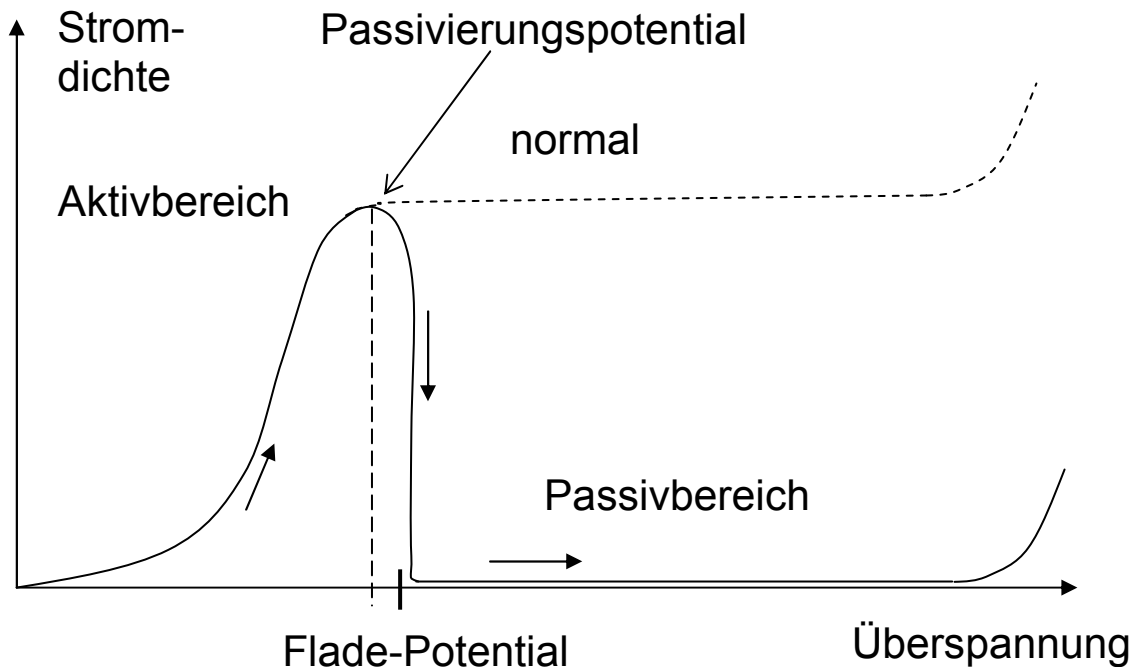


2. Passivierung

Prinzip:

Wird an ein Metall ein Potential angelegt, welches positiver ist, als das Gleichgewichtspotential, so beginnt es sich aufzulösen. Diese Auflösung (Korrosion) beschleunigt sich im Normalfall mit Erhöhung der Überspannung. *Es gibt aber auch Fälle, in denen die Auflösung bei weiterer Spannungserhöhung plötzlich wieder auf fast Null zurückgeht: das ist eine „Passivierung“.*

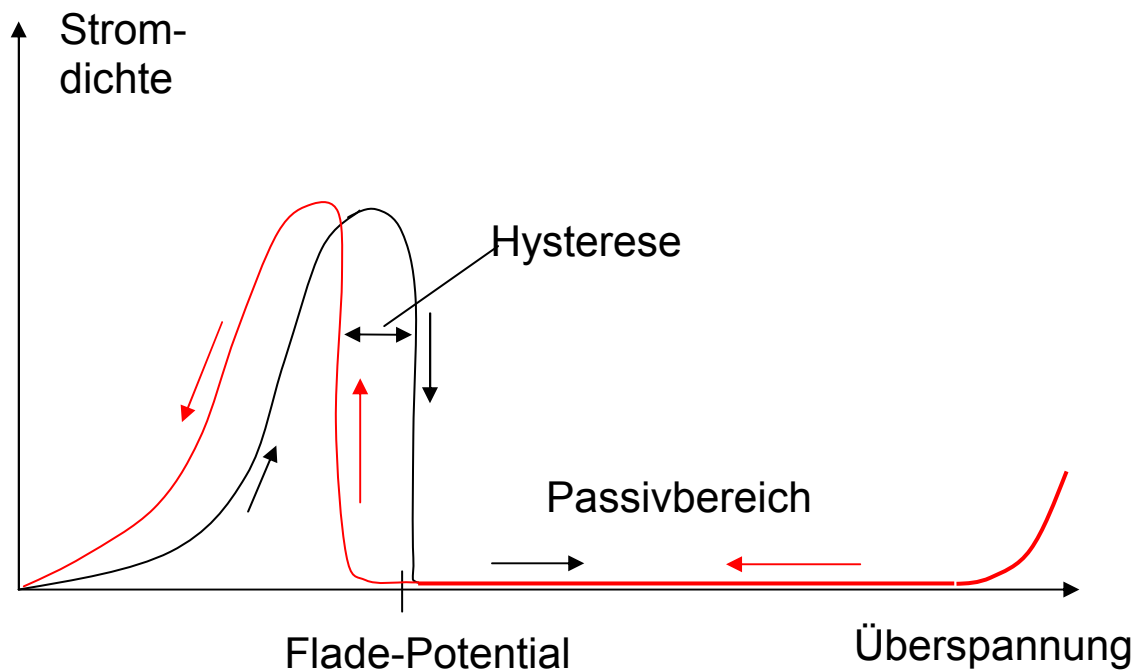
Beispiele: Eisen (rein), Edelstahl, Nickel



Flade-Potential, Passivierungspotential

Transpassive Region: Sauerstoffentwicklung bei sehr hohen positiven Spannungen

Reaktivierung: findet bei niedrigeren Spannungen statt, bildet eine Hysterese:



Flade-Potentiale:

Eisen: +0.58 V gegen NHE

Nickel: +0.36 V

Chrom: -0.22 V

Titan: -0.24 V

Negativer differentieller elektrischer Widerstand beim Übergang zur Passivierung! $R_{\text{diff}} = dU/di < 0$

Mechanismus der Passivierung:

(Faraday 1836, Bonhoeffer, Franck, Reddy, 1960iger Jahre)

1. **Kleine positive Überspannungen:** anodische Auflösung des Metalls als Salz bzw. Hydroxid; Diffusion der Reaktionsprodukte weg von der Oberfläche
2. **Vergrößerung der Überspannung:** es löst sich mehr Metall pro Zeiteinheit → der diffusive Wegtransport wird geschwindigkeitslimitierend → die Konzentration der Produkte überschreitet das Löslichkeitsprodukt und es bildet sich ein fester Film von Salz oder Hydroxid/Oxid
3. **Selbstbeschleunigte Filmbildung:** durch Keimbildung und Keimwachstum
4. Der entstehende Film muss **zusammenhängend** (dicht) und **leitfähig** (Elektronenleiter oder Halbleiter) sein (deswegen kein Ionentransport durch den Film!).

Beispiel Eisen: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Dicke 2-5 nm

Diese Art der Passivierung findet auch ohne angelegte äußere Spannung in sauren oxidierenden Medien statt: z.B. konzentrierte Salpetersäure, Schwefelsäure + Wasserstoffperoxid

In Punkt 2 (oben) ist der Grund erkennbar, warum gerade **große** Überspannungen bzw. **konzentrierte** Säuren passivierend wirken, während bei kleinen Überspannungen bzw. verdünnten Säuren das Metall korrodiert!

Eisen in konzentrierter Salpetersäure: *spontane* Passivierung!

3. Elektrochemisches Modell der Nervenleitung

Erregungsleitung in Nervenfasern (Axonen): räumlich sich fortpflanzende Änderung des Membranpotentials (Herrmann 1872). Hodgkin - Huxley – Modell 1952

Ostwald, Lillie (1900): Räumliche Fortpflanzung der Aktivierung von passivierten Eisendrähten hat viele Analogien!

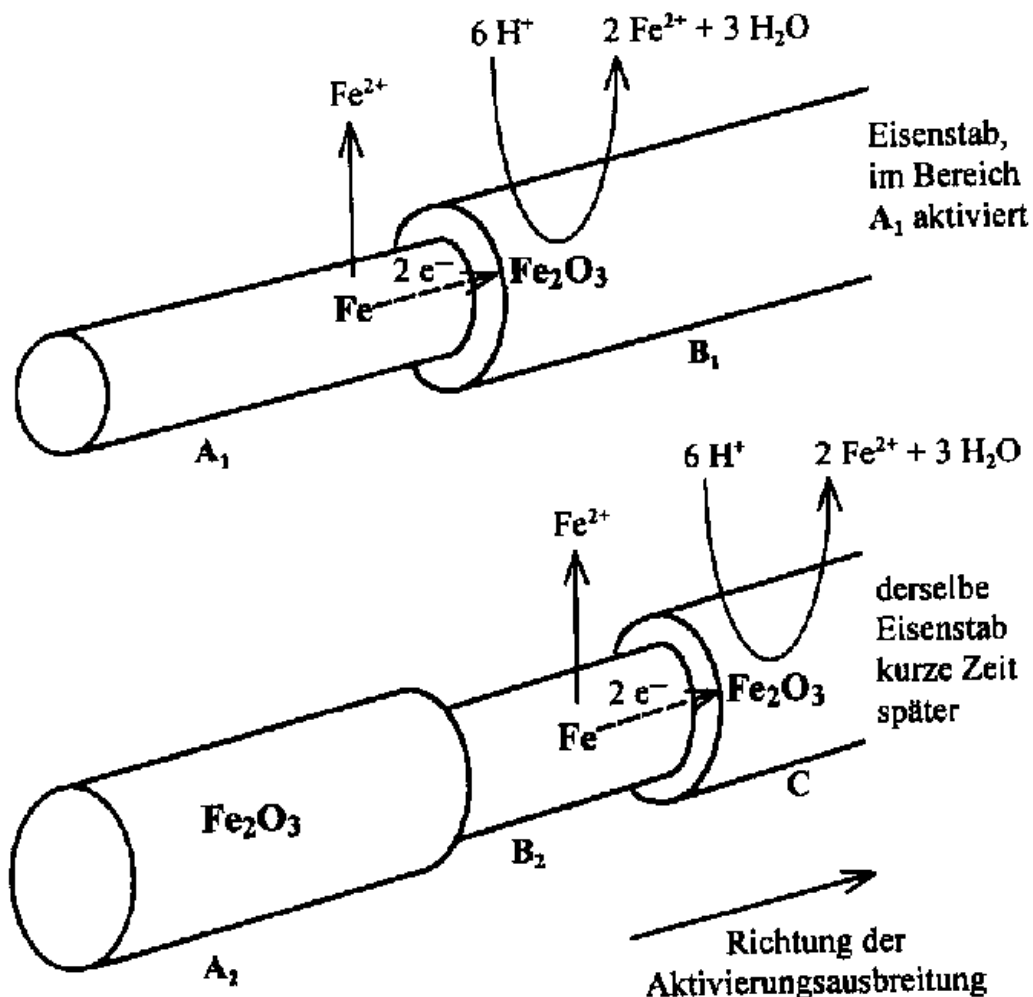
→ „Ostwald-Lilliesches Modell der Nervenleitung“

(Heathcote, Bonhoeffer, Franck):

1. Eisenstab in konzentrierter Salpetersäure, spontan passiviert.
2. Berührung mit unedlerem Metall (Zink): lokale Aktivierung, Gasentwicklung
3. Ausbreitung der Aktivierung mit konstanter Geschwindigkeit
4. Dahinter wieder spontane Repassivierung

$$v = 9 \text{ .. } 20 \text{ cm/s}$$

Mechanismus der Aktivierungsausbreitung (Modellsystem: Fe in schwefelsaurer H_2O_2 -Lösung):

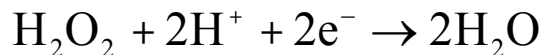


Quellen:

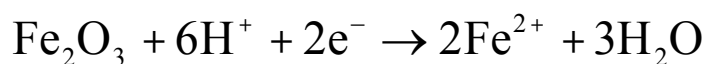
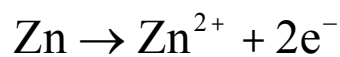
- M. Ducci, M. Oetken, "Nerven wie Drahtseile" Elektrochemische Modellexperimente zur Erregungsleitung am Nerven, CHEMKON 4/4 (1998); S. 193
- "Highlights der Chemie", Käthe-Kollwitz-Gymnasiums Wilhelmshaven: http://www.kkgwhv-schule.kwe.de/kkg_chem/che_allg/nerven/nerven.htm

Elektrochemische Reaktionen:

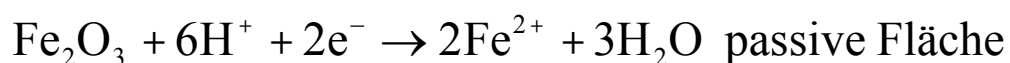
1. **spontane Passivierung** durch das starke Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, dem Eisen werden Elektronen entzogen:



2. **Zink** in Kontakt mit passiviertem Eisen: das unedlere Zink setzt Elektronen frei, welche auf das Eisen übertragen werden. Dadurch wird die Oxidschicht an der Kontaktstelle reduziert:



3. Blankes Eisen wird freigelegt, es entsteht ein **Lokal-element** Fe-Fe₂O₃, d.h. die Rolle des Zinks übernimmt das Eisen. Dadurch wird fortschreitend das Oxid vom Rande her aufgelöst:



4. Dahinter, nach einiger Zeit **Repassivierung** des Eisens. Zeitliche Verzögerung durch Verarmung des Oxidationsmittels. Danach selbstbeschleunigte Filmbildung durch Keimbildung und Keimwachstum.

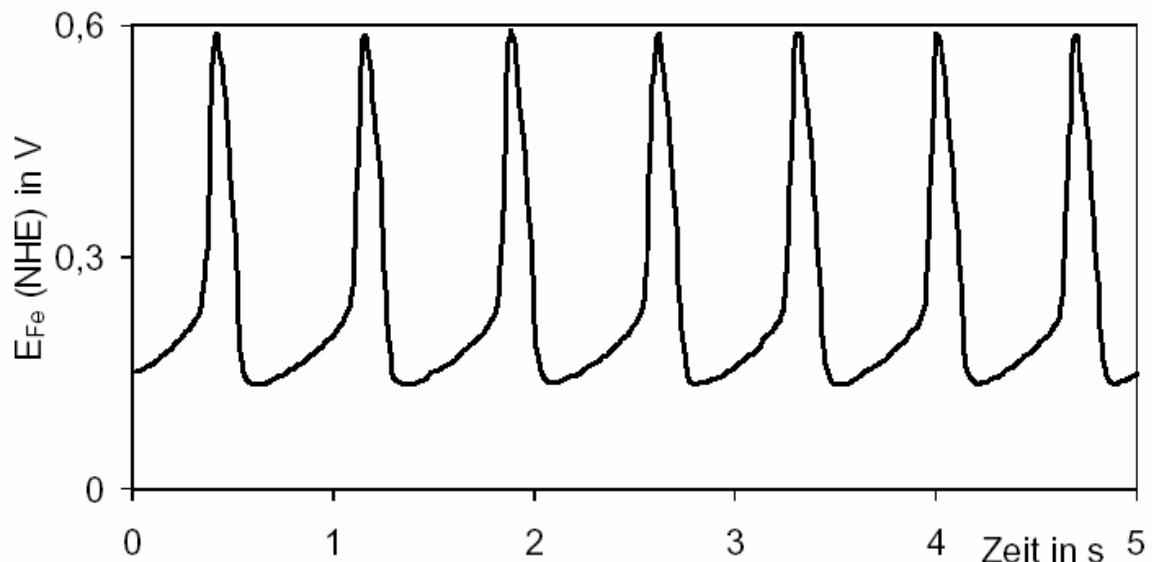
Analogien zwischen Nervenfasern und Modellsystem

Nervenfasern	Modell
Axonmembran	Eisenoxidschicht (γ -Fe ₂ O ₃) auf der Oberfläche des Eisenstabes
Axoninneres	Elementares Eisen des Stabes
Extrazelluläre Gewebeflüssigkeit	Schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung
Ruhemembranpotential	Potential des passiven Eisens
Zellmembran der Nervenfasern ist im Ruhezustand für Na ⁺ -Ionen nicht permeabel	Undurchlässigkeit der Eisenoxidschicht für Ionen und Moleküle
Depolarisation	Elektronenzufuhr durch Kontakt mit einer Zinkelektrode
Reizung führt zur Zunahme der Durchlässigkeit für Na ⁺ -Ionen	Reduktion der Eisenoxidschicht durch Elektronenzufluss
Aktionspotential	Potentialänderung am Eisenstab bei Aktivierung
Weiterleitung des Aktionspotentials durch Lokalströme zwischen erregtem und unerregtem Bereich	Kontinuierliche Fortpflanzung einer Aktivitätszone durch Lokalströme zwischen aktivem und passivem Bereich
Repolarisation	Potentialänderung durch Repassivierung
Refraktärzeit	Keine Aktivierung repassivierter Bereiche durch Lokalströme
Axon wird bei einem Reiz von vielen aufeinander folgenden Potentialwellen durchlaufen	Längerer Kontakt zur Zinkelektrode löst periodisch Aktiv-Wellen aus

Oszillierende Passivierung des Eisens

Wenn reines Eisen in 8-molare Salpetersäure getaucht wird, so treten spontan Schwingungen zwischen aktivem und passiviertem Zustande auf (*Herschel* 1834)!

→ pulsierende Gasentwicklung, messbare Oszillationen des Eisenpotentials:



(aus: Diss. Matthias Ducci)

Oszillationsmechanismus:

1. aktiver Zustand, Eisen löst sich auf. Gleichzeitig wird das Nitrat zu NO reduziert:



Potential wird positiver, pH nimmt zu (basischer)

-
2. Da das Passivierungspotential mit dem pH-Wert abnimmt, wird der Passivierungsbereich erreicht: selbstbeschleunigte Bildung eines Fe_2O_3 -Passivfilmes:
$$2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$$

→ alle Reaktionen kommen zum Erliegen!
 3. Protonen diffundieren aus der Lösung wieder zur Oberfläche, der pH-Wert sinkt wieder bis unter den Punkt einer stabilen Passivschicht.
 4. Der Fe_2O_3 -Passivfilm löst sich wieder auf und es bildet sich überall blankes Eisen.
 5. Wiederholung bei Punkt 1.

Andere Beispiele oszillierender Metallauflösung:

- Eisen in HNO_3 plus AgNO_3
- Eisen in H_2SO_4 plus Dichromat
- Andere Metalle: Hg, Ni, Co, Cu