

des Leitvermögens von einwertigen bis ein-n-wertigen Salzen in wässrigen und nicht wässrigen Lösungsmitteln hat Walden<sup>194)</sup> aufgestellt und ziemlich gute Übereinstimmung mit den extrapolierten Werten gefunden. Zwischen dem Leitfähigkeitsmodul des Lösungsmittels und dessen Dielektrizitätskonstanten ergab sich Proportionalität. Nach Walden und Ulich<sup>195)</sup> ist die Dielektrizitätskonstante verdünnter wässriger Lösungen kleiner als die des Wassers, während dagegen die Dielektrizitätskonstante schwach dissoziierender Lösungsmittel durch das Auflösen eines Elektrolyten vergrößert wird. Diesen Tatsachen trägt die Theorie von Grounwall und La Mer<sup>192)</sup> Rechnung.

In Metallen wird die Elektrizität durch Elektronen geleitet. Die von Bridgman<sup>196)</sup> beobachtete Umkehrung der Richtung des Peltiereffektes wird durch eine dualistische Theorie der metallischen Leitfähigkeit von Hall<sup>197)</sup> erklärt. Dabei wird zwischen „freien“ und „gebundenen“ Elektronen im Metall unterschieden. Die elektrische Leitung wird in der Hauptsache durch die „freien“ Elektronen besorgt, die bei ihrem Fortschreiten durch das Metall ihren Weg nicht notwendig zwischen den einzelnen Atomen zu nehmen brauchen, sondern auch durch die Atome hindurch können. Zu ähnlichen Anschauungen sind auf anderem Weg auch Millikan und Eyring<sup>198)</sup> gelangt. Bei Supraleitfähigkeit fällt nach Hall<sup>197)</sup> der Unterschied zwischen „freien“ und „gebundenen“ Elektronen fort, hier befindet sich, was die Leitfähigkeitselektronen anbetrifft, das ganze Metall im Fluß. Experimentelle Untersuchungen an Supraleitern bei der Temperatur des flüssigen Heliums sind von Kamerlingh Onnes<sup>199)</sup> und seinen Mitarbeitern an Blei, Zinn, Indium, Cadmium und Quecksilber ausgeführt worden. Die Forscher schließen aus ihren Arbeiten, daß für das Auftreten von Supraleitfähigkeit anscheinend Bedingung ist, daß die vorletzte Schale mit 18 Elektronen und die letzte mindestens mit 2 Elektronen besetzt ist, außerdem soll sich bei Supraleitfähigkeit zwischen benachbarten Atomen ein großer freier Raum befinden. Im Gegensatz zu den Befunden im Leidener Laboratorium stehen die Ergebnisse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. W. Meißner<sup>200)</sup> teilt darüber mit, daß bei der Temperatur des flüssigen Heliums weder bei Gold, Cadmium, Platin, Nickel, Eisen noch bei Silber Anzeichen für Supraleitfähigkeit gefunden wurden, sondern daß der Widerstand noch bei 1,3° abs. normal war.

Illig<sup>201)</sup> ist es gelungen, durch Schmelzflußelektrolyse bis zu 99,9% reines Beryllium herzustellen. Wegen des kleinen spezifischen Gewichts des Berylliums und der großen Härte seiner Legierungen mit Aluminium sind seine Verwendungsmöglichkeiten in der Technik sehr zahlreich, und seine Reindarstellung ist daher für die Praxis von großer Bedeutung.

Wenn im Vorstehenden aus einer ungeheuer großen Anzahl neuer Arbeiten scheinbar willkürlich eine relativ kleine Zahl herausgegriffen worden ist, so soll das

nicht bedeuten, daß nur die zitierten Arbeiten zum Fortschritt der physikalischen Chemie beigetragen haben. Bei der Auswahl der Arbeiten habe ich mich vielmehr von dem Gesichtspunkt leiten lassen, die allgemeinen Problemstellungen der einzelnen Zweige der physikalischen Chemie herauszuschälen und den Stand unserer Kenntnisse darüber an einzelnen Arbeiten darzulegen. Eine große Zahl von Spezialuntersuchungen mußte von diesem Gesichtspunkt aus unberücksichtigt bleiben.

[A. 335.]

## Die Korrosionsforschungen der Chemisch-Technischen Reichsanstalt

von Dr. J. HAUSEN, Berlin.

(Eingeg. 29. Okt. 1926.)

Die Chemisch-Technische Reichsanstalt, die aus dem früheren Militärversuchsammt hervorgegangen ist, war bereits als solche mit Arbeiten über den Metallschutz beschäftigt. Sie führt diese Untersuchungen seit ihrer Umstellung als dem Reichsministerium des Innern unterstellte Reichsanstalt in ihrer unter Leitung von Reg.-Rat Prof. Dr. E. Maaß stehenden Abteilung für Metallchemie und Metallschutz weiter. Die hier im Gange befindlichen bzw. durchgeführten Arbeiten erstreben einerseits die wissenschaftliche Aufklärung des Korrosionsprozesses und im Zusammenhang damit das Studium des Verhaltens der metallischen Werkstoffe unter den verschiedensten Bedingungen und haben andererseits die technologische Prüfung der einzelnen Schutzmaßnahmen im besonderen Hinblick auf die Güte und Wirtschaftlichkeit des erreichten Schutzes zum Ziel. Über die erstgenannte Gruppe dieser Arbeiten sei im folgenden näher berichtet.

Der Korrosionsvorgang wird nach unseren heutigen Kenntnissen durch Potentialdifferenzen an der Metalloberfläche (mögen sie durch Verunreinigungen des Metalls oder Wasserstoffabscheidung, durch Temperaturunterschiede, verschiedene mechanische Beanspruchung einzelner Teile oder durch vagabundierende Ströme usw. entstanden sein) hervorgerufen und durch die dabei zur Ausbildung gelangenden Deckschichten hinsichtlich seines Tempos maßgebend beeinflusst. Die Deckschichten bestimmen überwiegend den Eindruck über die Korrosionsbeständigkeit eines Metalles. Sie stellen in gewissem Sinne — und besonders, wenn sie unverletzt sind — einen Schutz für das Metall dar. Indessen verhalten sie sich wechselnder chemischer Beschaffenheit des angrenzenden Mediums gegenüber unterschiedlich und sind vor allem gegen mechanische Beanspruchungen sehr empfindlich. Es hat sich nun gezeigt, daß an eben jenen Stellen, an denen eine Verletzung der Deckschichten eingetreten ist — sei es durch rein mechanische Einwirkung, sei es durch die ausflockende Wirkung, welche z. B. Chloride auf die kolloide Schicht ausüben —, die Bedingungen für einen Angriff des Metalles begünstigt sind. Eine Erklärung für diese Tatsache bot die experimentelle Feststellung<sup>1)</sup>, daß in punktförmigen Korrosionswarzen (pittings), wie sie an wasserdurchflossenen Rohren häufig aufzutreten pflegen, der Flüssigkeitsinhalt in der Nähe des durch abgelagerte Korrosionsprodukte gebildeten Warzendeckels deutlich alkalisch reagiert. Man ist auf Grund dieser Feststellung zu der Annahme genötigt, daß der während des Korrosionsvorganges durch in Lösung gehendes Eisen entladene Wasserstoff, der bekanntlich nicht in sichtbarer Form in Erscheinung

<sup>194)</sup> Ztschr. physik. Chem. 108, 341 [1924]; <sup>195)</sup> Ebenda 110, 43 [1924].

<sup>196)</sup> Proceed. National Acad. Sc. Washington 11, 608 [1925]; <sup>197)</sup> Ebenda 12, 326 [1926]; Physical Review [2] 28, 392 [1926].

<sup>198)</sup> Physical Review [2] 27, 51 [1926].

<sup>199)</sup> Arch. néerland. Sciences exact. et nat. [III A] 9, 143 [1925]; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. Natk. Afd. 34, 913, 1150, 1162, 1321 [1925].

<sup>200)</sup> Ztschr. Physik 38, 647 [1926].

<sup>201)</sup> Ztschr. Metallkunde 18, 159 [1926].

<sup>1)</sup> Liebreich, Korrosion u. Metallschutz 1925, S. 67.

tritt, sich an den über der Metalloberfläche abgelagerten Korrosionserzeugnissen okkludiert und sie zur Kathode eines Lokalelementes vom Schema Eisen/Elektrolyt/Wasserstoff macht. Unterhalb der Okklusionsstelle findet alsdann ein Anfraß in senkrechter und seitlicher Richtung in das Metall hinein statt, und es bildet sich ein von Korrosionsprodukten überlagerter Trichter, der sich allmählich vertieft und schließlich zu einem punktförmigen Durchbruch des Rohres führt. Diese Anschauungen decken sich mit dem Befund von Wurstembergers, der beobachtete, daß Metalle in ruhenden Flüssigkeiten überall da, wo sie mit Fremdkörpern (z. B. Glas oder porösen Stoffen) in Berührung kommen, wo also der Ausgleich der Elektrolytkonzentration durch Diffusion erschwert ist, einen verstärkten Angriff erleiden. Gelöster Sauerstoff wirkt zwar einerseits depolarisierend, indem er die Wasserstoff-Fremdkörper-Elektrode durch Oxydation vernichtet, andererseits aber oxydiert er die in niedrigster Wertigkeitsstufe ausgeschiedenen Korrosionsprodukte und veranlaßt dadurch ein erneutes Inlösungsgehen von Metall. Welche Rolle er in jedem Einzelfalle spielt, das hängt von seiner Konzentration und anderen von Fall zu Fall wechselnden Bedingungen ab.

Von besonderer Wichtigkeit für die Praxis sind die örtlichen Korrosionen von Kupfer- und Messingrohren, da diese Rohre bekanntlich in großem Ausmaße als Kondensatorrohre Verwendung finden<sup>2)</sup>. Man hat hier zwei Korrosionsformen zu unterscheiden: einmal die hauptsächlich an verzinnnten Rohren gleichsam über das ganze Rohr verstreut auftretenden warzenförmigen Einfressungen und zweitens die meist an unverzinnnten Kupfer- oder Messingrohren in Erscheinung tretenden Anfressungen, die dem Metall das Aussehen eines Schwammes geben. Beide Korrosionsarten sind offenbar wesensgleich. Sie treten durchweg an den von der Fabrikation herrührenden Ziehriefen oder Schrammen auf, und zwar in ersterem Falle offenbar hauptsächlich da, wo die Verzinnung nicht tief genug in die Riefen eingedrungen war, oder wo der Zinnüberzug Undichtigkeiten aufwies. Im letzteren Falle haben die Riefen selbst eine gewisse Vertiefung erfahren, die Punkte der örtlichen Korrosion liegen so dicht zusammen, daß hierdurch der Eindruck hervorgerufen wird, als handle es sich dabei um eine andersartige Korrosionserscheinung. In beiden Fällen spielen also die Ziehriefen eine bedeutsame Rolle. — Es ließ sich nun experimentell feststellen, daß Salzsäure im Gegensatz zu anderen Säuren in Konzentrationen bis zu starker Verdünnung herab eine eigenartige Wirkung auf Kupfer und Messing ausübt, welche darin besteht, daß diese Säure imstande ist, die Ziehriefen oder Schrammen in ganz auffälliger Weise hervorzarbeiten und zu vertiefen. Dieser selektive Angriff der Salzsäure ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Säure zum Unterschied von Schwefelsäure und Salpetersäure keine schwerlöslichen abdeckenden Metallverbindungen mit dem Metallion einzugehen vermag. Der Mechanismus des Angriffs der Salzsäure wurde eingehend studiert, und man gelangte zu der Erkenntnis, daß hierbei zunächst eine Bildung von Kupferchlorür stattfindet, das sich — wie die mikroskopische Untersuchung ergab — in Form von Kriställchen längs der Ziehriefen ansetzt und ihre Ränder stark anätzt. Die Kupferverbindung geht durch Oxydation in die zweiwertige Form über, wobei sich metallisches Kupfer abscheidet, den Vorgang einer selektiven Entzinkung vortäuschend. Daß der elektro-

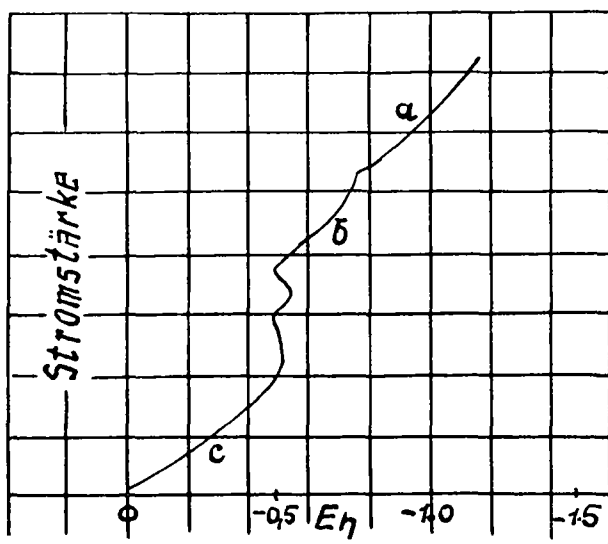
motorischen Wirksamkeit des Zinks hierbei keine ausschlaggebende Bedeutung beizumessen ist, beweist die Tatsache, daß der gleiche Vorgang sich auch auf reinem Kupfer abspielt. Das Auftreten der Kriställchen in den Riefen zeigt, daß die Konzentration des gebildeten Chlorürs offenbar an den Riefen eine größere ist, als längs der glatten Fläche. Die Gründe hierfür sind wohl in gewissen Capillarerscheinungen zu suchen, über die erst weitere Untersuchungen Klarheit schaffen können. — Chloride vermögen eine der Salzsäure ähnliche Wirkung nicht hervorzurufen. Drückt man aber dem Metall schwache anodische Spannungen auf, wie sie dem Gebiet der Restströme entsprechen (z. B. 1–3 Milliamp/qdm) und praktisch häufig vorkommen können, so zeigen sich beispielsweise in Meerwasser schon nach wenigen Tagen dieselben selektiven Anfressungen der Riefen, wie sie durch Salzsäure hervorgerufen werden und in der Praxis meist vorliegen. Das legt die Auffassung nahe, daß es schwache vagabundierende Ströme sind, die das Auftreten der selektiven Korrosion an Kupfer- und Messingrohren veranlassen, zumindest aber stark fördern. Die an den anodischen Stellen durch elektrolytische Zersetzung der Chloride gebildete Salzsäure ist es offenbar, die das Rohr infolge ihrer spezifischen Tiefenwirkung gefährdet. Die praktischen Folgerungen, die sich hieraus ergeben, laufen im wesentlichen darauf hinaus, daß die Angriffspunkte für den korrodierenden Angriff durch eine möglichst glatte Gestaltung des Rohrinnern vermindert werden müssen. Zweckmäßig ist das Rohrinnere zu polieren; wo dies nicht möglich ist, soll durch Feuerverzinnung für eine Überebnung der Unebenheiten gesorgt werden. Zinkreicheres Material weist eine größere Korrosionssicherheit auf. Günstige Erfahrungen wurden mit Muntzmetall (55 % Cu, 45 % Zn) gemacht.

Es ist wahrscheinlich, daß man die Deckschichten, wie sie im Verlauf des natürlichen Korrosionsvorganges an Metallen im spannungslosen Zustand zur Ausbildung gelangen, gewissermaßen „künstlich“ und in verkürzten Zeiten erhält, wenn man den Metallen schwache, dem Gebiet der Restströme entsprechende kathodische Spannungen aufdrückt. Ausgehend von dem Gedanken, daß der spannungslose Zustand nur einen Teil der gesamten das Metall charakterisierenden Stromspannungskurve darstellt und daß man, um den spannungslosen Passivitätszustand seinem Wesen nach zu erkennen, die Veränderlichkeit bzw. Grenze dieses Zustandes nach der kathodischen und anodischen Seite untersuchen müsse, wurden von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt eine Anzahl von Stromspannungskurven für Stromstärken von der Größenordnung  $10^{-4}$  Amp. aufgenommen, die zu interessanten Ergebnissen führten<sup>3)</sup>. Als überraschende Tatsache ergab sich dabei, daß es im Bereich der kathodischen Polarisation ein Gebiet gibt, innerhalb dessen die Metalle, von denen bisher Eisen, Chrom, Quecksilber, Aluminium und Nickel untersucht wurden, in Lösung gehen. Gleichzeitig bildet sich über der Metalloberfläche eine Schicht von basischen Salzen aus, die offenbar dadurch zustande kommt, daß der zuerst in geringen Mengen entladene Wasserstoff durch Absorption bzw. Adsorption oder durch Bindung von gelöstem Sauerstoff verbraucht wird, so daß die Umgebung der Kathode sich mit Hydroxylionen anreichert. Die Vereinigung der Hydroxylionen mit den an der Kathode befindlichen Metallionen liefert alsdann auf rein chemischem Wege die erwähnten Hydroxydschichten, deren Entstehung also Hand in Hand mit der Verzögerung der sichtbaren

<sup>2)</sup> Maaß u. Liebreich, Ztschr. Metallkunde 15, 245.

<sup>3)</sup> Liebreich u. Wiederholt, Ztschr. Elektrochemie 30, 263, 31, 6. — Liebreich, Korrosion u. Metallschutz 2, 38.

Wasserstoffentwicklung geht. Bei Steigerung der kathodischen Polarisation findet zunächst eine Reduktion der Hydroxyde zum Metall statt — vorausgesetzt, daß dieser Vorgang rein chemisch möglich ist —, bis schließlich die Wasserstoffentwicklung am blanken Metall erfolgt. Innerhalb der Stromspannungskurve kommen die beschriebenen Vorgänge in der durch die nebenstehende Kurve gekennzeichneten Weise zum Ausdruck. Dem Teil c entspricht ein kaum merkliches Inlösengehen des Metalles unter Fehlen von Wasserstoff. Es folgt dann ein schwankendes Kleben des Potentials, worauf der Kurvenzug b ansetzt, bei dem geringer Wasserstoff und Schlieren beobachtet werden; der Kurvenzug b setzt sich nach einem Knick dann in den Kurvenzug a fort, bei dem lebhaft Wasserstoffentwicklung auftritt. Zwischen dem Kurventeil b und c beginnt die Bildung der Metall-



hydroxyde, die dann während des Kurventeils b verschwinden, bis beim Kurventeil a sich der Wasserstoff am völlig reinen Metall entwickelt. Die Anomalien der Stromspannungskurve sind also offenbar auf die Vorgänge der Deckschichtenbildung zurückzuführen und stellen im Grunde genommen „Passivitätserscheinungen“ dar. Ist nämlich der Vorgang an der Oberfläche eines Metalles nicht der rein theoretische, daß das Metall in der durch die Stromstärke bedingten Menge in Lösung geht oder abgeschieden wird, treten vielmehr Vorgänge an der Elektrode auf, welche die Oberfläche chemisch so verändern, daß entweder diese Reaktionen einen Teil der Strommenge mitverbrauchen oder daß die Metalloberfläche behindert wird, sich als reine Metallelektrode zu betätigen, so treten scheinbare Abweichungen vom Faradayschen Gesetz auf. Derartige Abweichungen aber werden als Passivitätserscheinungen bezeichnet. Man erkennt, daß Passivitätserscheinungen, wenn man das Wort in diesem Sinne gebraucht, keineswegs ein Charakteristikum anodischer Vorgänge sind, sondern bereits bei schwachen kathodischen Polarisationen auftreten können. Und zwar sind es dieselben Ursachen, die bei anodischen Vorgängen Passivitätserscheinungen hervorrufen, nämlich die Ausbildung von dünnen Deckschichten irgendwelcher Oxydationsstufen, die auch bei kathodischen Vorgängen für das Auftreten von Passivitätserscheinungen verantwortlich zu machen sind. Diese Feststellungen zeigen, daß die Passivität lediglich eine Folge der chemischen Bedingungen in der Umgebung der Kathode ist und daß ihre Ursache nicht dem Metall selbst zugeschrieben werden muß. Die entwickelten Anschauungen stellen eine Stütze der alten Faraday-

schen Auffassung dar, nach der die Ursache der Passivität in den Oxydschichten zu suchen ist, die durch chemische Reaktionen hervorgerufen werden. Die beschriebenen experimentellen Feststellungen sind aber auch technisch von erheblicher Bedeutung, weil die vagabundierenden Ströme, wie sie in der Praxis vorkommen, vielfach jene Größenordnung besitzen, bei der das Metall, auch wenn es Kathode ist, in Lösung geht. Es ist jedoch im Augenblick noch nicht zu übersehen, ob diese Vorgänge eine Gefahr für das Metall darstellen, oder ob nicht gerade durch das Inlösengehen von Metall die Ausbildung von Schutzschichten begünstigt wird und möglicherweise in der Anlegung schwacher kathodischer Spannungen ein Mittel gegeben ist, Schutzschichten künstlich hervorzurufen. Durch anodische Behandlung können wirksame Schutzschichten nicht gebildet werden, da hierbei keine basischen Salze entstehen. Es ist aber nach unseren bisherigen Kenntnissen über die Deckschichten als sicher anzunehmen, daß gerade die Basizität es ist, die diesen Schichten ihre Schutzwirkung verleiht.

Die Beobachtung der Deckschichtenbildung bei schwachen kathodischen Polarisationen eröffnet im Zusammenhang mit den aufgenommenen Stromspannungskurven weitere Perspektiven. Nach den gemachten Feststellungen hängen die Vorgänge an der Kathode von der Bilanz des naszierenden Wasserstoffs ab. Die der Stromstärke proportionale Menge dieses Gases ist von vornherein mit Abgaben zur Reduktion von gelöstem Sauerstoff und mit Verlusten durch Absorption bzw. Adsorption am Metall belastet. Zu Beginn der Elektrolyse scheinen diese Vorgänge die ganze Produktion des Wasserstoffs für sich in Anspruch zu nehmen. Die Umgebung der Kathode reichert sich mit Hydroxylionen an, wodurch die sichtbare Wasserstoffentwicklung wieder hinausgezögert wird. In dieser Selbstverzögerung des Wasserstoffs durch Reduktionsvorgänge ist nun die Brücke zu erblicken, die von den Passivitätserscheinungen zur kathodischen Überspannung führt. Bekanntlich scheidet sich der Wasserstoff an den Metallen nicht bei dem seinem Gleichgewichtspotential entsprechenden Kathodenpotential ab; es bedarf vielmehr einer von Metall zu Metall wechselnden weiteren Energiezufuhr, die sich in einer Erhöhung des kathodischen Potentials ausdrückt, um zur sichtbaren Wasserstoffentwicklung zu gelangen. Zur Erklärung dieser kathodischen Überspannung nimmt man bekanntlich an, daß die Bildung des Gasmoleküls aus den Atomen ein im Vergleich zu dem Entladungsvorgang des Ions langsam verlaufender Vorgang ist und daß hierdurch die Verzögerung der sichtbaren Wasserstoffentwicklung hervorgerufen wird. Inwieweit diese Annahme berechtigt ist, sei dahingestellt. Jedenfalls haben die vorstehend beschriebenen Untersuchungen bewiesen, daß für die Überspannung an der Kathode noch ein anderer Faktor maßgebend ist, nämlich der Energieaufwand, welcher zur Reduktion der an der Kathode gebildeten Hydroxyde erforderlich ist. Ob die Berücksichtigung dieses Faktors eine restlose Erklärung für die Überspannung geben kann, oder ob man in ihm nur einen Teilfaktor des Gesamtvorgangs zu erblicken hat, darüber müssen erst weitere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Das genaue von Metall zu Metall schreitende Studium dieser Erscheinungen ist deshalb von Bedeutung, weil man heute erkannt hat, daß eine generelle Schutzmaßnahme gegen die Metallkorrosion auf absehbare Zeit hinaus kaum wird angegeben werden können. Erst das Studium des Verhaltens jedes einzelnen Metalles unter den verschiedensten Bedingungen wird die Grundlage

liefern für eine zweckmäßige und gleichzeitig wirtschaftliche Verwendung der metallischen Werkstoffe in jedem Einzelfall. Hierin liegt der Wert der spezialisierten individuellen Metallforschung.

Dem genannten Ziel entsprechen auch die seit etwa zwei Jahren an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt im Gange befindlichen Untersuchungen über den allgemeinen Angriff korrodierender Flüssigkeiten auf Aluminium und seine Legierungen<sup>4)</sup>. In jüngster Zeit wurden die Einflüsse der thermischen und mechanischen Vorbehandlung und die von Verunreinigungen bzw. Zusätzen auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht, und es ergab sich dabei folgendes Bild<sup>5)</sup>:

Auf die Auflösengeschwindigkeit von Aluminium in Salzsäure übt die Temperatur des Anlassens einen erheblichen Einfluß aus. Ein Maximum der Auflösengeschwindigkeit liegt bei Anlaßtemperaturen von 300°; oberhalb dieser Temperatur nimmt die Korrosionsbeständigkeit wieder zu. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß die Verunreinigungen des Aluminiums im normalen Zustand und bei gewöhnlicher Temperatur in Form von übersättigten Mischkristallen vorliegen, die bei höheren Temperaturen (bis 300°) zerfallen, wodurch die verunreinigenden Bestandteile (Si, evtl. Fe) zum großen Teil ausgeschieden werden, so daß sie zur Lokalelementbildung Anlaß geben können. Bei höheren Temperaturen (über 350°) nimmt die Löslichkeit der Verunreinigungen im Metall wieder zu. Das Vorstehende gilt nur für den Angriff von Salzsäure. Bei Natronlauge ergibt sich wieder ein ganz anderes Bild. Als wesentlich erwies sich die Größe der Kristallite. Mit dem Kleinerwerden des Kornes tritt eine Erhöhung der Angreifbarkeit auf. — Die Untersuchungen über die Korrosionsbeständigkeit der Aluminiumlegierungen haben die vorstehend gekennzeichneten Anschauungen bestätigt. In jedem Falle erwies es sich ungünstig, wenn die Zusätze, die dem Aluminium zur Steigerung seiner physikalischen Eigenschaften gegeben werden, nicht in Form von Mischkristallen vorliegen, da alsdann die Lokalelementwirkung stark in den Vordergrund tritt. Wie zuweilen die thermische Vorbehandlung die Korrosionsbeständigkeit einer Aluminiumlegierung vermindern kann, dafür sind die magnesiumfreien Legierungen ein Beispiel, bei denen bereits Erhitzen auf 100—130° den Zerfall der Mischkristalle herbeiführt und die Korrosionssicherheit herabsetzt. Angesichts der zunehmenden Verwendung des Aluminiums und seiner Legierungen in der Technik kommt den Arbeiten der Reichsanstalt, die auf breiter Grundlage weitergeführt werden, eine hohe praktische Bedeutung zu.

Die vorstehend angeführten Arbeiten stellen naturgemäß nur einen begrenzten Ausschnitt aus dem Arbeitsgebiet der Abteilung für Metallchemie und Metallschutz der Chemisch-Technischen Reichsanstalt dar, die sich im übrigen eingehend mit der technologischen Prüfung der Korrosionsschutzmethoden (insbesondere durch Anstrich) befaßt. Sie zeigen jedenfalls, daß es der genannten Abteilung trotz starker Inanspruchnahme ihrer Kräfte durch Materialprüfungen, laufende Untersuchungen und Gutachtertätigkeit möglich gewesen ist, die wissenschaftliche Aufklärung des Korrosionsvorganges zu fördern und sich mit beachteter Stimme am internationalen Meinungsaustausch über diese Fragen zu beteiligen.

[A. 303.]

<sup>4)</sup> Maab u. Wiederholt, Ztschr. Metallkunde 17, 115.

<sup>5)</sup> Wiederholt, Korrosion u. Metallschutz 2, 126.

## Massenvergiftung von Tieren durch Arsenbestäubung vom Flugzeug.

Entgegnung auf den gleichlautenden Artikel von  
P. W. Danckwortt und E. Pfau

von Dr. H. KRIEG, Entomologe, Hamburg.

(Eingeg. 24. Dez. 1926.)

Die Ausführungen von P. W. Danckwortt und E. Pfau<sup>1)</sup> sind geeignet, Beunruhigung in die Landwirtschaft zu tragen, indem sie die Anschauung erwecken, daß die Anwendung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel und quecksilberhaltiger Beizmittel mit großen Gefahren verbunden sei. Demgegenüber möchte ich kurz auf folgendes hinweisen:

Seit Jahren werden in den meisten Kulturstaaten der Welt Arsenmittel wie Bleiarsenat, Calciumarsenat, Schweinfurter Grün (Kupferacetarsenit) und andere in größten Mengen angewandt. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika brauchen jährlich viele Millionen Kilogramm dieser Mittel, ebenso ist der Verbrauch in Südafrika, Holland, Italien, Rußland und anderen Ländern außerordentlich groß, ohne daß von einer Seite über Schädigungen berichtet worden wäre. Auch in Deutschland hat sich die Erkenntnis Bahn gebrochen, daß gewisse Kulturen ohne intensive Schädlingsbekämpfung mit Arsenmitteln nicht mehr rentabel gestaltet werden können. Besonders trifft dies für den deutschen Weinbau zu. Das kleine rheinpfälzische Weinbaugebiet mit insgesamt 14 000 ha Rebfläche — meist in Händen kleiner und kleinster Besitzer — verwandte allein 1925: 500 000 kg und 1926: 600 000 kg Arsenmittel, ohne daß ein Fall von Schädigung für Mensch oder Vieh zu verzeichnen gewesen wäre. Auch im deutschen Obstbau bürgert sich allmählich die Behandlung der Bäume mit Bleiarsenat ein, denn nur dadurch kann der immer stärker werdenden Konkurrenz des Auslandes, das dieses Mittel schon lange anwendet, begegnet werden. Sogar das Reichsgesundheitsamt hat seine ursprünglichen Bedenken gegen die Anwendung arsenhaltiger Mittel aufgegeben und hat sich durch die Praxis von der Gefährlosigkeit dieser Verfahren überzeugen lassen. Beizmittel werden heute allgemein von der fortschrittlichen Landwirtschaft angewandt, und Vergiftungen von Vieh, wie sie die Verfasser erwähnen, lassen auf eine einzig dastehende Mißwirtschaft des Betriebes schließen.

Was nun die Bekämpfung vom Flugzeug aus betrifft, so hat sich diese schnell als moderne wissenschaftliche Errungenschaft eingebürgert; nach den Vereinigten Staaten haben Deutschland, Südafrika, Rußland, Polen und die Tschechei zu dieser Bekämpfungsart gegriffen, durch die große Flächen in kurzer Zeit von Schädigern befreit und gerettet werden können. So werden heute Wälder, Baumwoll-, Pfirsich- und andere Kulturen nach diesem Verfahren bestäubt. In Deutschland wurden 1925 und 1926 etwa 10 000 ha Wald mit bestem Erfolge behandelt.

Selbstverständlich sind die Arsenmittel starke Gifte, die aber bei Beachtung der von der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft erlassenen Vorsichtsmaßregeln ohne Bedenken angewandt werden können. Auch die Bekämpfung vom Flugzeug aus ist bei Innehaltung gewisser Maßnahmen ohne Gefahren durchzuführen. So sind in keinem Falle Arsenvergiftungen bei Menschen vorgekommen. Allerdings war das Sammeln von Pilzen und Beeren, meist auch das Betreten der bestäubten Waldstücke bis nach stärkeren Regengüssen von der Forstverwaltung verboten. — Der Genuß einzelner bestäubter Beeren ist auch unschädlich. — Da die Bienen an geringen Mengen Arsen eingehen, hatte die Forstverwaltung mit den Imkern vereinbart, daß sie ihre Völker gegen eine entsprechende Entschädigung aus der Gefahrenzone (5 km) entfernten. Leider ist diese Vereinbarung in Haste nicht oder nur ungenügend befolgt worden, so daß unnötige Verluste entstanden<sup>2)</sup>. Bei einer Arsenbehandlung vom Boden, wie sie heute im Wein- und Obstbau üblich ist, besteht nach den Forschungsergebnissen von Prof. Dr. Zander unter anderem eine Gefahr für Bienen

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1486 [1926].

<sup>2)</sup> Übrigens enthält der Honig selbst bei den Stöcken, die an Arsen eingingen, kein Arsen oder nur vollkommen unschädliche Dosen.