

# Zeitschrift für angewandte Chemie

43. Jahrgang, S. 225—244

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 235

15. März 1930, Nr. 11

## Neuere Grundlagen der Metallkorrosionsforschung.

Von Priv.-Doz. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Dresden.

(Eingeg. 25. November 1929.)

Unter Korrosion versteht man nach einer vom Reichsausschuß für Metallschutz festgelegten Bestimmung heute „die Zerstörung eines festen Körpers, die durch unbeabsichtigte chemische oder elektrochemische Angriffe von der Oberfläche ausgeht“. Zu dem Begriff der Korrosion gehören also nicht Schäden durch mechanische Einwirkungen, z. B. Auswaschungen, Abnutzungen usw., alle solche Zerstörungen faßt man unter dem Begriff der sogenannten Erosionserscheinungen zusammen.

Die große Bedeutung des Korrosionsproblems erhellt schon aus den großen Organisationen, die eigens zu seiner Erforschung in allen Ländern gegründet sind, so in Deutschland z. B. seit 1920 der „Reichsausschuß für Metallschutz“, der seit einigen Jahren eine eigene Zeitschrift für Korrosion und Metallschutz besitzt. Ihre Existenzberechtigung leiten diese Forschungsorganisationen aus den riesigen Werten ab, die alljährlich durch die Korrosion vernichtet werden. Man hat geschätzt, daß fast ein Drittel der gesamten Eisenerzeugung durch Rost wieder zerstört wird, und daß in Deutschland jährlich etwa für  $1\frac{1}{2}$  Milliarden Mark Schäden durch Korrosion entstehen! Die Deutsche Reichsbahn gibt zur Erhaltung einer Tonne Eisen im Jahre 32 RM. aus, das macht pro Jahr zusammen 48 Millionen Mark. Ein großes Schiff erfordert jährlich allein über 15 000 RM. zur Erhaltung des Außenanstrichs als Schutz gegen Korrosion.

Die wissenschaftliche Erforschung des Korrosionsproblems geht bis auf Lavoisier zurück, und die Zahl der sich mit diesem Problem beschäftigenden Arbeiten hat sich mit jedem Jahrzehnt vervielfacht<sup>1)</sup>. Wir haben heute noch kein abgeschlossenes Bild der Ursachen der Korrosion, wohl aber eine einheitliche Linie der Forschung auf diesem Gebiete, und zwar an Hand der elektrochemischen Theorie der Korrosion. Diese Theorie hat in den letzten Jahren so viel neue Ergebnisse gebracht, daß es berechtigt erscheint, ihren jetzigen Stand knapp zu skizzieren.

Eine wichtige Rolle schon in der älteren elektrochemischen Theorie spielen die sogenannten Lokalelemente.

Das Potential eines Metalls gegen die wässrige Lösung seiner Ionen ist nach Nernst bekanntlich gegeben durch die Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

wo  $P$  den sogenannten elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls, d. h. sein Bestreben, in Ionenform in Lösung zu gehen, und  $p$  den sogenannten osmotischen Druck der Ionen, d. h. das Bestreben der Ionen, sich unter Abgabe ihrer Ladungen als Metall abzuscheiden, bedeuten. Wenn man diesen osmotischen Druck der Ionen der Ionenkonzentration  $c$  proportional setzt und zunächst einmal für ein gegebenes Metall den Lösungsdruck des Metalls als konstant ansieht, so läßt sich die obige Formel vereinfachen in einem Ausdruck, der für Zimmertemperatur lautet:

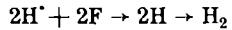
$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log c$$

Hier bedeutet  $E_0$  das wichtige Normal- oder elektrolytische Potential des Metalls, d. i. dasjenige, das ein Metall gegen die Lösung seiner Ionen von der Konzentration 1 zeigt. Ordnet man die Normalpotentiale der Metalle der Größe nach, so erhält man die sogenannte bekannte Spannungsreihe. Das Potential eines Metalls wird mit sinkender Ionenkonzentration immer negativer.

Die verschiedene Stellung zweier Metalle in der Spannungsreihe führt dazu, daß diese Metalle beim Vorhandensein eines Elektrolyten ein galvanisches Element bilden und einen elektrischen Strom liefern können. Wenn diese beiden Metalle dabei in unmittelbarer Berührung stehen, so spricht man von einem „Lokalelement“ bzw. von „Lokalströmen“. Prinzipiell werden an der Anode eines solchen Elementes Kationen gebildet, an der Kathode Kationen entladen, wobei diese Kationen Metallionen oder die in jeder wässrigen Lösung vorhandenen Wasserstoffionen sein können. Ist z. B. eine eiserne Dachrinne mit einer porösen Kupferschicht überzogen und taucht in eine ganz verdünnte Kochsalzlösung, so bildet sich hier ein Lokalelement Eisen/NaCl/Kupfer aus. An der Anode geht das unedlere Eisen in Lösung:

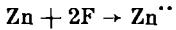


An der Kathode, dem Kupfer, werden Wasserstoffionen entladen:



Zusammengefaßt besteht der Vorgang also darin, daß das Eisen — da unedler — in Lösung geht, und der edlere Wasserstoff am Kupfer abgeschieden wird. Die eiserne Dachrinne wird also in dem beschriebenen Falle durch elektrochemische Korrosion angefressen.

Ist die eiserne Dachrinne nicht mit einer porösen Kupfer-, sondern mit einer porösen Zinkschicht überzogen, so wird nicht mehr das Eisen korrodiert, d. h. aufgelöst, sondern gerade das Zink, das Eisen wird also elektrochemisch geschützt. Denn in diesem Falle ist das unedlere Zink die Anode, an der sich nach der Gleichung:

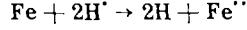


auflost, d. h. Zinkionen bildet. Die Kathode ist jetzt das edlere Eisen, an dem sich, genau wie oben am Kupfer, der Wasserstoff abscheidet. Es sei hier gleich eingeschaltet, daß diese schützende Wirkung des Zinks in manchen Fällen durch Bildung von Zinkoxyd abgeschwächt wird.

Abgesehen von anderen Faktoren hängt der Umfang der elektrochemischen Korrosion bzw. der elektrochemischen Schutzwirkung von der Stromstärke dieser Lokalelemente ab, welche ihrerseits wiederum eine Funktion aller der Größen ist, die den inneren Widerstand des Lokalelements bestimmen. Der innere Widerstand wächst mit steigender Entfernung und abnehmendem Querschnitt der Elektroden und ist der spezifischen Leitfähigkeit umgekehrt proportional. Ein Lokalelement am Kupfer und Eisen hat in ganz reinem Wasser einen viel zu hohen inneren Widerstand, als daß nennenswerte Stromstärken auftreten könnten,

infolgedessen wird das Eisen in diesem Falle praktisch nicht korrodiert. Setzt man jetzt steigende Mengen Kochsalz zu, so steigt die Leitfähigkeit schnell an, das Element liefert meßbare Stromstärken, die Korrosion verstärkt sich.

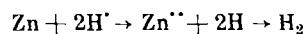
In diese einfachen und übersichtlichen Verhältnisse wird nun die erste Komplikation durch das elektromotorische Verhalten des Wasserstoffes gebracht. Der Wasserstoff mußte im Sinne der Spannungsreihe aus den Lösungen seiner eigenen Ionen von den in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen verdrängt, d. h. abgeschieden werden, falls unter Berücksichtigung der Ionenkonzentration sein Potential positiver als das der betreffenden Metalle ist. Das Potential Wasserstoff/Wasserstoffion bei Atmosphärendruck liegt in reinem Wasser bzw. neutralen Lösungen der Wasserstoffionenkonzentration  $10^{-7}$  bei  $E_H = -0,415$  Volt, das des Eisens gegen eine 1n- $\text{FeSO}_4$ -Lösung bei  $E_H = -0,43$  Volt. Theoretisch können also nur Eisen und unedle Metalle das Wasser zersetzen. Die Einwirkung des Eisens auf das Wasser führt nun dazu, daß nach



Ferroionen gebildet werden, die mit den von den  $\text{H}^+$ -Ionen zurückgelassenen  $\text{OH}^-$ -Ionen schwerlösliches Ferrohydroxyd bilden. Durch dessen Ausscheidung sinkt die Wasserstoffionenkonzentration und damit das von ihr abhängige Potential des Wasserstoffs, und zwar auf  $-0,58$  Volt. Das Potential des Eisens gegen eine Lösung von Ferrohydroxyd beträgt  $-0,54$  Volt, d. h. die Einwirkung des Wassers auf das Eisen muß bald zum Stillstand kommen, wenn nicht durch andere Faktoren das Eisenpotential immer negativer als das Wasserstoffpotential gehalten wird. Dies tritt aber in Wirklichkeit immer ein. Das Wasserstoffpotential wird dadurch positiver, daß die Konzentration der abgeschiedenen Wasserstoffatome infolge ihrer Wegoxydation durch gelösten Sauerstoff klein gehalten wird, und andererseits die Konzentration der Wasserstoffionen durch gelöste Kohlensäure ansteigt. Das Eisenpotential andererseits wird negativer, weil das Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd oxydiert und dadurch die Konzentration der Ferroionen herabgesetzt wird. So kommt es zum Rosten des Eisens, wobei Ferrihydroxyd als Endprodukt gebildet wird.

Die eben beim Eisen geschilderte Ausscheidung eines Metallhydroxyds kann — wie wir noch sehen werden — unter Umständen dazu führen, daß diese Hydroxyde das Metall dicht überziehen und vor weiterer Einwirkung des Wassers schützen. Dies ist z. B. der Fall beim Aluminium, wie sich durch einen Versuch leicht zeigen läßt. In einem Element, das aus einem frisch geschnürgelten Aluminiumblech und Eisen in kohlensäurehaltigem Wasser zusammengesetzt ist, geht zunächst das Aluminium als unedleres Metall in Lösung. Nach kurzer Zeit überzieht es sich mit seinem Hydroxyd, fungiert jetzt als Sauerstoffelektrode und wird edler als das Eisen. Verhindert man die Ausbildung der Hydroxydschicht, indem man Natronlauge als Elektrolyten verwendet, in welcher das Aluminiumhydroxyd löslich ist, so bleibt das Aluminium dauernd wesentlich unedler als das Eisen. Ganz ähnlich verhält sich Magnesium in reinem Wasser und in Chlorammoniumlösung, in welcher das gebildete Magnesiumhydroxyd löslich ist.

In verdünnten Säuren sollte z. B. Zink nach

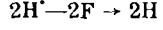


momentan Wasserstoffionen zu Wasserstoff entladen. Nun scheint dies aber an ganz reinem glatten Zink nicht

der Fall zu sein. Man hat angenommen, daß in diesem Fall das Zink von einer ganz dünnen gleichmäßigen Wasserstoffhülle überzogen ist, die nicht in der Lage ist, einzelne Blasen zu bilden und den Wasserstoff gegen den Atmosphärendruck entweichen zu lassen, wie dies z. B. an reinem rauhen Zink der Fall ist, wo sich keine gleichmäßige Gashülle ausbilden kann. Die Wasserstoffentwicklung setzt aber sofort ein, wenn das Zink als Verunreinigung kleine Mengen eines edlen Metalls, etwa Kupfer, enthält, weil sich dann ein Lokalelement ausbildet, bei dem nun der Wasserstoff am Kupfer entweicht und durch die Betätigung des Elements dauernd nachgeliefert wird.

So wie Kupfer wirken jedoch nicht alle positiven Verunreinigungen eines unedlen Metalls. Setzt man z. B. dem Zink kleine Mengen von Blei oder Cadmium zu oder amalgamiert man es, so wird, obwohl alle diese Metalle edler als Zink sind, doch durch ihren Zusatz die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren nicht gesteigert. Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Potential, bei dem der Wasserstoff aus einer Lösung abgeschieden wird, sehr von der Natur des als Elektrode fungierenden Metalls abhängt, und daß gerade bei Blei, Cadmium und Quecksilber eine höhere als die berechnete Spannung, die sogenannte Überspannung des Wasserstoffes, aufzuwenden ist. Die Spannung und damit die Triebkraft des Lokalelementes hängt also nicht allein von der gegenseitigen Stellung der beiden Elektrodenmetalle in der Spannungsreihe, sondern von dem Unterschied des Potentials am unedleren Metall gegenüber dem zur Wasserstoffentwicklung am edleren Metall erforderlichen Potential ab. Diese Erkenntnis bildete den Beginn eines weiteren wichtigen Abschnitts in der elektrochemischen Korrosionsforschung und führte dazu, daß die Versuchsmethodik ihren Ausgang nahm an dem Studium der Auflösung von unedlen Metallen in Säuren. Hier ist umfassende Arbeit geleistet worden von Palmær in Schweden<sup>2)</sup>, Centnerszwer<sup>3)</sup> in Riga und in Deutschland besonders von Thiel<sup>4)</sup>. Letzterer untersuchte vor allem den Zusammenhang zwischen der katalytischen Beeinflussung der Metallauflösung durch Fremdmetalle und der Überspannung des Wasserstoffs an diesen Metallen.

An einem Lokalelement der Zusammensetzung Eisen—Elektrolyt—edleres Metall wird der Wasserstoff nach



zunächst in atomarer Form abgeschieden. Er kann erst dann in molekularer Form in Blasen entweichen, wenn für das Potential die Bedingung gilt:

Dabei bedeuten:  $E_H - E_U - E_M > 0$

$E_H$  das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs gegen die verwendete Lösung (gegen reines Wasser z. B.  $-0,41$  V).

$E_U$  die Überspannung des Wasserstoffes am edleren Metall.

$E_M$  das Potential des unedleren Metalls gegen die Lösung seiner Ionen. Da die Konzentration der letzteren in Wasser oder Alkalialzlösungen verschwindend gering ist, ist  $E_M$  in diesen Fällen meist unbestimmt.

Diese Bedingung ist, falls keine freie Säure vorhanden ist, bei den gewöhnlichen Metallen meist nicht erfüllt. Trotzdem liefert aber das Lokalelement einen kleinen Strom, den sogenannten „Reststrom“. Dieser Strom kommt dadurch zustande, daß sich der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff mit an der Kathode atomar abgeschiedenem Wasserstoff zu Wasser (evtl. zunächst zu Wasserstoffsuperoxyd) verbindet, und der so von der Kathode entfernte Wasserstoff dauernd

durch einen kleinen Strom, eben den Reststrom, nachgeliefert werden muß, wobei natürlich an der Anode eine äquivalente Menge Metall in Lösung geht, d. h. korrodiert. Der gelöste Sauerstoff wirkt n. a. W. auf die kathodische Abscheidung von Wasserstoff depolarisierend, der Sauerstoffreststrom ist unterhalb des Potentials der sichtbaren Wasserstoffentwicklung die Ursache für die Korrosion an der Anode.

Aston<sup>5)</sup> hat 1916 darauf hingewiesen, daß nasser Rost das Weiterrosten deshalb fördere, weil er als poröse Wand das darunterliegende Metall vor direktem Sauerstoffzutritt bewahrt. Man kann sich nach den bisherigen Theorien schwer erklären, warum diejenigen Stellen eines Metalls am stärksten korrodiert werden, zu denen der Sauerstoff am schwersten gelangen kann. Von R. Evans wurde diese Tatsache zum Ausgang einer Theorie gemacht, welche die Korrosion durch Bildung von Lokalelementen erklärte, die durch ungleichmäßige Verteilung des Sauerstoffes am Metall entstehen. Evans<sup>6)</sup> hat in den letzten Jahren diese Theorie durch umfangreiche Forschungsarbeiten zu stützen gesucht und unleugbar wesentliche Erfolge damit erzielt. Er zeigte zunächst in einem Grundversuch, daß durch verschiedene „Belüftung“ zweier gleicher Eisenelektroden ein Strom in dem Sinne entsteht, daß die belüftete Elektrode, der also Sauerstoff zugeführt wurde, nicht korrodierte, d. h. Kathode wurde, während die unbelüftete anodisch in Lösung ging<sup>7)</sup>. Ein anderer sehr lehrreicher Versuch besteht darin, daß man einen Zinkstreifen teilweise in eine Lösung von Kaliumchlorid eintaucht, dann zeigen sich nach zwei Tagen folgende Erscheinungen (s. Abb. 1): Die Zone direkt über dem Flüssigkeitsspiegel, die durch kathodisch gebildetes hochgezogenes Alkali feucht war,

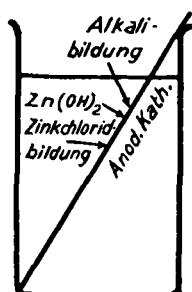


Abb. 1.

und die Zone direkt unter dem Wasserspiegel, wo die Lösung viel Sauerstoff enthält, sind kathodisch und nicht korrodiert, die nach unten anschließende Zone des Blechs, wo nur wenig Sauerstoff vorhanden ist, wird zur Anode und stark angegriffen. Es bildet sich dort lösliches Zinkchlorid; wo dieses und das im oberen Teil gebildete Kaliumhydroxyd zusammentreffen, bildet sich Zinkhydroxyd. Diese Erklärung wird noch bestätigt durch die Möglichkeit, den entstehenden Strom festzustellen, wenn man den Zinkstreifen durch zwei getrennte ersetzt, die man über ein Milliamperemeter verbindet. Die belüftete Elektrode, welche nur ganz wenig in die Lösung eintaucht, wird dann zur Kathode. Die Basenbildung an der oberen Elektrode kann durch Phenolphthalein direkt sichtbar gemacht werden.

In noch einfacherer Weise läßt sich die gleiche Erscheinung dadurch demonstrieren, daß man z. B. auf ein Eisenblech einige Tropfen Kaliumchloridlösung oder Wasser bringt. Nach kurzer Zeit wird das Eisen angegriffen, und zwar dort, wo der Sauerstoff am

wenigsten Zutritt hat, nämlich in der Mitte des Tropfens. Der äußere Ring des Tropfens ist klar, das Eisen in dieser Zone wird nicht angegriffen, die Flüssigkeit dieser Zone reagiert deutlich alkalisch und enthält keine Eisensalze. Setzt man dem Tropfen eine kleine Menge des sogenannten „Ferroxy-Indikators“<sup>8)</sup>, d. h. etwas Ferricyankalium und Phenolphthalein, zu, so färbt sich die innere Tropfenfläche infolge Entstehung von Ferroferricyanid blau, während der basische äußere Ring durch Phenolphthalein rot gefärbt erscheint.

Alle diese Versuche zeigen, daß die Metalle am stärksten an den Stellen korrodiert werden, zu denen der Sauerstoff am schwierigsten gelangen kann. Dies wird auch noch durch eine Reihe weiterer Erscheinungen bewiesen. Man hat sehr oft beobachtet, daß in metallenen Flüssigkeitsbehältern örtliche Korrosionen an den Stellen eintreten, die mit irgendwelchen Gegenständen, auch nichtmetallischen Charakters, bedeckt sind und dadurch den Zutritt von Sauerstoff erschweren<sup>9)</sup>. So kann Korrosion schon dort eintreten, wo eine Metallprobe an einem Faden oder Glashaken aufgehängt ist. Aufgeschichtete Blechplatten gleichen Materials werden dort am meisten angegriffen, wo sie sich berühren. Es kommt vor, daß Drahtseile im Innern korrodiert werden und äußerlich noch ganz blank erscheinen.

Die Geschwindigkeit und damit der Umfang der Korrosion hängt nach der entwickelten Theorie offenbar ab von allen den Faktoren, welche bestimmt für die an die kathodische Metalloberfläche gelangende Menge Sauerstoff sind. Dazu gehört z. B. die Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, die schon vorhandene Sauerstoffkonzentration in Wasser, Temperatur, Druck und Feuchtigkeit der Luft über dem Wasser, Geschwindigkeit der evtl. Bewegung der Lösung, Konzentration gelöster Substanzen, Viscosität, die Art von evtl. vorhandenen Schutzüberzügen, vor allem aber die Eintauchtiefe des Metalls und die Größe der Oberfläche der der Luft ausgesetzten Lösung.

Wenn einmal durch Korrosion eine Vertiefung in einer Metallfläche entsteht, so verstärkt sich die Korrosion an dieser Stelle, weil die Vertiefung für den Sauerstoff schwerer zugänglich ist als die übrigen Stellen der Fläche. Je größer nun diese anderen ebenen Stellen sind, desto mehr Sauerstoff kann dort hingelangen und kathodisch depolarisierend wirken; da andererseits die Fläche der anodischen Stelle in der Vertiefung nur klein ist, so kann der Angriff dort schnelle Fortschritte machen. So erklären sich die ungewöhnlich starken örtlichen Anfressungen, die sogenannten „pittings“, die häufig zur schnellen Durchbohrung des betreffenden Stückes führen. Aus denselben Gründen schreitet bei abgeschmiedeten Blechen die Korrosion besonders in der Richtung der Schleifrisse fort, weil in diesen kleinen Vertiefungen der Zutritt des Sauerstoffes gehindert wird.

Tödt<sup>10)</sup> hat ein Verfahren ausgearbeitet, um die Korrosion durch die Stromstärke des Sauerstoff-Depolarisationsstromes zu messen. Er hat gezeigt, daß jede Eisenfläche um den gleichen Betrag korrodiert, der demjenigen Strom entspricht, den eine gleichgroße edlere, mit dem Eisen in Verbindung stehende Metallfläche liefert.

Wichtig ist der Einfluß, den die entstandenen Korrosionsprodukte selbst auf die Korrosion ausüben. Der durch den Angriff des Eisens erhaltene, zum größten Teil aus Ferrihydroxyd bestehende Rost, befördert z. B., solange er feucht ist, das Weiterrosten des Eisens. Dies läßt sich dadurch erklären, daß unter dem

Rost das Metall vor dem Zutritt des Sauerstoffs geschützt wird und daher anodisch bleibt. Ist der Rost aber trocken und zusammenhängend, so kann er das darunterliegende Eisenstück dicht abschließen und so vor weiterem Angriff schützen. Er kann auch, wenn er schlecht leitet, den Stromkreis des Lokalelements unterbrechen. Diese und damit verwandte Erscheinungen führen auf den großen Komplex der Passivitätserscheinungen, der aber im Rahmen dieser Darstellung nicht erörtert werden kann. Es ist nur in diesem Zusammenhang zu betonen, daß die sogenannte Oxydhauttheorie der Passivität besonders nach der Haberschen Auffassung der beweglichen Poren hier zur Deutung des vorliegenden Tatsachenmaterials gute Dienste leistet. Evans ist es gelungen, die feinen Oxydhäute auf passiviertem Eisen, die dem bloßen Auge noch kaum sichtbar sind, durch Weglösen des darunter befindlichen Eisens zu isolieren. Die hohe Widerstandsfähigkeit der nichtrostenden Stähle gegen Korrosion dürfte in der Hauptsache eine Folge ihrer Passivität sein<sup>11</sup>).

Hierher gehört auch der Einfluß oxydierender Substanzen auf die Korrosion. Solche Stoffe werden in einer Hinsicht die Korrosion begünstigen, weil sie nämlich kathodisch stark depolarisierend wirken. Auf der anderen Seite aber können in manchen Fällen durch Passivierung schützende Hämme entstehen, welche den weiteren Angriff verhindern oder wenigstens einschränken. Es erscheint dabei in vielen Fällen denkbar, daß nach der Auffassung Tammanns<sup>12</sup>) eine Bindung von Sauerstoff durch die Oberflächenvalenzen des Eisens zur Passivierung genügt, daß der Schutz durch ein sogenanntes „zweidimensionales“ Oxyd oder Salz<sup>13</sup>) (Evans) erfolgt. Wichtig ist, daß die Passivierung auch durch Bildung von Lokalelementen hervorgerufen werden kann. Schon Faraday hat beobachtet, daß z. B. Eisen in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 aktiv in Lösung geht, aber sofort passiv wird, wenn das Eisen mit einem edleren Metall wie Platin oder Kupfer berührt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß jetzt ein Lokalelement entsteht, in welchem das Eisen die Anode bildet und als solche rasch passiviert wird. Diese Erscheinung hat auch eine große praktische Bedeutung. Gußeisen wird von nichtoxydierenden Säuren viel rascher angegriffen als reines Eisen, ist aber oxydierenden Säuren gegenüber wesentlich widerstandsfähiger. Auch hier bilden sich Lokalelemente zwischen Eisen und dem im Gußeisen enthaltenen Graphit, wobei das Eisen die Anode bildet. Bei nichtoxydierenden Säuren wird dadurch sein Inlösungsgehen, d. h. die Korrosion, verstärkt, in oxydierenden Säuren dagegen tritt an der Eisenanode bald Passivierung ein.

Ob entstehende Hydroxydschichten ein Metall vor Korrosion schützen, hängt u. a. auch noch von der Feinheit des Aufbaues des betreffenden Materials ab. In Legierungen oder unreinen Metallen ist oft ein so feiner zweistofflicher Aufbau vorhanden, daß das an der Anode entstehende lösliche Metallsalz und die an der Kathode gebildete Base unmittelbar nebeneinander liegen. Der durch das Zusammentreffen beider gebildete unlösliche Niederschlag bildet sich dann ganz dicht über der Oberfläche des Metalls aus und kann auch die anodischen Teile passiv machen, d. h. die Korrosion zum Aufhören bringen. Man sieht daraus, daß das elektrochemische Verhalten zweier Metalle sehr davon abhängt, ob sie in grober mechanischer Verbindung oder als inniges, feinverteiltes Gemisch vorliegen. Dabei ist noch zu bedenken, daß die beiden Metallphasen noch feste Lösun-

gen miteinander bilden können. Für Mischkristalle hat Tammann<sup>14</sup>) wichtige Untersuchungen angestellt, indem er die betreffenden Legierungen als Anoden in geeigneten Lösungen verwandte. Er zeigte, daß die Gesamtmenge der unedleren Komponente in Lösung geht, falls die Legierung weniger als ein bestimmtes Verhältnis der edleren Komponente enthält. Übersteigt dagegen der Gehalt an edlerem Metall eine bestimmte Grenze, so wird nur die an der Oberfläche der Legierung liegende Schicht des unedleren Metalls durch anodisches Polarisieren entfernt, während die Hauptmasse unangegriffen bleibt. Bei bestimmten sogenannten Einwirkungs- oder Resistenzgrenzen tritt ein sprunghafter Wechsel im elektrochemischen Verhalten dieser Legierungen ein. Diese Grenzen werden erreicht bei Zusammensetzungen, die bei ganzzahligen Vielfachen von  $\frac{1}{8}$  Mol. der edleren Komponente liegen. Diese Erkenntnisse haben praktische Bedeutung bei den sogenannten korrosionssicheren Stählen, welche meist Chrom, Nickel und Kobalt enthalten.

Hat man ein einheitliches Metall vor sich — wenn man davon absieht, daß völlig einheitliche Metalle praktisch nicht herzustellen sind —, so ist bei dem gleichen Metall auch seine physikalische Beschaffenheit von Einfluß auf das elektrochemische Verhalten. Mechanische Bearbeitung, z. B. Hämmern oder Walzen, kann den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalls ändern und Anlaß zur Ausbildung von Konzentrationsketten geben, wenn auch im allgemeinen die elektromotorische Kraft solcher Elemente keinen größeren Betrag erreicht. Stärkere Effekte treten in gewissen Fällen ein, wo das Kristallgefüge weitgehend verändert wird, hier läßt sich z. B. durch Walzen die Korrodierbarkeit stark beeinflussen.

Zu erwähnen ist noch, daß in bewegten Flüssigkeiten der Umfang der Korrosion im allgemeinen größer als in ruhenden Flüssigkeiten ist. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Zutritt des Sauerstoffes zu den kathodischen Flächen erleichtert wird, ferner können evtl. schützende Hämme vom Metall weggespült, und ebenso die entstandenen Korrosionsprodukte entfernt werden. Diese Erscheinung spielt eine bedeutende praktische Rolle bei der Korrosion von Kondensröhren<sup>15</sup>), bei denen vor allem darauf zu sehen ist, daß die Rohre überall die gleiche Durchflußgeschwindigkeit aufweisen.

Kolloide Stoffe beeinflussen die Korrosion meist in dem Sinne, daß die Metalle geschützt werden<sup>16</sup>). Die Widerstandsfähigkeit unserer Kochgefäße gegen Korrosion ist zum Teil auf die Wirkung von organischen in den Nährmitteln vorhandenen Kolloiden zurückzuführen; kleine Mengen von gewissen Kolloiden werden dem Kesselspeisewasser zugesetzt, um sowohl Korrosion wie auch die Bildung von Kesselstein einzuschränken.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Korrosion durch einzelne Mikroorganismen gefördert wird<sup>17</sup>), entweder dadurch, daß gewisse Stoffwechselprodukte dieser Bakterien korrosionsbeschleunigend wirken, oder daß Eisenverbindungen auf den betreffenden Metallgegenständen abgeschieden werden. Es gibt auch direkte Eisenbakterien, welche in der Lage sind, Ferrosalze zu Ferrisalzen zu oxydieren.

Die Korrosionserscheinungen, welche durch einen von außen aufgeprägten elektrischen Strom hervorgerufen werden, können im Rahmen dieser Darstellung nicht mehr behandelt werden. Es sei nur angedeutet, daß es auch eine kathodische Korrosion<sup>18</sup>) gibt,

die dann eintritt, wenn sich bei der Elektrolyse infolge der sich an der Kathode ausbildenden alkalischen Reaktion mit dem Kathodenmetall lösliche Hydroxyde bilden. Und schließlich sei auf die Korrosion durch sogenannte *v a g a b u n d i e r e n d e S t r ö m e*<sup>19)</sup> hingewiesen. Diese Ströme treten z. B. aus den Schienen von elektrischen Straßenbahnen in das Erdreich über und können dort vorhandene Metallrohre durch Mittelleiterwirkung zerstören.

Diese Darstellung in großen Zügen zeigt die Mannigfaltigkeit des Korrosionsproblems und die Unzahl der zu beachtenden Faktoren. Naturgemäß gilt das gleiche für die Abwehr der Korrosion, für den Korrosionsschutz, der um so erfolgreicher sein wird, je gründlicher die Ursachen der Korrosion aufgeklärt sind. Die konsequente Befolgung der aus der Erforschung der Korrosion gezogenen Lehren bestimmt die Verfahren des Korrosionsschutzes<sup>20)</sup>. Grundsätzlich ergeben sich folgende Schutzmaßnahmen:

1. Vorbehandlung der korrodierenden Flüssigkeit bzw. Atmosphäre, d. h. vor allem Verringerung des Sauerstoffgehaltes.
2. Verwendung schützender Überzüge, z. B. von Metallen, Farbenanstrichen, Lacken, Farnissen, Email; nachträgliche Oxydation des fertigen Werkstücks.
3. Elektrochemische Schutzverfahren, bei denen das gesamte zu schützende Metall zur Kathode gemacht wird.
4. Verwendung besonders korrosionsfester Materialien.

Auf diese weitverzweigten Verfahren kann hier nicht eingegangen werden, auch bei ihnen tritt eine Reihe von Verwicklungen durch die vielen zu berücksichtigenden Faktoren auf, welche dazu geführt haben, daß die Forschungen auf dem Gebiete auch des Korrosionsschutzes eine ganz außergewöhnlich große Ausdehnung genommen haben.

[A. 3.]

## Literatur:

- <sup>1)</sup> Ältere Literatur z. B. Kröhnke, Maas u. Beck, *Die Korrosion* (Hirzel, Leipzig 1929), S. 138.
- <sup>2)</sup> *Ztschr. physikal. Chem.* 39, 1 [1902]; 45, 182 [1903]; 56, 689 [1906]. *Korrosion u. Metallschutz* 2, 3, 33, 57 [1926].
- <sup>3)</sup> *Ztschr. physikal. Chem.* 87, 692 [1914]; 89, 213 [1915]; 92, 563 [1918]; 118, 415, 438 [1925]; 122, 455 [1926].
- <sup>4)</sup> *Ztschr. Elektrochem.* 33, 370 [1927]. *Korrosion u. Metallschutz* 4, 145 [1928].
- <sup>5)</sup> *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 29, 449 [1926]. S. auch A. Schleicher u. G. Schultz, *Stahl u. Eisen* 28, 50 [1908]; *Ztschr. Elektrochem.* 15, 739 [1909]; 16, 980 [1910].
- <sup>6)</sup> S. besond. U. Evans, *Die Korrosion d. Metalle* (deutsche Übersetzung von E. Honegger, Leipzig-Berlin-Zürich 1926).
- <sup>7)</sup> *Journ. Inst. Metals* 30, 239 [1923]; *Trans. Faraday Soc.* 18, 1 [1922]; 19, 201, 789 [1923/1924].
- <sup>8)</sup> Walker, *Journ. Amer. chem. Soc.* 29, 1256 [1907]. Evans, *Metal Ind.* 1926, 481. Van Wüllen-Scholten, *Korrosion u. Metallschutz* 5, 62 [1929].
- <sup>9)</sup> D. Bengough und M. Stuart, *Journ. Inst. Metal* 28, 66 [1922].
- <sup>10)</sup> *Korrosion u. Metallschutz* 5 [1929].
- <sup>11)</sup> G. Tamann und E. Sotter, *Ztschr. anorgan. Chem.* 127, 257 [1923]. B. Strauss, *Stahl u. Eisen* 45, 1198 [1925].
- <sup>12)</sup> *Ztschr. anorgan. Chem.* 111, 78 [1920]; 123, 196 [1922].
- <sup>13)</sup> *Trans. Faraday Soc.* 18, 8 [1922]. Rideal, ebenda 9, 283 [1914].
- <sup>14)</sup> *Ztschr. anorgan. Chem.* 107, 1 [1919]; 112, 233 [1923]; 114, 281 [1920]; ferner G. Masing, ebenda 118, 293 [1921]; M. le Blanc, ebenda 143, 1 [1925]; G. Borelius, *Ann. Physik* 74 (4), 216 [1924].
- <sup>15)</sup> D. Bengough, *Journ. Inst. Metal* 23, 65 [1920]; 26, 433 [1921].
- <sup>16)</sup> N. Friend und H. Vallance, *Trans. Chem. Soc.* 131, 466 [1922]. W. Beck, *Korrosion u. Metallschutz* 3, 73 [1927]. G. Schikorr, ebenda 4, 242 [1928].
- <sup>17)</sup> S. z. B. Raumer, *Ztschr. analyt. Chem.* 42, 590 [1903]; Cholodny, *Die Eisenbakterien* [Jena 1926].
- <sup>18)</sup> S. Liebreich und Wiederholt, *Ztschr. Elektrochem.* 30, 263 [1924]; 31, 6 [1925]; 34, 28 [1928].
- <sup>19)</sup> Haber, *Ztschr. Elektrochem.* 15, 705 [1909]. Beck, *Ztschr. angew. Chem.* 41, 648 [1928].
- <sup>20)</sup> S. z. B. die Monographien von Kröhnke, Maas und Beck (<sup>1)</sup> und Evans (<sup>6)</sup>).

## Neuere Gesichtspunkte für die Säure-Basen-Funktion.

Von Prof. Dr. J. N. BRÖNSTED.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Polytechnischen Hochschule Kopenhagen.

Vortrag<sup>1)</sup> auf der 18. skandinavischen Naturforscherversammlung in Kopenhagen, August 1929.

(Eingeg. 7. Oktober 1929.)

Es war um die Mitte der 80er Jahre, als Svante Arrhenius die Anschauung entwickelte, daß Säuren, Basen und Salze in wässriger Lösung mehr oder weniger vollständig in elektrisch geladene Bestandteile, die sogenannten Ionen, dissoziiert seien, eine Anschauung, die von der durchgreifendsten Bedeutung für alle spätere Naturwissenschaft gewesen ist. Was die Säuren und Basen anbetrifft, so bedeutete diese Theorie, daß man das Verständnis der charakteristischen Eigenschaften dieser Stoffe in der Übertragung derselben Eigenschaften auf die Spaltungsprodukte suchte. Indem man die Säuren als Stoffe definierte, die bei der Dissoziation in wässriger Lösung Wasserstoffionen liefern, und die Basen als Stoffe, die bei der Dissoziation OH-Ionen geben, dachte man sich, daß die Moleküle der Säuren und die der Basen sozusagen ihre charakteristischen Eigenschaften auf diesen Spaltungsprodukten ablagern. Bei dieser Auffassung ist das allgemeine chemische Bewußtsein nun fast ein halbes Jahrhundert stehengeblieben. Wir betrachten fort und fort

das Wasserstoffion als den Träger der sauren, das Hydroxylion als den Träger der basischen Eigenschaften. Wir messen fort und fort die Acidität, die Säurigkeit, einer Lösung durch die Konzentration an Wasserstoffion, die Basizität durch die Konzentration an Hydroxylion. Und wir messen die Stärke der Säuren und der Basen an dem Bestreben der Moleküle beider zur elektrolytischen Dissoziation, wie diese quantitativ in der Größe der Dissoziationskonstante sich kundgibt.

Ich weiß nicht, ob es jedem Chemiker ergangen ist wie mir, daß er sich zu einem gewissen Zeitpunkt seines chemischen Studiums, wenn er sich die anerkannten Lehren wohl angeeignet und sich mit ihnen vertraut gemacht hat, die Frage vorgelegt hat, worauf es letzten Endes beruht, daß diese zwei Molekeltarten, die Wasserstoff- und die Hydroxylionen, eine solche hervorragende Sonderstellung einnehmen, so ungleich allen anderen Molekülen. Lehrbücher geben keine Antwort darauf. Und wenn man trotz allen Fleißes nicht imstande ist, eine wahrscheinliche Erklärung zu finden, wird das nicht die Annahme zur Folge haben, daß in der, man könnte sagen klassischen Theorie der Säuren

<sup>1)</sup> Aus dem Dänischen übersetzt von Prof. Dr. Heinrich Böttger, Berlin.