

### Über die Korrosion von Kupfer- und Eisenlegierungen durch salz- und lufthaltige Wässer und über die Oxydation von Kupfer bei hoher Temperatur.

Von W. P. JORISSEN.

(Eingeg. 28./10. 1910.)

1. Von Diegel<sup>1)</sup> ist beobachtet worden, daß Blätter einer zinkreichen Kupferlegierung (1,5 bis 2 mm dick), welche während 6—8 Monaten im Meerwasser verweilt hatten, an mehreren Stellen ihre Festigkeit praktisch verloren hatten. Das Zink war größtenteils ausgelaugt; die Legierung war an der Oberfläche rot geworden und konnte leicht zu Pulver gerieben werden. Er fand auch<sup>2)</sup>, daß ein Stück geschmiedeter Eisenbronze (57% Cu, 42% Zn, 0,5—1% Fe), in Meerwasser isoliert aufgehängt, nach 12 Monaten eine Gewichtsabnahme von 4,6 g pro 1 dm<sup>2</sup> Oberfläche zeigte. Örtliche Korrosionen wurden nicht beobachtet. Die Oberfläche war noch glatt; die Farbe war rötlich mit vielen hellroten Punkten. Bis auf einer Tiefe von ungefähr 4 mm war das Zink teilweise ausgelaugt.

Aberson<sup>3)</sup> beobachtete die Auslaugung von Zink aus Messing durch Brunnenwasser, Baucke<sup>4)</sup> fand dies auch bei Messing in Dünenwasser. Das übrig bleibende Material enthielt 0,28 bis 0,49% gebundenen Sauerstoff.

Ich untersuchte nun ein Stückchen durch Meerwasser zersetztes Deltametall aus einem Schiffskiel. Das fein geriebene im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Material wurde analysiert. Es enthielt 1,44% Wasser (ausgetrieben durch Erhitzung in einem trockenen Kohlensäurestrom), 4,59% Sauerstoff (berechnet aus dem Wasser, gebildet bei Erhitzung in trockenem, reinem Wasserstoff) und 89,17% Kupfer (bestimmt durch Elektrolyse). CuO war nicht anwesend, wohl viel Cu<sub>2</sub>O, wie bei Behandlung mit Salzsäure und Verdünnung der Lösung mit Wasser gefunden wurde. Unlöslich in Salpetersäure war 2,05%, geringe Mengen von Blei-, Zink- und Eisenverbindungen bildeten mit den aus dem Meerwasser zurück gebliebenen Salzen 2,75%. War der gefundene Sauerstoff gänzlich gebunden an Kupfer, so war neben 52,7% metallischem Kupfer 41,1% Cu<sub>2</sub>O anwesend. Das Zink war praktisch total ausgelaugt. Deltametall enthält gewöhnlich 45 bis 55% Cu, 40 bis 45% Zn und kleine Mengen Pb, Fe und Mn (von jedem z. B. 1%).

Die Bildung von Cu<sub>2</sub>O wurde ebenfalls gefunden bei Kupfer, das während zweier Jahre teilweise

in Meerwasser oder in eine Kochsalzlösung von dem gleichen Chlorgehalt getaucht war. Sie wurde nur oberflächlich beobachtet bei dem über das Wasser herausragenden Teil. Kupfer in destilliertes Wasser getaucht, zeigte unter Wasser Bildung von Cu<sub>2</sub>O, am herausragenden Teil jedoch CuO.

Über die Bildung von Cu<sub>2</sub>O bei der Oxydation von Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur findet sich nur wenig in der Literatur. Berthelot<sup>5)</sup>, der Cu<sub>2</sub>O beobachtete auf aus feuchtem Boden hergebrachtem Kupfer und Kupferlegierungen, gibt eine komplizierte Erklärung der Bildung; die von ihm angegebenen Reaktionen lassen sich jedoch teilweise nicht verwirklichen<sup>6)</sup>.

2. Daß bei der Oxydation von Kupfer bei hoher Temperatur sich Cu<sub>2</sub>O bilden kann, fand schon Marchand<sup>7)</sup>.

Folgender Versuch der Cu<sub>2</sub>O-Bildung (welcher sich auch als Vorlesungsversuch eignet) wurde zusammen mit Herrn H. Filippo ausgeführt. Ein Stück aufgewickeltes Kupferdrahtnetz wurde auf bekannte Weise mittels Alkohol reduziert. Es wurde dann in einem Rohr aus schwer schmelzendem Glas in einem Gasofen erhitzt, während ein abgeschlossenes Volumen trockener Luft über das Metall zirkulierte. Die Zirkulation fand mit Hilfe des umstehend abgebildeten Apparates statt. A ist ein Dreiweghahn, der die Kugel B abwechselnd mit einer Wasserstrahlluftpumpe und mit der umgebenden Luft in Verbindung bringen kann. Im ersten Falle steigt das Quecksilber in Kugel B und sinkt in Kugel C. In diese Kugel tritt dann Luft ein aus Rohr D. Hat sich die Kugel mit Luft gefüllt, so wird mittels Umdrehen von Hahn A, Kugel B mit der umgebenden Luft in Verbindung gebracht. Das Quecksilber in B sinkt jetzt, steigt dabei in C und preßt die Luft aus dieser Kugel durch das capillare Rohr und durch das Quecksilber in F hindurch nach dem Rohr G. Auf diese Weise findet eine regelmäßige Luftzirkulation von D nach G statt. Dreht man Hahn A falsch um, so schadet dies nicht, denn in diesem Falle wird nur Luft aus der Umgebung zur Wasserstrahlluftpumpe gezogen. Die Höhe, auf welcher die Kugel B festgeklemmt werden muß, wird geregelt nach dem Druck, der im Apparat herrscht.

Beim Zirkulieren der Luft über das Kupfer bildet sich aus einem Teil des Kupfers CuO; nach einiger Zeit bleibt nur Stickstoff übrig. Steigt nun die Temperatur zu der, bei welcher eine merkbare

<sup>5)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 118, 766, 768 (1894).

<sup>6)</sup> Ernst Cohen, de Ingenieur 1901, Nr. 11, nämlich die angegebene Reaktion zwischen NaCl, CuO, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>.

<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. 20, 505 (1840). Wahrscheinlich hat bei der Abkühlung bei dunkelroter Glühhitze das purpurrote Cu<sub>2</sub>O sich mit schwarzem CuO bedeckt.

<sup>1)</sup> Marine-Rundschau 9, 1489 (1898).

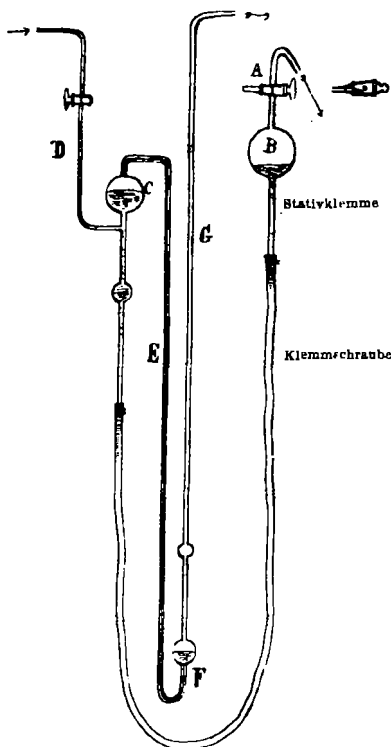
<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1904, Nr. 10 u. 11.

<sup>3)</sup> Chem. Weekblad 4, 32 (1907).

<sup>4)</sup> Ibid. 5, 863 (1908).

Dissoziation des  $\text{CuO}$  stattfindet<sup>9)</sup>, so bildet sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus dem  $\text{CuO}$ , während der frei gewordene Sauerstoff sich mit dem frei anwesenden Kupfer zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  verbindet. Nach längerer Zirkulation beobachteten wir, nach Abkühlung in der Stickstoffatmosphäre bis zu gewöhnlicher Temperatur, daß das Kupferdrahtnetz bekleidet war mit einem violetten Oxyd, das durch Klopfen leicht entfernt werden konnte. Es zeigte sich bei der Lösung in Salzsäure und Verdünnung mit Wasser als reines  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Beim Feinreiben der violetten Körnchen bekamen wir ein rotes Pulver.

3. Eine eiserne Scheibe, die jahrelang im Boden lag, zeigte ein sehr geringes spez. Gewicht. Beim



Zerschlagen wurde beobachtet, daß die Scheibe aus zwei Schichten bestand. Die Analysen (von Herrn J. J. W. J. Jacobs) ergaben folgendes:

	Äußere Schicht	Innere Schicht
Spez. Gew. . . . .	2,11	2,53
Wasser (abgegeben im Vakuum		
üb. Schwefelsäure . . . . .	5,9%	4,4%
Gas (erhalten pro 1 g mittels		
Salzsäure, unlös. in Kalilauge)	1,5 ccm	3,5 cm
Rückstand bei der Behandlung		
mit Salzsäure . . . . .	45,4%	35,1%
Von diesem Rückstand ver-		
schwand bei Behandlung mit		
Chromsäure u. Schwefelsäure .	19,6%	16,1%
Und dann bei Behandlung mit		
Fluorammonium u. Schwefel-		
säure . . . . .	23,5%	18,7%

<sup>9)</sup> Vgl. Debray und Joannis, Compt. r. d. Acad. d. sciences. 99, 583 (1884); Wöhler und Foß, Z. f. Elektrochem. 12, 783 (1906). Beim Erhitzen von  $\text{CuO}$  über  $1020^\circ$  in einem sehr

Qualitativ wurden nachgewiesen in beiden Schichten Fe (viel), C (viel), Si (viel), Mn (wenig), Cl, P. In der Außenschicht wurde auch Al und Ca gefunden.

Man vergleiche auch das von J. N. K. Pen n i n k<sup>9)</sup> beobachtete Verhalten von eisernen Wasserleitungsröhren.

4. Das gleiche Resultat bekam ich bei der Analyse von zwei Mustern angegriffenen Eisens. Das erste (A) war gebraucht, um in einer Pumpe eine Kupferlegierung durch galvanische Wirkung gegen Korrosion zu schützen; das zweite (B) war für denselben Zweck in einem Schiffskondensor gebraucht. Ich fand folgendes:

A. Spez. Gew. 2,53. Aus 1 g wurde mittels Salzsäure nur 0,2 ccm Gas erhalten. Eisen anwesend als Oxydul und Oxyd. Unlöslich in Salzsäure 21,1%, wovon der größte Teil (18,4%) Kohlenstoff.

B. Spez. Gew. 2,2. Freies Eisen abwesend. Der Eisengehalt (als Oxyd und Oxydul) 37,1%. Unlöslich in Salzsäure 32,3%, wovon ungefähr die Hälfte (18,5%) Kohlenstoff.

Viel Eisen war also in beiden Fällen ausgelaugt worden.

5. Vor einigen Jahren wurden im Eingang der Seestraße Messina einige holländische Kanonen von Bronze aufgefischt. Sie trugen die Jahreszahl 1617 bis 1630. Eine dieser Kanonen wurde von mir untersucht. Sie war bekleidet mit einer harten Schicht (einige Zentimeter dick), welche aus Sand und Granitstückchen bestand, die von Eisenoxyd (aus der eisernen Lafette) und kohlensaurem Kalk zu einer festen Masse vereinigt worden waren. Die Analyse von Herrn G. J. van Meurs ergab, daß 13,4% sich löste in Salzsäure (3,93% Calciumcarbonat, 6,66% Eisen als Oxyd und Oxydul und kleine Mengen von Salzen aus dem Meerwasser hinterblieben). In der Kanone wurde der Rückstand einer eisernen Kugel gefunden. Ich fand, daß die Masse kein freies Eisen enthielt. Das Eisen (39,9%) war anwesend als Oxyd und Oxydul. In Salzsäure war unlöslich 14,7%, größtenteils Kohlenstoff (12,4%). Viel Eisen war also ausgelaugt worden. Das spez. Gew. der Masse war 2,01<sup>10)</sup>. [A. 229.]

Leiden, August 1910.

Anorganisch-chemisches Laboratorium d. Universität.

langsamen Strom getrockneter Luft (Bar. 759 mm) gelang es mir, Luft aufzusammeln, die 21,3 bis 21,4 Vol.-% Sauerstoff enthielt. Bei einem Luftdruck von 748 mm bekam ich auf diese Weise Luft mit 21,5 Vol.-% Sauerstoff.

<sup>9)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1900, Nr. 20.

<sup>10)</sup> Der Vollständigkeit wegen sei noch mitgeteilt, daß in derselben Kanone auch ein Rückstand von Schießpulver gefunden wurde. Von der bei  $50-60^\circ$  getrockneten Masse war (nach der Analyse des Herrn G. J. van Meurs) 8,2% unlöslich in verd. Salzsäure. In der Lösung fand sich viel Eisen vor, auch etwas gebundener Schwefel (1,9% der Masse). In dem unlöslichen Teil wurde der größte Teil des Schwefels gefunden (20,4% der Masse). Der Glührückstand der Masse betrug 30,1%. Der Gehalt an Holzkohle war also ungefähr  $100 - (8,2 + 20,4 + 30,1) = 41,3\%$ . Das Verhältnis zwischen Kohle und Schwefel war also ungefähr 2 : 1, während in jener Zeit das Verhältnis zwischen Kohle und Schwefel im Geschütz-