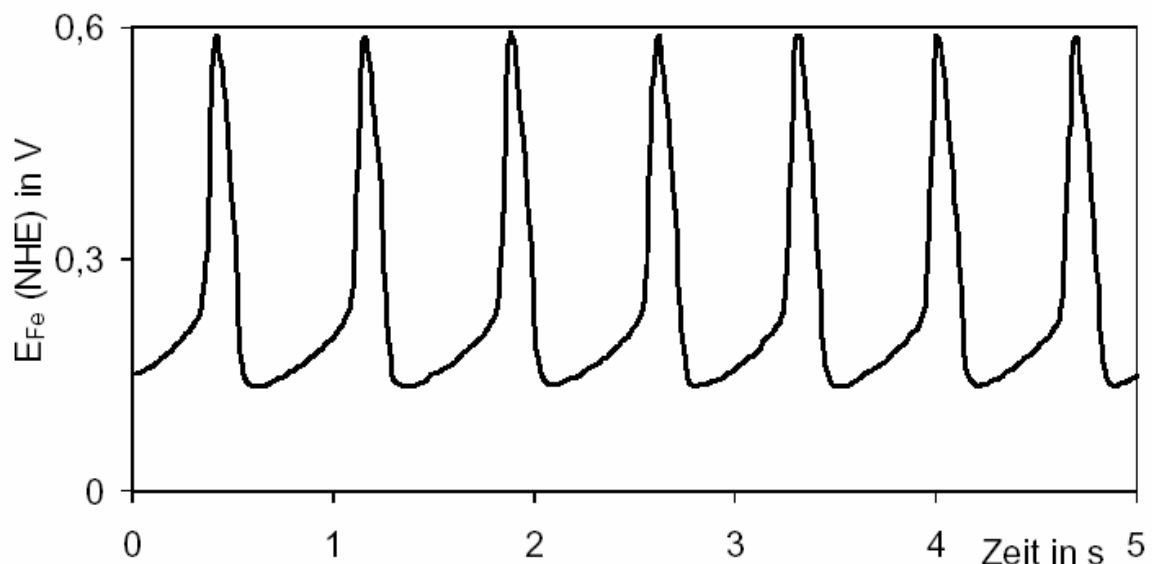


Oszillierende Passivierung des Eisens

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

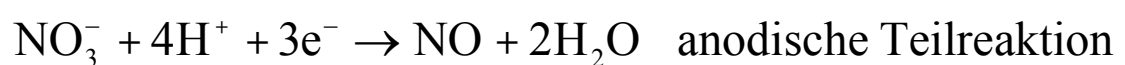
→ pulsierende Gasentwicklung, messbare Oszillationen des Eisenpotentials:



(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