

# Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 897—912

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

13. November 1924, Nr. 46

## Zur Frage der Korrosion von Metallen.

Von E. MAASS u. E. LIEBREICH.

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung für Metallchemie und Metallschutz.

(Eingeg. 22./10. 1924.)

Der Frage der Korrosion von Metallen ist unter anderem durch die Untersuchungen von Spennrath (1895) und die wertvollen Arbeiten von Heyn und Bauer (1910) in letzter Zeit wieder erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt worden. Je nach Neigung der einzelnen Forscher wurde sie bald als chemische, bald mehr als elektrochemische Frage behandelt.

Das Charakteristische für die Korrosionserscheinungen an Metallen ist jedoch, daß sowohl elektrochemische als auch rein chemische Vorgänge eine Rolle spielen, und daß es mehr oder weniger von äußeren Umständen abhängt, welche der beiden Arten von Vorgängen dabei überwiegend in den Vordergrund tritt. Eine Darstellungsweise der Korrosionsvorgänge lediglich in einer oder der andern Weise ist daher einseitig und kann den Ursachen der Korrosion niemals völlig gerecht werden.

Es bestand seit der Einführung des Begriffes der Lösungstension bei Metallen durch Nernst vielfach die Neigung, das Korrodieren der Metalle mit der jedem Metall charakteristischen Neigung, Ionen in Lösung zu senden (Lösungstension), zu identifizieren.

Bekanntlich gehen nach Nernstscher Anschauung geringe Mengen eines jeden Metalles in Form von positiv geladenen Ionen in Lösung, sobald ein Elektrolyt mit ihm in Berührung kommt. Zwischen dem negativ geladenen Metall und den positiven Metallionen bildet sich dann eine elektrische Doppelschicht aus. Kompensieren die elektrostatischen Ladungen die Wirkung der Lösungstension des Metalles, so tritt ein Gleichgewichtszustand ein; das Metall geht dann nicht weiter in Lösung. Anderseits kann aber die Lösungstension des Metalles einen so hohen Wert haben, daß weitere Atome des Metalles als Ionen gelöst und anderweitige positive Ionen, z. B. Wasserstoffionen, herausgetrieben werden, die sich auf dem negativen Metall niederschlagen und entladen. Befinden sich in dem Elektrolyten bereits von Anfang an Ionen desselben Metalles, so kommt der ihnen eigene osmotische Druck als Kraftkomponente hinzu und wirkt dem Lösungsdruck des Metalles entgegen.

Die Neigung der Metalle, sich aufzulösen, hängt also demnach von einer Materialkonstante ab, z. B. von der von Metall zu Metall wechselnden Lösungstension. Diese Materialkonstanten finden ihrer relativen Größe nach eine übersichtliche Klassifizierung in der sogenannten elektrochemischen Spannungsreihe. Die Metalle lassen sich dabei in solche einteilen, welche Wasserstoffionen heraustreiben, also, wie man sagt, Wasser zersetzen, und solche, welche diese Fähigkeit nicht besitzen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit derjenigen Metalle, welche Wasser zersetzen, würde sich dann lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des noch unverbrauchten Elektrolyten zur Grenzschicht Metall/Elektrolyt regeln. [Nernst-Brunnersches Gesetz<sup>1)</sup>.]

So wäre das Bild der Korrosionsvorgänge ein verhältnismäßig einfaches, wenn nicht chemische Reaktionen an der Grenzschicht Metall/Elektrolyt gleichzeitig

aufreten würden, die ganz erhebliche Störungen und Komplikationen zur Folge hätten. Ferner müßten die Metalle elektrochemisch einheitliche, homogene Körper sein, an deren Oberfläche sich durch Verunreinigungen und Gefügeunterschiede keine elektrochemischen Potentialdifferenzen ausbilden könnten.

Ersterer Umstand verlangt den Auflösungsvorgang und bringt ihn mitunter ganz zum Stillstand, letzterer erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit durch die Überlagerung von Lokalströmen, die eine schnellere Zerstörung des Gefüges mit sich bringen. Chemisch reine Metalle werden daher von Säuren stets nur äußerst schwer angegriffen, während solche mit den üblichen technischen Verunreinigungen ein viel weniger widerstandsfähiges Verhalten zeigen.

Von erheblich größerer Bedeutung als die Reinheit des Materials für die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ist aber die Zusammensetzung des Elektrolyten, in welchen das Metall taucht, oder ganz allgemein die Art der chemischen Bedingungen in der Umgebung des Metalles.

Tritt als Folge des Lösungsdruckes ein Atom aus dem Kristallgitter unter Abgabe einer Ladung, also als positiv geladenes Ion, in Lösung, so bildet es mit dem Anion des Elektrolyten eine Verbindung, während das Kation des Elektrolyten, im allgemeinen der Wasserstoff, in Freiheit gesetzt wird. Von ausschlaggebender Bedeutung für den weiteren Korrosionsvorgang ist nun der Löslichkeitsgrad des so entstandenen Metallsalzes in dem betreffenden Elektrolyt. Ist er groß, so werden sich schützende Deckschichten nicht ausbilden, und der Auflösungsvorgang wird dann in der ursprünglichen Art weiter vor sich gehen. Ist er gering, so wird das Metallsalz ausfallen und sich, unter Umständen durch Adsorptionskräfte gefördert, auf der Metalloberfläche niederschlagen und das Metall so vor der unmittelbaren Berührung mit dem Elektrolyten schützen. In welchem Grade dies geschieht, hängt dann wieder wesentlich von der physikalischen Beschaffenheit dieser Deckschichten ab, nämlich ob sie kristallines Gefüge haben und somit leicht durchlässig sind, oder ob sie kolloidal Natur sind und infolgedessen einen guten Schutz gewähren.

Das Vorhandensein derartiger Deckschichten ist für den Korrosionsvorgang oft von weit überragender, ja ausschlaggebender Bedeutung. Das Auftreten solcher Schichten vermag über den eigentlichen elektrochemischen Charakter des Metalles oft vollkommen hinwegzutäuschen und zu bewirken, daß Metalle, wie z. B. Zink, welche an sich einen großen Lösungsdruck besitzen, unter geeigneten Bedingungen sich beinahe wie edle Metalle verhalten.

Der scheinbare Charakter des Metalles ändert sich aber in dem Augenblick, in dem die chemischen Bedingungen der Umgebung so gestaltet werden, daß die Deckschicht löslich wird. Unverhüllt kommt dann der eigentliche Charakter des Metalles zum Vorschein. Das in Wasser nur schwer angreifbare Zink wird in Säuren spontan unter stürmischer Auflösung zersetzt.

Für die Beurteilung der Korrosionssicherheit von Metallen sind daher die eigentlichen elektrochemischen Materialeigenschaften von relativ geringer Bedeutung, zumal diejenigen Metalle, welche wegen ihres Vorkommens als Werkmetalle in Frage kommen, alle mehr oder weniger unedlen Charakter besitzen. Die Korrosions-

<sup>1)</sup> W. Nernst, Z. phys. Ch. 47, 52 [1904].

sicherheit ist vielmehr in ausschlaggebendem Maße von äußeren chemischen Bedingungen abhängig, unter denen sich das Metall tatsächlich befindet. Seine Eignung als Werkstoff hinsichtlich des Widerstandes gegen korrodierende Einflüsse läßt sich daher nur auf Grund der Kenntnis letzterer beurteilen. Es hängt also von ihnen ab, ob das Metall seine Materialeigentümlichkeiten zur Geltung bringen kann oder nicht.

Dieser Umstand kompliziert die Beurteilung der Korrosionseigenschaften von Metallen außerordentlich. Daraus folgt ohne weiteres, daß es zunächst noch nicht möglich sein wird, durch verallgemeinernde Theorien das Korrosionsproblem zu lösen. Es wird vielmehr die Klärung des Korrosionsvorganges abhängig sein von der Erkenntnis, daß er sich aus einer Reihe verschiedener von Metall zu Metall, von Bedingung zu Bedingung wechselnder Vorgänge zusammensetzt<sup>2)</sup>. Es ist daher notwendig, jedes Metall für sich, unter den markantesten chemischen Bedingungen gesondert, zu studieren, da über die Art der chemischen Korrosionsprodukte sich von vornherein nicht immer mit Bestimmtheit Genaues vorhersagen läßt. In den meisten Fällen sind nämlich Löslichkeitgrad, Adsorptionsverhältnisse und physikalische Beschaffenheit der gebildeten Salze so gut wie unbekannt.

Überprüft man die chemischen Bedingungen, denen die Metalle im allgemeinen ausgesetzt zu sein pflegen, auf das Vorhandensein gemeinsamer Gesichtspunkte hin, so möchte es richtig erscheinen, das Verhalten der Metalle als im wesentlichen von der Art der Anionen des angrenzenden Elektrolyten und von dem Sauerstoffgehalt in seiner Umgebung bzw. der Konzentration der Hydroxylionen im Elektrolyten abhängig anzusehen.

Anionen, Konzentration der Hydroxylionen und Sauerstoffgehalt bestimmen im allgemeinen die Art des Korrosionsproduktes, z. B. ob sich ein Sulfat, Hydroxyd oder Oxyd bildet, der Sauerstoffgehalt allein außerdem noch die Wertigkeitsstufe, mit der das Metall in Bindung tritt.

Schaltet man den Sauerstoff völlig dadurch aus, daß man experimentell an dem Metall kathodisch Wasserstoff entwickelt, so gehen die Metalle, sofern sie mehrwertig sind, mit ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe in Lösung. Wird aber dann mehr und mehr Sauerstoff zugelassen, so treten durch nachträgliche Oxydation die höheren Wertigkeitsstufen auf. Eisen geht z. B. bei Ausschaltung jeglichen Sauerstoffes zweiwertig in Lösung; läßt man jedoch Sauerstoff hinzutreten, so oxydiert er die zweiwertige in die dreiwertige Stufe. Dieser Vorgang geht beim Eisen so langsam vor sich, daß man zeitlich hintereinander das Auftreten der zwei- und dreiwertigen Stufe verfolgen kann. Besitzt die niedrigere Wertigkeit aber eine größere Reduktionskraft, d. h. oxydiert sie sich von selbst mit großer Begierde, wie z. B. beim Chrom, so ist unter Umständen infolge der Schnelligkeit des Oxydationsvorganges die zweiwertige Stufe praktisch nicht mehr nachweisbar. Man hat dann den Eindruck, als ob das Metall sofort mit der höheren Wertigkeit in Lösung ginge. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, es wird aber erst deutlich, wenn man das Metall unter schwacher kathodischer Polarisation in Lösung gehen läßt, so daß gerade Wasserstoff entwickelt werden kann, also unter Bedingungen, bei denen eine sofortige Oxydation der entstandenen Metallsalze nicht möglich ist<sup>3)</sup>.

Bei der Frage nach der Korrosionsfähigkeit eines Metall wird meistens von dem elektrischen Zustand,

unter dem das Metall sich befindet, abstrahiert. Man betrachtet die Eigenschaften des Metalles und die chemischen Korrosionsbedingungen gewöhnlich so, daß das Metall von äußeren, aufgezwungenen elektrischen Spannungen frei ist. In Wirklichkeit tritt dieser Fall aber äußerst selten auf. Wenn auch die Metalle nur selten unter stärkerer leicht bemerkbarer elektrischer Spannung stehen, so genügen jedoch geringe vagabundierende Ströme oder die Berührung mit anderen Metallen — oft auch schon Spannung und Druckunterschiede in dem gleichen Metall — um es ganz oder an gewissen Stellen zu polarisieren. Die Kenntnis des Verhaltens der Metalle unter solchen ganz geringen elektrischen Spannungen, wie sie dem Reststromgebiet entsprechen würden, sei es, daß sie dabei anodisch oder kathodisch werden, verdient deshalb ganz besondere Beachtung, sofern die Korrosionsfähigkeit hierdurch beeinflußt wird. Dies ist nun in der Tat der Fall. Die bisherige allgemeine Ansicht geht dahin, daß ein Metall bei anodischer Polarisation gefährdet ist, daß es aber geschützt ist, wenn es kathodisch polarisiert wird. Für die anodische Polarisation gilt dies, wie die Arbeiten in der metallchemischen Abteilung der Chemisch-Technischen Reichs-Anstalt wiederholt gezeigt haben, ganz allgemein. Eine gewisse Ausnahme hiervon macht unter anderm das Chrom, bei dem durch geringe anodische Polarisation unter Umständen eine Verstärkung des Inlösungsgehens nicht hervorgerufen wird. Die Ansicht, daß die kathodische Polarisation das Metall vor dem Inlösungsgehen schützt, ist für das Reststromgebiet, d. h. Ströme in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Amp./qcm durchaus irrig. Ein Schutz entsteht durch die kathodische Polarisation erst dann, wenn Wasserstoff an dem Metall entwickelt wird. Bevor dies geschieht, liegen die Verhältnisse im Gegenteil daran, daß die Metalle sogar stärker als im spannungslosen Zustand, und zwar in zunehmendem Maße, mit steigender Spannung in Lösung gehen, bis der Wasserstoff sich frei entwickeln kann.

Ob das Metall während dieser Periode des Inlösungsgehens Hydroxyde oder andere Salze oder beides gleichzeitig bildet, hängt von den chemischen Bedingungen in der Umgebung des Metalles ab. Zu einem Entweichen des Wasserstoffes kommt es erst dann, wenn die Hydroxyde, oder ganz allgemein die entstandenen Metallsalze reduziert worden sind.

Eine schwache kathodische Polarisation wirkt daher in gleicher Weise, wie eine anodische zerstörend auf das Metall, ja bisweilen gefährdet sie diese in noch höherem Maße als bei anodischer Polarisation. Dieser Umstand ist für die Praxis, welche mit Strömen von der erwähnten Größenordnung in vielen Fällen rechnen muß, von außerordentlicher Bedeutung, denn die Vermeidung derartiger schwacher Polarisationen ist kaum erreichbar. Gerade die so sehr gefürchteten lokalen Korrosionen, beispielsweise bei Kondensatorrohren, werden durch schwache vagabundierende Ströme außerordentlich begünstigt<sup>4)</sup>. Mittel und Wege zu ihrer Vermeidung, die am besten in starker kathodischer Polarisierung des Metalls bestehen würden, lassen sich nicht immer in der Praxis zur Anwendung bringen.

Wenn nun auch bei den in Frage kommenden Polarisationen die Elektrizitätsmengen, die durch das Metall fließen, und somit die Mengen Metall, welche in Lösung gehen, auch außerordentlich geringe sind, so wird durch den Multiplikator der Zeit eine an sich geringe Gefahr doch zu einer bedeutenden. Erst wenn der Löslichkeits-

<sup>2)</sup> E. Maass, Metallbörse 29, 685 [1924].

<sup>3)</sup> Liebreich und W. Wiederhold, Z. Elektroch. 1924, Heft 11/12, S. 263.

<sup>4)</sup> E. Maass und E. Liebreich, Z. f. Metallkunde, Heft 5, 245 [1923].

grad der Metallsalze, welche entstehen, überschritten ist, und es zur Bildung von Deckschichten kommt, besteht die Möglichkeit, daß der Vorgang sein Ende findet. Ob dies aber tatsächlich der Fall ist, hängt dann aber noch von der physikalischen Beschaffenheit der abgelagerten Schicht ab. Ein völliger Stillstand tritt nur dann ein, wenn die Deckschicht tatsächlich undurchlässig ist. Dies trifft aber in vielen Fällen nicht zu. Man beobachtet daher, daß meistens unter der abgelagerten Salzschicht die Korrosion in noch stärkerem Maße vor sich geht. Dies kommt vermutlich daher, daß die Salzschicht zugleich den aus der Lösung herausgetriebenen Wasserstoff absorbiert und somit die eingetretene Korrosion noch durch Lokalströme verstärkt. Es ist aber auch möglich, daß nach Mylius und Rose<sup>5)</sup> sich primär durch die Einwirkung des Metall auf lufthaltiges Wasser Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches dann durch das Korrosionsprodukt zurückgehalten wird und hierdurch ein schnelles Fortschreiten der Korrosion an diesen Stellen verursacht. Ob diese Erklärungen für die Erscheinung der Korrosionsverstärkung unter den Salzschichten, die in vielen Fällen auffällig hervortritt, richtig sind, muß jedoch noch dahingestellt bleiben; es können vielleicht auch noch andere, rein chemische Ursachen, zur Erklärung herangezogen werden. Diesen Punkt muß man jedenfalls als heute noch unaufgeklärt bezeichnen.

Die Frage, wie die metallischen Werkstoffe vor der Korrosion am besten zu schützen sind, ist sehr schwer zu beantworten. Es zeigen sich hauptsächlich zwei Wege; der eine wäre der, das Metall mit Schutzschichten, sei es mit metallischen, sei es mit organischen, z. B. Anstrichstoffen, zu überziehen. Beides sind Mittel, die aber im allgemeinen nur über eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer verfügen und in vielen Fällen nicht genügende Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einflüsse besitzen. Die andere Möglichkeit bestünde darin, den Werkstoff durch Legieren mit anderen Metallen elektrochemisch so zu veredeln, daß die neue Legierung nur noch eine geringe Lösungstension zeigt, praktisch also nicht mehr in Lösung geht.

Dieser letztere Weg ist z. B. beim Chrom- oder beim Chromnickelstahl beschritten worden, allerdings unter Preisgabe mancher physikalischer Eigenschaften des Materials und vor allem auf Kosten des Preises. Der sicherste Weg, um den Forderungen der Technik einigermaßen gerecht zu werden, ist demnach der, die einzelnen Materialien genau kennenzulernen, und zwar unter den verschiedensten chemischen Bedingungen. Denn nur so wird es möglich sein, von Fall zu Fall entscheiden zu können, welches Material unter den gegebenen Umständen die größte Sicherheit bietet.

Ein für alle chemischen Bedingungen geeignetes Material, wie es in annähernd idealem Maße das Platin ist, wird auch durch die Herstellung von Legierungen wohl nur schwer gefunden werden können. So versagt z. B. die Unangreifbarkeit des Chromnickelstahls gegen Einwirkungen der Salzsäure und Schwefelsäure. Legierungen von Eisen, Chrom und Kobalt, welche auch gegen diese Agentien beständig sein würden, schließen wiederum durch ihre mechanischen Eigenschaften, also durch ihre übergroße Härte und schwere Bearbeitbarkeit, wenigstens vorerst eine weitgehende technische Anwendbarkeit aus.

Die Verhältnisse liegen demnach heute noch so, daß sich die Anforderungen, welche hinsichtlich des Korrosionsschutzes die Technik stellt, oft genug nur in be-

schränktem Maße befriedigen lassen, und daß manche aussichtsreichen Pläne lediglich aus Gründen der Materialfrage nicht zur Ausführung gelangen können.

[A. 243.]

## Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Anorganischen Abteilung der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Wolfener Farbenfabrik, Wolfen (Kr. Bitterfeld).

Von Dr. E. REISSMANN.

(Eingeg. 13.6. 1924.)

Als Faraday 1822 die Behauptung aufstellte, daß der Dampf aus einer Lösung stets mit 100° entweiche, erstand ihm sofort ein Gegner in Gay-Lussac, der eine Dampftemperatur gleich der Temperatur der Lösung forderte. Der Streit ging seitdem hin und her<sup>1)</sup> und der neuerdings besonders von Schreber in verschiedenen Veröffentlichungen vertretene Faraday'sche Standpunkt ist stark angegriffen worden.

Die Schwierigkeit einer experimentellen Prüfung des Problems liegt darin, daß sich infolge der geringen spezifischen Wärme des Dampfes bei falscher Apparatur leicht durch Wärmeabgabe eine zu tiefe Temperatur, wie anderseits auch durch Wärmeaufnahme eine zu hohe Temperatur im Dampfraume einstellt.

### A. Neue Untersuchungen.

Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Untersuchungen nicht, wie bei allen bisher von anderer Seite ausgeführten Versuchen, die Temperatureinstellung von Lösung und Dampf an einem einzelnen Zeitpunkt festgestellt, sondern es wurde der gesamte Temperaturverlauf beobachtet und in graphische Darstellung gebracht. Hierbei zeigte sich das Wesen der Untersuchung eindeutiger, und es ließen sich viel sicherere Schlüsse ziehen als bei Einzelablesungen. Da die Versuche auf diese Art längere Zeit dauerten, war natürlich nicht zu vermeiden, daß infolge der Verdampfung des Wassers aus der Lösung, der Siedepunkt derselben allmählich anstieg, eine Erscheinung, die das Prinzip des Versuches jedoch nicht berührt.

Als zweckmäßig wurde eine Apparatur gewählt, die der von Knoblauch und Reiher<sup>2)</sup> verwendeten im wesentlichen gleicht. Sie ist in Fig. 1 dargestellt. Als Strahlungsschutz diente indessen nicht ein Neusilberzylinder, sondern ein starkwandiges Glasrohr G. Die Messung der Temperatur geschah mit Silberkonstantelementen durch Kompensation. Die Ablesung hatte eine Genauigkeit von 0,01 Millivolt = etwa 0,2°. Als Lösung wurde eine wässrige Lösung von Calciumchlorid verwendet. Vor Beginn des Versuches wurde das Bad auf über 100° erwärmt, so daß an dem Thermometer II eine Kondensation des Dampfes nicht eintreten konnte. Nach Beendigung der Versuche wurde das Thermometer mit Wasser abgespült und durch Silbernitrat auf Calciumchloridfreiheit geprüft (vgl. Knoblauch u. Reiher I. c.).

Vorversuch zur Feststellung der Wärmestrahlung des Bades B durch den ruhenden Luftraum L und das Glasrohr G auf den das Thermometer II umspülenden Dampfstrom. Die Lösung wurde bis zum Siedepunkt von 120°, das Ölbad auf etwa 140° erhitzt. Nach 10 Minuten (siehe Fig. 2) wurde das Sieden unterbrochen, so daß die Temperatur im Dampfraum

<sup>1)</sup> Vgl. Literaturzusammenstellung bei Schreber, Z. techn. Physik 1923, 19.

<sup>2)</sup> Knoblauch u. Reiher, Z. techn. Physik 1923, 432.