ibid. 11, 401 (1960).

[89a] Halogenid-Ionen in alkalischen Lösungen siehe *T. I. Popova u. B. N. Kabanov*, J. physik. Chem. (russ.) 35, 1295 (1961); *K. Schwabe u. R. Radeglia*, Werkstoffe u. Korrosion 13, 281 (1962).

[89b] *K. Schwabe*, J. electrochem. Soc. 110, 663 (1963).

Zirkonium sind die Fluorid-Ionen besonders wirksam, die bei den Eisenmetallen kaum aktivierend wirken^[90]. Daraus ergibt sich schon, wie außerordentlich kompliziert die Verhältnisse in bezug auf das angreifende Medium, insbesondere das Anion sind (Abb. 9). Bei den Eisenmetallen hat sich die Chemisorptions-Theorie der Passiv-Schichten zur Deutung des Anioneneinflusses insofern bewährt, als man den Austausch des chemisorbierten Sauerstoffs gegen Anionen als Ursache für die Aktivierung annehmen kann.

Bei der aktiven Auflösung müssen ja neben den zur Hydratation des Metallatoms benötigten Wassermolekülen wegen der Elektroneutralität auch Anionen zur Verfügung stehen. Die in der Doppelschicht adsorbierten Wasserdipole sind jedenfalls nur dann in der Lage, die Metallatome unter Elektronenabgabe aus dem Gitterverband zu lösen, wenn gleichzeitig Anionen für den Ladungsausgleich in der Lösung bereitstehen^[91], andererseits können die Wassermoleküle unter Sauerstoffabgabe die Passiv-Schicht bilden (siehe S. 260).

Nun werden aber an der Metalloberfläche auch Anionen spezifisch adsorbiert, wobei eine teilweise Dehydratation und ein Einbau in die innere Helmholtz-Doppelschicht stattfindet^[92]. Man darf sicher annehmen, daß diese Adsorption die anodische Durchtrittsreaktion unter aktiver Auflösung des Metalls begünstigt. Wenn man von einer sauerstoff-freien Metalloberfläche ausgeht, könnte also das Anion am ehesten zur ungehemmten anodischen Auflösung beitragen, das am stärksten am Metall adsorbierbar ist. Von den Anionen der starken anorganischen Säuren HCl, H₂SO₄ und HClO₄ ist tatsächlich das Cl⁻-Ion am raschesten und stärksten adsorbierbar, wie mit radioaktiv markierten Anionen nachgewiesen werden konnte^[93]. Normalerweise handelt es sich dabei um einen Austausch adsorbieter Wasserdipole oder chemisorbierten Sauerstoffs gegen die betreffenden Anionen. Das erkennt man schon daraus, daß der Sättigungszustand, der immer nur 30 bis

Tabelle 2. Zur Adsorption verschiedener Anionen aus jeweils 2·10⁻³ M Na-Salzlösungen an Pt-Blechen. Expositionzeit: 10³ min.

Ion	a [10 ⁻¹⁰ g Ionen/cm ² wahrer Oberfläche]
HS ⁻	17,0
J ⁻	9,1
CN ⁻	8,6
HPO ₄ ²⁻	6,3
Cl ⁻	2,1
SO ₄ ²⁻	1,3
ClO ₄ ⁻	0,8

[90] Bezuglich der Cl⁻-Wirkung auf Ti siehe *N. D. Tomašov u. R. M. Altovskij*, J. physik. Chem. (russ.) 33, 610 (1959). – Zur F⁻-Wirkung gegen Zr siehe *M. E. Straumanis, W. J. James u. A. J. Neiman*, Corrosion 15, 286 t (1959). – Zur Wirkung von Halogenid-Ionen gegenüber Zr siehe *V. A. Gil'man u. Ja. M. Kolotyrkin*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 143, 640 (1962); 137, 642 (1961).

[91] Daß die Anionen am Elementarprozeß der Metallauflösung beteiligt sein müssen, hat auch *Ja. M. Kolotyrkin* (Fortschr. Chem. (russ.) 31, 322 (1962); J. electrochem. Soc. 108, 209 (1961)) betont.

[92] *D. C. Grahame*, Chem. Reviews 41, 441 (1947); J. Amer. chem. Soc. 74, 1207 (1952).

[93] *K. Schwabe, K. Wagner u. Ch. Weissmantel*, Z. physik. Chem. 206, 309 (1957).

40 % einer Monoschicht ausmacht (sofern keine chemische Reaktion, z. B. mit HS^- , stattfindet), an Pt und Ni erst nach Stunden erreicht wird. In Tabelle 2 sind die an Pt nach 1000 min aus wäßriger Lösung unter gleichen Bedingungen adsorbierten Anionenmengen angegeben. Außerdem läßt sich mit Hilfe radioaktiv markierter Ionen zeigen, daß nach Vorbelegung mit einer Ionen sorte andere stärker adsorbierbare Anionen diese zu verdrängen vermögen. Dies läßt sich z. B. aus Abbildung 10 entnehmen.

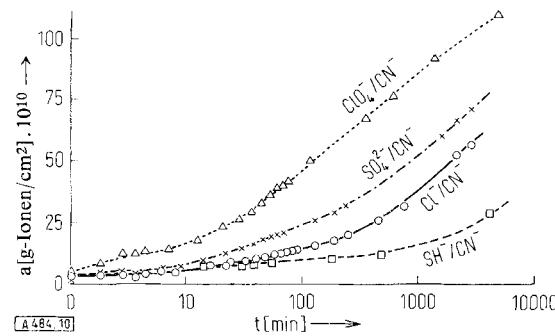


Abb. 10. Zum Verlauf der Adsorption von CN^- -Ionen an voradsorbierten Filmen auf Platin.

Freilich genügt diese starke Adsorptionsfähigkeit allein nicht, um die anodische Auflösung herbeizuführen, denn das noch stärker adsorbierbare CN^- hemmt sogar die anodische Auflösung des Eisens in neutraler und alkalischer Lösung^[94]. Vielleicht ist es so, daß die Anionen nicht so stark unter Verdrängung des Wassers chemisorbiert werden dürfen, daß sie die Hydratation verhindern. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Adsorption vom Potential des Metalls abhängig ist^[95]; man kann die Anionen bei genügend negativen Galvanispanssungen vollständig desorbieren. Von *Kolotyrkin*^[96] wird angenommen, daß erst oberhalb einer kritischen Galvanispanssung die Adsorption zur anodischen Auflösung führen kann, unterhalb dieser Galvanispanssung kann sogar Korrosionshemmung durch adsorbierte Ionen eintreten, was sich unter Umständen auf die Behinderung des kathodischen Teilprozesses (Steigerung der H_2 -Überspannung) zurückführen.

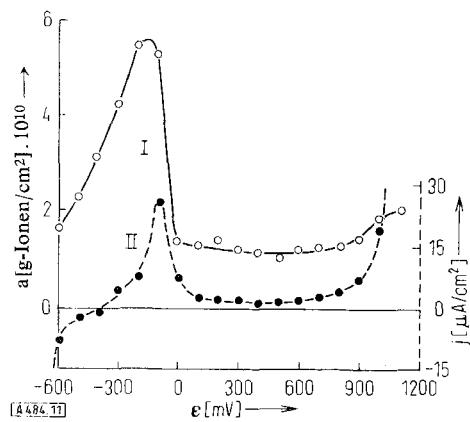


Abb. 11. Kurve I: Abhängigkeit der ^{131}I -Adsorption an Ni-Blechen bei $\text{pH} = 4,3$ in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung von der Galvanispanssung; Kurve II: dazugehörige Stromdichte-Spannungs-Kurve. ε ist gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Die Ordinatenwerte sind auf 1 cm^2 wahrer Oberfläche bezogen.

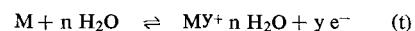
[94] W. Schmidt u. C. Steinbach, unveröffentlicht.

[95] A. N. Frumkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 154, 143 (1964); N. A. Balášova, Z. physik. Chem. 207, 340 (1957); K. Schwabe u. W. Schwenke, Electrochim. Acta 9, 1003 (1964).

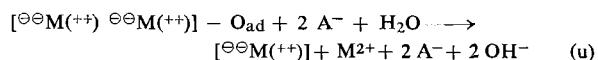
[96] Ja. M. Kolotyrkin, Fortschr. Chem. (russ.) 31, 322 (1962).

ren läßt^[97]. Bei steigender anodischer Polarisation wird jedenfalls die Adsorption der Anionen steigen, gleichzeitig kann aber auch die passivierende Reaktion (o) wirksamer werden, so daß dadurch die Anionen wieder verdrängt werden.

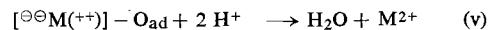
Abbildung 11 zeigt, wie im Aktivbereich eines Ni-Bleches die J^- -Adsorption ansteigt und bei der Passivierung stark absinkt^[98]. Jedenfalls wird, wenn ein oxidfreies Metall anodisch in Lösung geht, neben der anodischen Durchtrittsreaktion mit den chemisorbierten Anionen die passivierende Reaktion um so stärker in Betracht kommen, je langsamer die anodische Auflösung des Metalls erfolgt. So tritt bei anodischer Polarisation eine Konkurrenz zwischen zwei anodischen Reaktionen auf, einmal die aktive Auflösung des Metalls unter Hydratation und Mitwirkung der Anionen, andererseits die Bildung eines Sauerstoff-Chemisorptionsfilms mit dem Wasser. Wenn diese passivierende Reaktion überwiegt, überzieht sich das Metall vollständig mit der Passivschicht, es kommt zu dem steilen Abfall der Stromstärke, der für die Passivierung charakteristisch ist. Der Anteil der Reaktion (o) am anodischen Prozeß wird um so größer sein, je größer die Hemmung der aktiven Auflösung (ohne Passivschicht) ist. Ein Maß dafür ist die Austauschstromdichte des Vorgangs (t);



je geringer sie ist, um so stärker wird Reaktion (o) ins Spiel kommen. Tatsächlich werden für die Metalle Fe, Ni, Cr um 6 bis 10 Größenordnungen kleinere Austauschstromdichten als etwa für Silber angegeben^[99]. So erhält man an einer geschliffenen Ag-Anode in HClO_4 sogar bei Stromdichten $> 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ keine Passivierung^[60]. Mit der passivierenden Reaktion steht aber auch die Austauschadsorption des Sauerstoffs mit aktivierenden Anionen nach Gleichung (u) in Konkurrenz. (Dabei soll die eckige Klammer die metallische Phase andeuten).



Dieser Prozeß baut die Sauerstoff-Chemisorptionschicht ab und reaktiviert das Metall. Schließlich kann mit dem Vorgang (o) auch noch die chemische Auflösung des Metalls durch Säuren in Konkurrenz treten (Gl. (v)).



Die sich selbst und die aktive Auflösung hemmende Passivierung wird also durch die Reaktionen (u) und (v) aufgehoben^[54b, 100]. Wenn das Metall von vornherein mit Sauerstoff bedeckt ist, muß der aktiven Auf-

[97] Z. A. Iofa, E. I. Ljachoveckaja u. K. Sarifov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 84, 543 (1952); Z. A. Iofa u. G. B. Roždestvenskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 91, 1159 (1953).

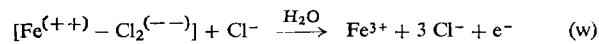
[98] C. Spenner, unveröffentlicht.

[99] T. P. Hoar in J. O'M. Bockris: Modern Aspects of Electrochemistry, No. 2. Butterworths Scientific Publications, London 1959, S. 274.

[100] Ähnliche Auffassungen sind inzwischen auch von W. A. Mueller, J. electrochem. Soc. 107, 157 (1960), sowie Ja. M. Kolotyrkin, Fortschr. Chem. (russ.) 31, 322 (1962) geäußert worden.

lösung die Verdrängung des Sauerstoffs durch aktivierende Anionen vorangehen. Die aktive Auflösung kann aber in jedem Fall, auch dann wenn sie der anodischen Polarisation zu folgen vermag, auch dadurch gehemmt werden, daß nach Überschreiten der Sättigung eine Salz- oder Oxid-Sperrsicht unmittelbar aus dem Metall gebildet wird [28]. Dann stellen wir im allgemeinen eine anodische Sperrwirkung fest (z. B. Zn in gesättigter $ZnSO_4$ -Lösung). Die durch Salzschichten hervorgerufene hohe Polarisation kann unter Umständen zur Bildung höherwertiger Verbindungen führen. So ergibt sich wegen der Konkurrenz verschiedener aktivierender und passivierender Reaktionen eine Fülle von Möglichkeiten für die Bildung oder Zerstörung der Passivschichten [*]:

Im Normalfall wird das Metall durch Oxid bedeckt sein; dann muß diese Oxidschicht entweder nach Reaktion (u) oder (v), oder nach beiden abgebaut werden, bevor eine aktive Auflösung gemäß Gl. (t) stattfinden kann. In Konkurrenz damit stehen aber die repassivierenden Reaktionen (o) und (p). Wenn diese schneller verlaufen als die Reaktionen (u) und (v), dann kann keine Aktivierung stattfinden; dabei kommt es nur auf die Reaktion an der Phasengrenze, nicht auf die Geschwindigkeit der Bildung einer Oxidphase an. Zu beachten ist ferner, daß die Reaktion (o) potentialabhängig ist und mit wachsender anodischer Polarisation beschleunigt wird. Das trifft auch für die aktive anodische Auflösung nach Gl. (t) zu. Wenn diese, insbesondere der Durchtritt des Metallions durch die Phasengrenze, nicht gehemmt ist, so wird nach Beseitigung der passivierenden Oxidschicht die Reaktion (o) nicht ins Spiel kommen und schließlich nach Überschreiten der Sättigungsgrenze festes Salz aus der Lösung auf der Metalloberfläche ausgeschieden werden. Als Ionenleiter wird dieses Salz eine elektrische Sperrwirkung ausüben, so daß nun ein starker Abfall der Stromstärke beobachtet wird (z. B. für Zink in Zinksulfat [103]). Mit wachsender Spannung wird erst dann ein wesentlicher Stromanstieg eintreten, wenn die Schicht durchschlägen oder eine Umwandlung der Salz-Sperrsicht z. B. unter Bildung höherwertiger Ionen vollzogen wird. Dies gilt beispielsweise für Pb in Schwefelsäure, wo bei höheren Spannungen $PbSO_4$ in elektrisch gutleitendes PbO_2 übergeht. Bei Fe in $FeCl_2$ -Lösung wird die zunächst gebildete Schicht von stromsperrendem festem $FeCl_2$ bei höheren Galvanispotentialen gemäß Reaktion (w) abgebaut [100a]. (Die eckige Klammer soll hier die feste Phase kennzeichnen.)



Wenn dagegen die aktive anodische Auflösung einer starken Hemmung (Durchtrittsüberspannung) unterliegt, so kann schon lange vor Erreichen der Sättigung

[*] Man kann das vielfältige anodische Verhalten der Metalle vom Standpunkt der konkurrierenden aktivierenden und passivierenden Grenzflächenreaktionen qualitativ erklären [54b] und auch die negative Strom-Spannungs-Charakteristik, die ja als typisch für passivierbare Metalle angesehen wird, daraus ableiten. — K. Schwabe u. U. Ebersbach, *Electrochim. Acta*, im Druck.

[100a] D. Tschö, Diplomarbeit, Technische Hochschule Dresden, 1959.

bei Steigerung der Galvanispotentialen die Reaktion (o) die Repassivierung und einen Abfall der Stromstärke herbeiführen; wegen Gl. (v) wird das Passivierungspotential pH-abhängig sein. Ist die gebildete Passiv-Schicht ein guter Elektronenleiter, so wird oberhalb des Sauerstoffpotentials die Reaktion (q) einen erneuten Stromanstieg auslösen, der aber auch durch Bildung höherer Oxidationsstufen des direkt aus dem Metall entstehenden passivierenden Oxids zustandekommen kann (z. B. bei Cr). Ionenleitende Oxidschichten, die nicht oxidabel sind, werden dagegen den Strom so lange sperren, bis es zum elektrischen Durchschlag kommt.

Für den Fall, daß die passivierenden Reaktionen (o) und (p) viel rascher verlaufen als die aktivierenden (u) und (v), kann es nicht zur Aktivierung kommen, die unedlen Metalle (Ti, Al, usw.) bleiben in neutralen und schwach sauren wäßrigen Lösungen bei anodischer Polarisation passiv, weil sie nach Gl. (p) schneller reagieren als sie aktiv in Lösung gehen. Dabei ist die vereinfachende Voraussetzung gemacht, daß alle Oberflächenbezirke des Metalls in gleicher Weise reagieren bzw. bedeckt sind.

Die aktivierende Wirkung der Anionen kann entsprechend den Vorstellungen von *Kolotyrkin* [96] bei wachsender anodischer Polarisation durch verstärkte Adsorption noch zunehmen. Auch entsprechend der Auffassung von *Müller* [54b, 100] nimmt die Metalloberfläche, die nicht vom Oxidfilm bedeckt, also aktiv ist, mit wachsender Polarisation ab, und zwar exponentiell. Von diesem Standpunkt aus läßt sich das Flade-Potential als der Wert der Galvanispotential interpretieren, von dem ab die konkurrierende Passivierungsreaktion (o) rascher verläuft als die aktive Auflösung. Die negative Strom-Spannungs-Charakteristik kommt dadurch zustande, daß die Reaktion mit wachsender Spannung durch die Bedeckung die aktive Auflösung und sich selbst hemmt.

Eine quantitative Behandlung dieser Vorstellung von den konkurrierenden, simultanen Elektrodenreaktionen stößt auf außerordentliche Schwierigkeiten, weil ja die freien (aktiven) und besetzten (passiven) Flächenanteile selbst Funktionen der Zeit, des Stromes und Potentials sind, und weil wir außerdem mit einem ungleichmäßigen Angriff auf die Elektrodenoberfläche zu rechnen haben. Immerhin haben Versuche, das Verhalten von Nickel und Eisen in alkalischen Lösungen bei Gegenwart von Halogenid-Ionen auf Grund konkurrierender, simultaner Elektrodenreaktionen quantitativ zu deuten (trotz des hier auftretenden Lochfraßes), zu befriedigenden Ergebnissen geführt [89b, 101]. Die eingangs geschilderten Schwierigkeiten bezüglich der Änderung der Verhältnisse an der Grenzfläche Metall/korrodierendes Medium lassen sich beim Studium der Passivierungs- und Reaktivierungsprozesse nicht durch Impulsmethoden überwinden, da diese Prozesse langsam ablaufen. So ist es bis heute selbst bei den meist untersuchten Metallen Eisen, Nickel und Aluminium nicht gelungen, eine quantitative Kinetik aufzustellen.

Die Verhältnisse werden aber noch weiter dadurch kompliziert, daß ja keine primäre monomolekulare Passiv-Schicht ideal ist, sondern wegen der Korngrenzen, Dislokationen und Verunreinigungen wird sie sich an einzelnen Oberflächenbezirken nicht normal ausbilden oder weniger stabil sein. Dann werden an diesen Stellen weitere Metallatome mit dem Wasser oder den Anionen reagieren; es wird daher zu einer Verstärkung der Passivschicht kommen, und die Transport-

[101] K. Schwabe u. R. Radeglia, *Werkstoffe u. Korrosion* 13, 281 (1962).

vorgänge in diesen Schichten können maßgeblich den Verlauf des Angriffs bestimmen. Bei der primären Schicht werden in erster Linie noch die Transportbedingungen der Metallatome im Metallgitter und die Bindungsenergie in der Chemisorptionsschicht – von ihren Störstellen abgesehen – für den weiteren Phasenübergang maßgebend sein^[102]. Bei den unedlen Metallen (Al, Ti, Zr usw.) wird jede Störstelle nach Gl. (p) neu zur Oxidbildung führen. Die Passivschicht wird sich also dauernd verstärken, jedoch wegen der immer größeren Diffusionswege mit abnehmender Geschwindigkeit. Schließlich kann ein stationärer Zustand eintreten, in dem die

[102] Sauerstoff-Chemisorptionsschichten können noch insofern besonders stabil sein, weil hier eine lokalisierte Bindung an das Metall und eine Querverbindung der Sauerstoffatome untereinander denkbar ist. Vgl. K. Schwabe u. Ch. Weissmantel, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 5, 23 (1963).

Verstärkung der Schicht bei wachsender Spannung die erhöhte Transportgeschwindigkeit kompensiert, so daß eine von der Spannung unabhängige Stromstärke gemessen wird^[103]. Untersuchungen an Metall-Legierungen sind daher noch viel schwieriger zu deuten^[104].

Eingegangen am 1. Februar 1965 [A 484]

[103] Untersuchungen an Zink in gesättigten Zinksulfat-Lösungen: K. Schwabe u. F. Lohmann, Z. physik. Chem. 215, 158 (1960/61).

[104] H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control. Wiley, New York-London 1963; Corrosion Handbook. Wiley, New York 1948, S. 617; F. Tödt: Korrosion und Korrosionsschutz. W. de Gruyter, Berlin 1961; N. D. Tomašov, R. M. Al'tovskij: Korrosion und Korrosionsschutz des Titans (russ.), Mašgiz, Moskau 1963; G. P. Černova u. N. D. Tomašov, Z. physik. Chem. 226, 136 (1964).

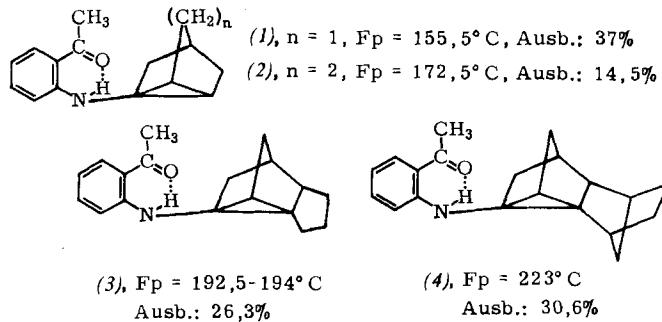
ZUSCHRIFTEN

Synthese von Nortricyclenen aus Bicycloketonen in einstufiger Reaktion

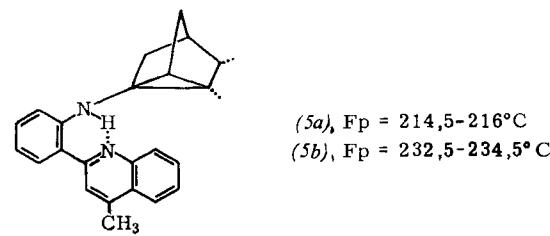
Von Prof. Dr. G. Kempfer^[1], Prof. Dr. M. Mühlstädt und Dipl.-Chem. D. Heilmann

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Wir fanden, daß sich Verbindungen mit dem Gerüst des Nortricyclens (Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans) in einstufiger Reaktion bilden, wenn man Norcampher, Bicyclo[2.2.2]octan-2-on, 5,6-exo-Trimethylen-norcampher oder exo,endo-1,4; 5,8-Dimethano-2-decalon mit o-Aminoacetophenon-hydrochlorid umsetzt. Produkte sind die Verbindungen (1) bis (4), wobei (2) das Ringgerüst des Homotricyclens (Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octans) enthält.



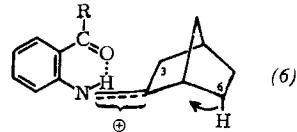
Die Verbindungen (1) und (3) reagieren mit weiterem o-Aminoketon-hydrochlorid zu den N-Nortricyclyl-substituierten o-Flavanilinen des Typs (5a) oder (5b), die auch als Nebenprodukte bei der Darstellung von (1) und (3) anfallen.



30 mMol Bicycloketon und 20 mMol o-Aminoacetophenon-hydrochlorid werden bei 155-170°C nach dem Hydrochloridverfahren^[2] umgesetzt. Beim Anreiben mit Äthanol/Petroläther kristallisieren die Verbindungen (1)-(4); die Nebenprodukte vom Typ (5) werden durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt.

Die Strukturen der Verbindungen (1) bis (5) ergeben sich aus der Elementaranalyse, der massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung, dem NMR-Spektrum [keine olefinischen Protonen, Verhältnis aromatische: aliphatische Protonen des tricyclischen Systems = 4:9 für (1) und 4:11 für (2)] sowie aus den UV- und IR-Spektren.

Wir nehmen an, daß die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des Aminoketons an der Carbonylgruppe des bicyclischen Ketons beginnt, dem sich die Abspaltung der entstandenen, unter den Reaktionsbedingungen protonisierten OH-Gruppe anschließt. Vorstufe für (1) wäre dann das mesomere Kation (6)^[3]



Ein Derivat des in (3) enthaltenen tetracyclischen Gerüstes wurde bereits von Schleyer^[4] synthetisiert, allerdings nur mit 1,5 % Ausbeute. Das in (4) enthaltene pentacyclische Gerüst ist dagegen unseres Wissens bisher nicht bekannt gewesen.

Eingegangen am 21. Oktober 1965 [Z 113]

[1] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule, Potsdam-Sanssouci.

[2] G. Kempfer, P. Andratschke, D. Heilmann, H. Krausmann u. M. Mietasch, Chem. Ber. 97, 16 (1964); G. Kempfer u. S. Hirschberg, ibid. 98, 419 (1965); G. Kempfer, Habilitationsschrift, Universität Leipzig, 1964.

[3] Versuche mit anderen Aminhydrochloriden ergaben, daß die zur Stickstoff-Funktion o-ständige R-CO-Gruppe für die hier beschriebenen Synthesen offenbar unentbehrlich ist.

[4] L. Kaplan, H. Kwart u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 82, 2341 (1960).

Rotationsisomerie in vinylsubstituierten Cyclopropanen

Von Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. D. Wendisch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Winkelabhängigkeit vicinaler H,H-Kopplungen ist zur NMR-spektroskopischen Konformationsanalyse von Äthanen, Propenen und Butadienen benutzt worden^[1]. Wir haben nach dieser Methode die Rotationsisomerie der Vinylgruppe im trans-2-Vinylcyclopropylisocyanat (1)^[2] und im trans-2-Vinylcyclopropylcarbonsäure-methylester (2)^[2] untersucht (Tabelle).