

ÜBER DIE ANWENDUNGSMÖGLICHKEIT DER METHODE DER INTERMITTIERT GALVANOSTATISCHEN BELASTUNG AUF DIE UNTERSUCHUNG VON Me/S/H₂O TERNÄREN SYSTEMEN

Von L. HACKL

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. April, 1965)

Es wurde versucht, die Meßmethode der intermittiert galvanostatischen Belastung, die hauptsächlich von E. LANGE, R. OHSE u. a. [1, 2, 3] ausgearbeitet und zur Aufklärung von Elektrodenreaktionen an binären Me/H₂O Systemen angewandt wurde, auch bei der experimentellen Untersuchung von Me/S/H₂O ternären Systemen zu verwenden.

Dabei sind verschiedene Metallelektroden in H₂S-gesättigten Lösungen mit einer periodischen Folge von galvanostatischen Strom-Rechteckimpulsen belastet und der Spannungs-Zeit-Verlauf mit Hilfe eines Potentiographen (METROHM E 336) registriert worden. Die Ruhe-Bezugsspannungen der auftretenden Spannungsniveaus konnten mit den Gleichgewichtsspannungswerten aus thermodynamischen Daten der einzelnen Elektrodenreaktionen verglichen und so ausgewertet werden. Einige der so erhaltenen Ergebnisse werden gezeigt und kurz behandelt.

A) Einleitung

Durch Schwefel und verschiedene Schwefelverbindungen verursachte Korrosionserscheinungen kommen in der Praxis sehr oft vor. In Böden, wo auch sulphat-reduzierende Bakterien anwesend sind, werden die Metallgegenstände am häufigsten durch H₂S angegriffen. Diesem Umstande ist eine große Anzahl von Arbeiten zu verdanken, die Untersuchungsergebnisse über die Wirkungsweise der H₂S-Korrosion vom praktischen Gesichtspunkte behandeln, wobei die Meßergebnisse theoretisch oft nicht eingehender diskutiert sind, oder aber die aus thermodynamischen Daten errechneten Reaktionsmöglichkeiten rein theoretisch betrachten.

Beide Arten geben zwar sehr wichtige Aufschlüsse zur Beurteilung der ablaufenden Prozesse, sind aber manchmal schwer miteinander in Einklang zu bringen. Es erweist sich als ein gangbarer Weg, diese scheinbare Widersprüche dadurch aufzulösen, daß die aus thermodynamischen Grundlagen errechneten bekannten Potential/pH-Diagramme experimentell nachgeprüft werden, um festzustellen, wie weit die prinzipiell möglichen Elektrodenreaktionen in der Wirklichkeit auftreten. Für binäre Systeme haben solche theoretische Potential/pH-Diagramme einerseits K. NAGEL, E. LANGE u. a. [4, 5, 6] andererseits M. POURBAIX [7, 8, 9, 10] u. a. ausgearbeitet. Die Erweiterung dieser Diagramme auf Me/S/H₂O ternäre Systeme wurde von J. HORVÁTH u. M. NOVÁK [11, 12] sowie von J. BOUET und J. P. BRENET [13] durchgeführt.

LANGE und Mitarbeiter haben die für binäre Systeme von ihnen berechneten Gleichgewichtspotentiale experimentell kontrolliert. Die experimentelle Unter-

suchung der theoretischen Diagramme für ternäre Systeme erscheint um so wichtiger, als infolge der verhältnismäßig großen Anzahl der potentialbestimmenden Ionen bei gleichen Bedingungen mit dem Aufbau von verschiedenen Sulphid- und Hydroxid- bzw. Oxydschichten mit gleicher thermodynamischen Wahrscheinlichkeit zu rechnen ist. Die Entscheidung der Frage, welcher dieser Schichten in Wirklichkeit bevorzugt aufgebaut wird bzw. ob gemischte Sulphid-Oxyd-Schichten entstehen, ist infolge der Intensität der zu erwartenden Korrosion äußerst wichtig, da die Schutzwirkung der verhältnismäßig lockerer aufgebauten Sulphidschichten geringer ist. Aus den Versuchsergebnissen lassen sich außerdem Folgerungen bezüglich des minimalen kathodischen Schutzpotentials ziehen, das zur Erreichung des vollkommenen Schutzes im Falle eines gegebenen Me/S/H₂O-Systems zu sichern ist.

Durch das Gesagte erscheint der Versuch voll gerechtfertigt, die Me/S/H₂O-Systeme mit der von E. LANGE u. a. für binäre Systeme ausgearbeiteten Methode der intermittiert galvanostatischen Belastung zu untersuchen.

B) Kurze Beschreibung der theoretischen Grundlagen des Meßverfahrens

Schickt man durch eine Meßzelle einen Strom und verfolgt den Spannungs-Zeit-Verlauf zwischen Versuchselektrode und Elektrolyt mit einem geeigneten Potentialmeßgerät, so zeigt — wie bekannt — die Spannung im allgemeinen den

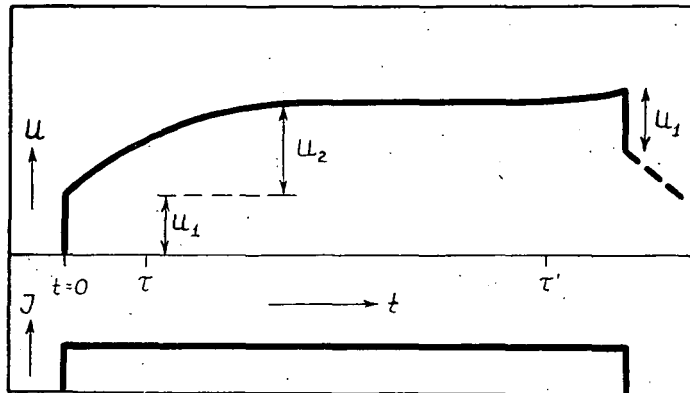


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Zellspannung bei rechteckförmigem Stromimpuls (schematisch)

in Fig. 1. schematisch dargestellten Verlauf [14], der durch den Ohmschen Widerstand des Systems, die Doppelschichtaufladung, die Geschwindigkeit des Ionenaustausches an der Metalloberfläche und durch Konzentrationsveränderungen in der Lösung bestimmt wird. Nach dem Ausschalten des Polarisationsstromes klingt das Potential in umgekehrter Weise ab, bis sich schließlich das Ruhepotential wieder einstellt. Das Ruhepotential ist jeweils durch die an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche ablaufenden elektrochemischen Prozesse bestimmt. Setzt also an der

Elektrodenoberfläche auf die Einwirkung des polarisierenden Stromes ein neuer potentialbestimmender Prozeß ein (z. B.: Deckschichtbildung im Sinne einer Elektrode zweiter Art), so fällt das Potential auf den durch diesen Prozeß bestimmten Gleichgewichtswert.

Wird also der Polarisationsstrom periodisch intermittiert, so nimmt das sich in den Ruheperioden einstellende stationäre Potential den Gleichgewichtswert der potentialbestimmenden Prozesse an. Die durch die periodisch aufeinanderfolgenden stationären Ruhepotentialwerte gebildeten Niveaus sind also mit den Potential-Gleichgewichtswerten von im System angenommenen Elektrodenprozessen vergleichbar. Dadurch kann entschieden werden, welche von den angenommenen elektrochemischen Reaktionen in einem gegebenen System in Wirklichkeit ablaufen.

C). Experimentelle Technik

Figur 2 zeigt die Schaltanordnung, mit dessen Hilfe die Versuchselektrode intermittiert galvanostatisch belastet und der Spannungs-Zeit-Verlauf registriert wurde.

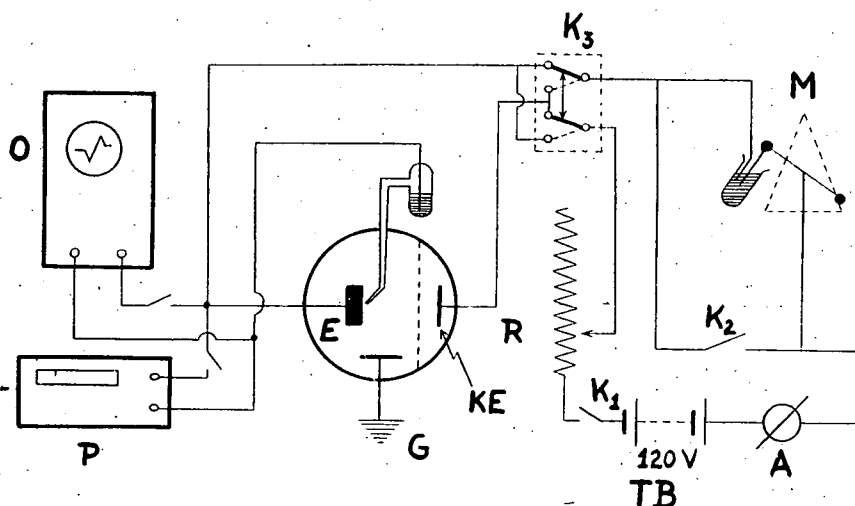


Fig. 2. Meßanordnung des Galvanostaten. TB=Trockenbatterie, K_{1-3} = Schalter, $A = \mu\text{A}-\text{mA}$ Meter, M =Metronom, KE =Gegenelektrode, O =Oszilloskop, P =Potentiograph Typ: Metrohm E 336.

Die Stromversorgung erfolgte durch eine 120 V Trockenbatterie. Zur Einstellung des gewünschten Stromes dienten eine Reihe von Schicht- und Schiebewiderständen. Ein zweckentsprechend-umgebautes Metronom erzeugte die Intermittierung des Belastungsstromes. Durch schließen des Schalters K_2 konnten Versuche mit langzeitiger Belastung durchgeführt werden. K_3 diente zum Umpolen des Stromes.

Das *Elektrodengefäß* ist ausführlicher in Fig. 3 dargestellt. Versuchs- und Gegenelektrodenraum waren durch eine G3 Glasritze getrennt. Die *Versuchselektrode* war auf dem Rührer aufgebaut, so daß es möglich war, sie auch während der Messung mit konstanter Umlaufgeschwindigkeit zu bewegen, u. a. um die Konzentrations-Polarisation noch intensiver zurückzudrängen.

Der Rührerschaft bestand aus einem am unteren Ende seitlich durchgebohrten Glasrohr. In der Höhe der Bohrung wurde eine, aus dem zu untersuchenden Metall hergestellte zylinderförmige Blechelektrode aufgepreßt und mit Kunstharz (CIBA Araldit) angekittet und an den Kanten abgedeckt. Die Unebenheiten wurden nachher auf einer Drehbank korrigiert und gleichzeitig der Rührer zentriert.

Falls das zu untersuchende Metall nicht analysenrein war, so wurde auf dessen Oberfläche eine 1–1,5 mm dicke Schicht des reinen Metalls elektrolytisch aufgetragen. Der Rührerschaft war mit Quecksilber gefüllt, das durch die Bohrung mit der Innenfläche des untersuchten Metalls in Berührung stand. Der Kontakt zum Galvanostaten war durch einen in das Quecksilber von oben hinragenden fixierten Kupferdraht gesichert.

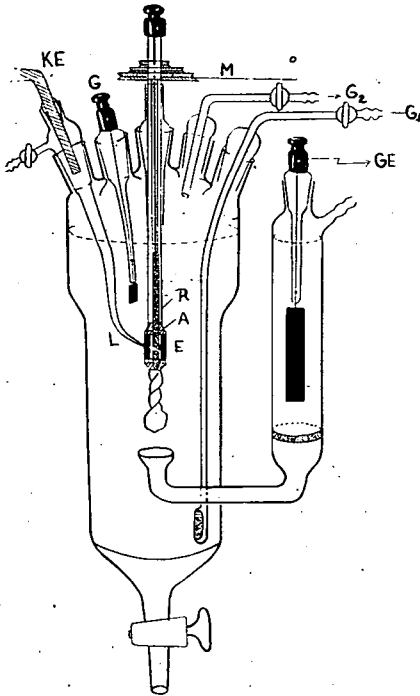


Fig. 3. Das Elektrodengefäß des Galvanostaten. GE=Gegenelektrode, G₁, G₂=Gas Ein- und Auslasshähne, E=Versuchselektrode, A=Kunstharzisolierung, R=Rührer, L=Luggin-Kapillare, KE=Kalomelektrode.

Im Versuchsgefäß befanden sich noch die Gas Zu- und Ausführungsrohre, die Luggin-Kapillare sowie die Glas- bzw. Kalomelektroden zur pH-Kontrolle.

Die Gegenelektrode bestand aus einem in Glas eingeschmolzenen Platinblech, mit einer Fläche von 10 cm². Um eine möglichst homogene Potentialverteilung zu erreichen, reichte die Glasrohrzuführung vom Gegenelektrodenraum bis in die Mitte des Elektrodenraumes. Die Versuchselektroden wurden vor jedem Versuch abgeschliffen, geätzt und in destilliertem Wasser, sowie in dem entsprechenden Elektrolyten gespült.

Als Bezugslektrode diente bei den Messungen eine gesättigte Kalomelektrode, welche über Heber, Zwischenelektrolyt und Luggin-Kapillare mit dem Versuchsgefäß in Verbindung stand. Der Abstand zwischen dem Ende der Kapillare und der rotierenden Arbeitselektrode konnte variiert werden.

Zu den Elektrolytlösungen wurde doppeltdestilliertes-Wasser benutzt. Die Lösungen von verschiedenen pH wurden aus analytisch reinen Substanzen hergestellt. Alle Versuchselektrolyten waren auf Na₂SO₄ bezogen 5%-ig. Die pH-Einstellung erfolgte mit H₂SO₄ bzw. HNO₃ und NaOH.

Die Registrierung der Potential-Zeit-Kurven erfolgte mit einem Potentiographen METROHM E 336. In einigen Fällen wurde der genauere Verlauf der Kurven auch oszillographisch ausgemessen. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Potentiographen war 250 mm/sec, was zur Beobachtung der Einstellung des Gleichgewichtspotentials bei unseren Messungen genügte. Die Meßgenauigkeit des Instrumentes betrug ± 2 mV, was die Ablesegenauigkeit der oszillographischen Aufnahmen übersteigt.

In der oben beschriebenen Weise wurden Me/S/H₂O-Systeme von

Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, Ag, Pt, Cu

untersucht. Über die bei der Untersuchung der einzelnen Me/S/H₂O-Systeme erhaltenen Ergebnisse wird in späteren Mitteilungen berichtet. Gegenwärtig soll bloß an einigen Beispielen gezeigt werden, wieweit die beschriebene Methode für die Untersuchung ternärer Systeme geeignet ist.

D) Beispiele der Anwendbarkeit der Methode zur Untersuchung von Ternären Me/S/H₂O-Systeme

Zur Darstellung der Ergebnisse seien die Systeme: Ag/S/H₂O und Cu/S/H₂O gewählt.

I. System Ag/S/H₂O

Elektrodenreaktionen im System Ag/S/H₂O:

1. $\text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = -0,03 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
2. $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}^+ + 2e^- = 2 \text{Ag} + \text{HS}^-$
 $E = -0,27 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{HS}^-}$
3. $\text{Ag}_2\text{S} + 2e^- = 2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$
 $E = -0,68 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
4. $\text{AgS} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = 0,31 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
5. $2 \text{AgS} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = 0,69 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
6. $\text{Ag}_2\text{O} + 2 \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = 2 \text{AgS} + \text{H}_2\text{O}$
 $E = 0,86 - 0,0591 \text{ pH}$
7. $\text{Ag}_2\text{O} + \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $E = 1,38 - 0,0591 \text{ pH}$
8. $2 \text{Ag}^+ + \text{S} + 2e^- = \text{Ag}_2\text{S}$
 $E = 1,00$
9. $2 \text{AgO} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $E = 1,398 - 0,0591 \text{ pH}$

II. System Cu/S/H₂O

Elektrodenreaktionen im System Cu/S/H₂O

1. $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2e^- = 2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = -0,27 - 0,0591 \text{ pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
2. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+ + 2e^- = 2 \text{Cu} + \text{HS}^-$
 $E = -0,499 - 0,0295 \text{ pH} - 0,0295 \log a_{\text{HS}^-}$

3. $\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$
 $E = -0,9 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
4. $\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = -0,084 - 0,0591 \text{pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
5. $\text{CuS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{HS}^-$
 $E = -0,340 - 0,0295 \text{pH} - 0,0295 \log a_{\text{HS}^-}$
6. $\text{CuS} + 2e^- = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$
 $E = -0,73 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
7. $2\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$
 $E = 0,10 - 0,0591 \text{pH} - 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{S}}$
8. $2\text{CuS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu}_2\text{S} + \text{HS}^-$
 $E = 0,126 - 0,0295 \text{pH} - 0,0295 \log a_{\text{HS}^-}$
9. $2\text{CuS} + 2e^- = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$
 $E = -0,539 - 0,0295 \log a_{\text{S}^{2-}}$
10. $\text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2e^- = \text{CuS}$
 $E = 0,60$
11. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E = 0,862 - 0,0591 \text{pH}$
12. $\text{CuO} + \text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E = 0,82 - 0,0591 \text{pH}$
13. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $E = 0,612 - 0,0591 \text{pH}$
14. $\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 $E = 0,569 - 0,0591 \text{pH}$

Von der Mitteilung der Potentiogramme wurde diesmal abgesehen, es werden bloß die Potential/pH-Diagramme der theoretisch berechneten Gleichgewichtspotentiale der Elektrodenreaktionen mit den eingezeichneten Meßresultaten dargestellt (Fig. 4, 5). Die Erklärung der Bezeichnungen ist in Tabellen I. und II. zu finden.

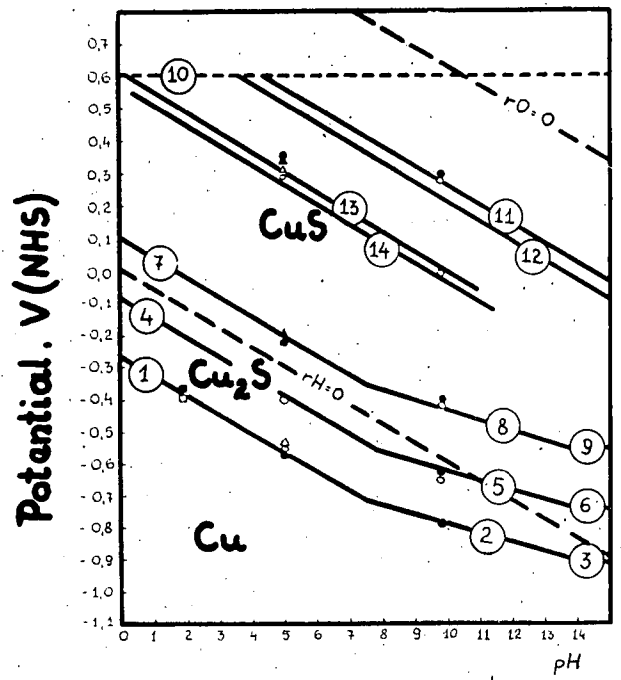
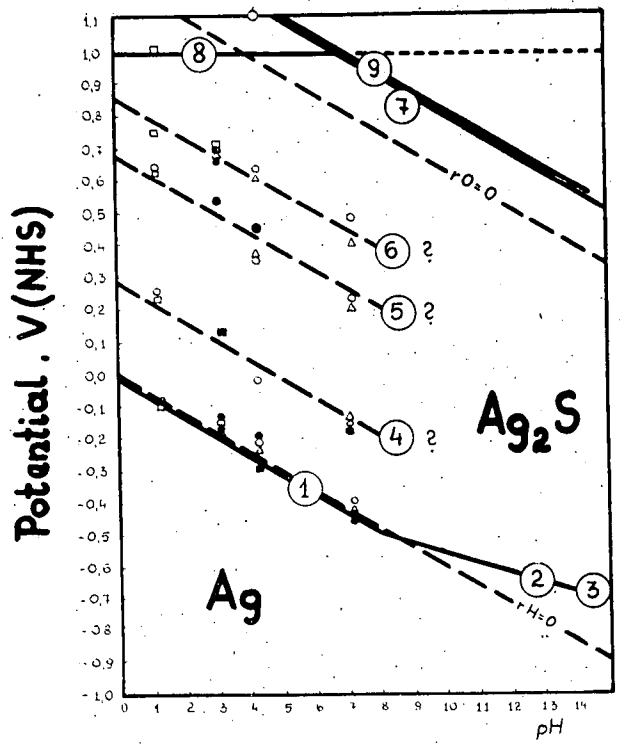


Fig. 4 und 5. Potential/pH Gleichgewichtsdiagramme der $\text{Ag}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ -Systemen mit eingezeichneten Meßresultaten.

Tabelle I.

Bezeichnungen der Versuchsbedingungen im Potential/pH Diagramm des Systems Ag/S/H₂O.

Bezeichnung	pH	Polarisation	Stromdichte mA/cm ²	Rühren
□	1,2	anodisch	50	ohne Rühren
○		anodisch	20	„ „
○	3,1	anodisch	20	mit durchströmendem H ₂ S gerührt
●		kathodisch	20	ohne Rühren
△		anodisch	20	mit Rühren
□		anodisch	20	„ „
■		kathodisch	20	„ „
○	4,3	anodisch	50	ohne Rühren
●		kathodisch	50	„ „
△		anodisch	50	„ „
□		anodisch	6	mit Rühren + H ₂ S
■		kathodisch	6	Durchströmung
○	7,4	anodisch	20	mit Rühren
●		kathodisch	20	„ „
△		anodisch	15	ohne Rühren

Tabelle II.

Bezeichnungen der Versuchsbedingungen im Potential/pH Diagramm des Systems Cu/S/H₂O

Bezeichnung	pH	Polarisation	Stromdichte mA/cm ²	Rühren
■	1,9	anodisch	25	mit Rührung
□		kathodisch	25	„ „
○	4,9	anodisch	10	ohne Rührung
●		kathodisch	10	„ „
△		anodisch	10	mit Rührung
▲		kathodisch	10	„ „
○	9,8	anodisch	5	ohne Rührung
●		kathodisch	5	„ „

E) *Schlußbemerkung*

Der Vergleich der theoretisch berechneten Gleichgewichtspotentiale mit den eingezeichneten Meßergebnissen zeigt eine befriedigende Übereinstimmung. Es kann daher festgestellt werden, daß *das beschriebene Verfahren auch zur Untersuchung von ternären Me/S/H₂O-Systemen mit Erfolg angewendet werden kann.*

Die Ergebnisse der mit den oben erwähnten ternären Systemen durchgeführten Untersuchungen worüber kurz und zusammenfassend in einem Vortrag der 15. CITCE-Tagung in London 1964 berichtet wurde, werden in späteren Mitteilungen ausführlicher diskutiert.

* * *

Ich habe Herrn Dozenten Dr. F. MÁRTA für sein lebhaftes Interesse an der Arbeit, Herrn Adjunkt Dr. J. HORVÁTH für die Themenführung und Unterstützung der Untersuchungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Literatur

- [1] Nagel, K., R. Ohse, E. Lange: Z. Elektrochem. **61**, 795 (1957).
- [2] Ohse, R.: Z. Phys. Chem. N. F. **21**, 406 (1959).
- [3] Ohse, R.: Z. Elektrochem. **64**, 1171 (1960).
- [4] Lange, E., K. Nagel: Z. Elektrochem. **44**, 792 u. 856 (1938).
- [5] Nagel, K.: Z. Elektrochem. **55**, 144 (1951).
- [6] Nagel, K.: Passivierende Filme und Deckschichten (Springer-Verlag Berlin 1956) S. 92—98.
- [7] Pourbaix, M.: Chim. ind. **41**, 110 (1939).
- [8] Pourbaix, M.: Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions (Arnold, London 1949) pp. 80, 92.
- [9] Pourbaix, M.: Corrosion **5**, 121 (1949).
- [10] Delahay, P., M. Pourbaix, P. Van Rysselberghe: J. Chem. Educ. **27**, 683 (1950).
- [11] Horváth, J., M. Novák: Acta Chim. Hung. **34**, 455 (1962).
- [12] Horváth, J., M. Novák: Corros. Sci. **4**, 159 (1964).
- [13] Bouet, J., J. P. Brenet: Corros. Sci. **3**, 61 (1963).
- [14] Lorenz, W.: Z. Elektrochem. **58**, 912 (1954).

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ПРЕРЫВИСТОЙ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ Me/S/H₂O

Л. Хакл

Автором изучалась возможность применения метода прерывистой гальваностатической поляризации, разработанной для изучения электродных реакций в бинерных систем металл/H₂O прежде всего от Е. Ланге, Н. Гёхр и др., на тернерные системы Me/S/H₂O. Методом станет возможным выяснить электродные реакции происходящие на Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, Ag, Pt, Cu металловых электродах в насыщенных H₂S растворах с различными рН. Значит, метод применяется в случае тернерных систем. В работе имеются данные полученные в изучении тернерных систем Ag/S/H₂O, Cu/S/H₂O.