

Über die korrosionshemmenden Calciumcarbonat-Schutzschichten in Wasserleitungsrohren.

Von Dr. GERHARD SCHIKORR,
Abteilung für anorganische Chemie des Staatl. Material-Prüfungsamtes, Berlin-Dahlem.
(Eingeg. 21. November 1930.)

Die Beständigkeit von eisernen Wasserleitungsrohren gegen den Rostangriff wird durch eine Calciumcarbonat-Schutzschicht sehr stark erhöht. Die Schutzschicht bildet sich von selbst bei der Einwirkung von Gebrauchswasser auf die Rohrwandungen, indem sich nach einer Störung des Calciumcarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes Calciumcarbonat an den Rohrwandungen absetzt. Die Schutzschicht ist direkt als weiße Haut sichtbar. Sie bildet sich jedoch nur, wenn das Wasser folgende Bedingungen erfüllt¹⁾:

1. Das Wasser muß genügende Mengen Calciumcarbonat gelöst enthalten.
2. In dem Wasser muß eine genügende Menge Sauerstoff vorhanden sein.
3. Das Wasser darf keinen zu großen Überschuß an Kohlensäure enthalten.

Während die Bedingungen 1. und 3. ohne weiteres verständlich sind, ist die Bedingung 2. zunächst unerklärlich.

Tillmans, Hirsch und Schilling gaben die folgende Theorie über die Bedeutung des Sauerstoffs für die Ausbildung der Kalkschutzschichten in eisernen Wasserleitungsrohren:

Durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf Eisen entsteht Eisen(III)hydroxyd. Dieses adsorbiert Kohlensäure und ruft dadurch eine Störung des Calciumcarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes hervor. Infolgedessen scheidet sich festes Calciumcarbonat in Form einer feinen Haut auf dem Eisen aus.

Experimentell zeigten Tillmans, Hirsch und Schilling, daß Eisen(III)hydroxydemulsionen tatsächlich die Fähigkeit haben, Kohlensäure zu adsorbieren²⁾.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich jedoch, daß die Theorie von Tillmans, Hirsch und Schilling zur Erklärung der Schutzhautbildung nicht ausreicht. Denn das metallische Eisen wird ja nicht direkt durch den Sauerstoff in Eisen(III)hydroxyd übergeführt, sondern es löst sich zunächst zweifellos zu Eisen(II)-bicarbonat³⁾ auf, und erst aus diesem bildet der Sauerstoff Eisen(III)hydroxyd. Es fragt sich nun: In welcher Form ist mehr Kohlensäure gebunden, als Bicarbonat an das zweiwertige Eisen oder adsorbiert an das Eisen(III)-hydroxyd?

¹⁾ Vgl. dazu Diskussion nach dem Vortrag von O. Bauer, Gas- u. Wasserfach 68, 715 [1925]; Klut, Korrosion u. Metallschutz 3, 102 [1927]; Thiesing u. Haase, Gas- u. Wasserfach 71, 1961 [1928], und besonders Tillmans, Ztschr. angew. Chem. 40, 1536 [1927]; Tillmans, Hirsch u. Schilling, Kolloid-Ztschr. 47, 98 [1929], und Gas- u. Wasserfach 72, 78 [1929].

²⁾ Vgl. hierzu auch Gatterer, Ztschr. analyt. Chem. 76, 52 [1928].

³⁾ Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier bemerkt, daß die Annahme der Bildung von Eisen(II)bicarbonat keineswegs im Gegensatz zu der „elektrochemischen Rosttheorie“ steht. Diese sagt nur aus, daß Kohlensäure zum Rosten nicht notwendig ist. Ist aber Kohlensäure in erheblichen Mengen zugegen, wie das ja bei Calciumbicarbonatlösungen der Fall ist, so bildet sich primär Eisen(II)bicarbonat statt des Eisen(II)hydroxyds, das in neutraler Lösung entsteht.

Durch Eisen(II)bicarbonatbildung werden 2 Mol Kohlensäure pro Mol Eisen direkt gebunden. Wie Tillmans, Hirsch und Schilling fanden, adsorbieren 10 Millimol Eisen(III)hydroxyd je nach den Bedingungen 7 bis 46 mg Kohlensäure. Das sind pro Mol Eisen höchstens 0,010 Mol Kohlensäure, also sehr viel weniger, als vorher gebunden waren. Durch die Gegenwart von Sauerstoff in calciumbicarbonathaltigen Wässern müßte also gerade Kohlensäure wieder frei werden, d. h. durch die Gegenwart von Sauerstoff müßte die Schutzschichtbildung gehemmt werden.

Es soll hiermit nicht gesagt sein, daß das entstehende Eisen(III)hydroxyd an der Schutzschicht vollständig unbeteiligt ist. Das Eisen(III)hydroxyd mag zur Aufhebung von Übersättigungserscheinungen beitragen. Der wesentliche Umstand für die Schutzschichtbildung ist aber wohl elektrochemischer Natur, wie im folgenden ausgeführt werden soll.

In rasch fließendem Leitungswasser rostet Eisen gar nicht⁴⁾. Wird ein Eisenplättchen von langsam bewegtem und von rasch bewegtem Leitungswasser gleichzeitig bespült, so rostet es nur in dem langsam bewegten Wasser, hier aber besonders heftig. Es handelt sich dabei ganz offensichtlich um die Erscheinungen, die bei verschiedener Belüftung des Eisens auftreten können, und die besonders von Evans⁵⁾ eingehend untersucht wurden. Evans' „Schlüsselversuch“ sei beschrieben:

Man füllt ein Gefäß, das durch eine durchlässige Wand in zwei Teile geteilt ist, mit Elektrolytlösung genügender Leitfähigkeit und hängt in jede Hälfte ein Eisenplättchen, die man durch Drähte leitend über ein Milliamperemeter verbindet. Läßt man nun durch die eine Hälfte des Gefäßes Luft perlen, so zeigt das Ampereometer einen Strom an. Dabei wird das belüftete Eisenplättchen Kathode. Das unbelüftete Eisenplättchen ist Anode, und an ihm gehen dem elektrischen Strom entsprechende Eisenmengen in Lösung. Entgegen der Erwartung rostet also gerade das nicht belüftete Eisenplättchen stärker als das belüftete Eisenplättchen. Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung liegt darin, daß an der Kathode neben der Reaktion $H^+ + \Theta = H$ besonders die sauerstoffverbrauchende Reaktion $4 H + O_2 = 2 H_2O$ vonstatten geht, während an dem nicht belüfteten Plättchen die Reaktion $Fe = Fe^{''} + 2 \Theta$ stattfindet. Der Ausgleich der Elektrizität findet durch die metallische Verbindung der Plättchen statt und bildet den im Amperemeter angezeigten Strom.

Zugleich aber wandern in der Lösung die Ionen. Handelt es sich etwa um eine Lösung von Natriumchlorid, so wandern die Chlorionen an die Anode und bilden hier mit den in Lösung gehenden Eisen(II)ionen Eisen(II)-chlorid, während die Natriumionen an die Kathode wandern, wodurch hier Natriumhydroxyd entsteht. Die Entstehung dieser Reaktionsprodukte an Anode und Kathode läßt sich mit Ferricyankalium und Phenolphthalein leicht nachweisen⁶⁾.

⁴⁾ Heyn u. Bauer, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt 29, 93 [1910]; Friend, Carnegie Scholarship Memoirs 11, 129 [1922].

⁵⁾ U. R. Evans, „The Corrosion of Metals“, London 1926; vgl. hier besonders Journ. Soc. chem. Ind. 47, 55 T [1928].

⁶⁾ Vgl. Cushman, Proceed. Amer. Soc. testing Materials 7, 211 [1907]; Referat Chem.-Ztg. 31, 794 [1907].

Die obengenannten Erscheinungen beim Rosten von Eisen in fließendem Wasser lassen sich nach dem soeben Gesagten leicht erklären. Betrachtet man vom Standpunkt der Evanschen Versuche die Vorgänge in eisernen Wasserleitungen, so kommt man zu folgenden Überlegungen:

Fließt in einem eisernen Rohre Wasser, so wird an den Stellen der Rohrwand mit hoher Fließgeschwindigkeit verhältnismäßig große Sauerstoffkonzentration herrschen und diese Stellen kathodisch machen. Anodisch werden die Stellen, an denen die Sauerstoffkonzentration geringer ist (etwa „blinde“ Rohrstränge oder Stellen, die aus irgendwelchen Gründen bereits vorher mit Rost bedeckt waren). An den anodischen Stellen geht Eisen in Lösung, an den kathodischen wird Wasserstoff oxydiert.

Der Elektrolyt der Lösung ist Calciumbicarbonat. HCO_3^- -Ionen wandern zur Anode und bilden hier Eisen(II)bicarbonat, Calciumionen wandern zur Kathode und stören hier, indem sie die verbrauchten Wasserstoffionen ersetzen, das Calciumbicarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht. Es scheidet sich dann festes Calciumcarbonat direkt an der eisernen Rohrwand ab, weil Eisen die Fähigkeit hat, die Übersättigung von Calciumbicarbonatlösungen aufzuheben⁷⁾. Durch diesen Vorgang wird die kathodische Fläche von der weiteren Reaktion allmählich abgesperrt, und infolgedessen kann auch an den anodischen Stellen die Rostbildung bald nur so langsam fortschreiten, wie Sauerstoff durch den schon gebildeten Rost zu dem Eisen diffundiert.

Um zu zeigen, daß in der Tat nicht die Adsorption von Kohlensäure durch Eisen(III)hydroxyd, sondern die kathodische Reaktion die Bildung der Schutzhaut hervorruft, wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen ein alter Kunstgriff der Korrosionsforschung angewandt wurde. Es wurde statt des Eisens eine Kathode aus edlerem Metall, und zwar aus Platin, gewählt⁸⁾.

In ein Becherglas von 250 cm³ Inhalt, in dem sich eine mit Kohlensäure und Calciumcarbonat gesättigte Lösung befand, wurden ein eisernes Plättchen und eine Platinelektrode gehängt. Die Platinelektrode bestand aus einem zylindrisch gebogenen rauhen Platinblech, das mehrere Löcher von etwa 3 mm Durchmesser hatte. Eisenplättchen und Platinelektrode wurden über ein Amperemeter leitend verbunden, und durch das Innere der

⁷⁾ Orlow, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 87 [1930].

⁸⁾ Vgl. dazu Mugdan, Ztschr. Elektrochem. 9, 449 [1903]; Walker, Cederholm u. Bent, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 1259 [1907]; Bauer u. Vogel, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt 36, 114 [1918]; Tödt, Ztschr. Elektrochem. 34, 853 [1928].

Platinelektrode wurde ein Sauerstoffstrom (etwa 1 l Sauerstoff/ Stunde) geleitet. Das Amperemeter zeigte einen Strom von 1,2 Milliampere an, der im Laufe von 6 Stunden auf 0,6 Milliampere sank. Nach dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen, die Platinelektrode herausgehoben, mit destilliertem Wasser abgespült und in etwa 1%ige Essigsäure getaucht. Hierbei trat eine deutliche Gasentwicklung auf. Als diese beendet war, wurde in der Lösung der Kalk titrimetrisch bestimmt. Es waren 8,2 mg CaO, entsprechend 14,7 mg CaCO_3 am Pt-Blech.

Berechnet man nach dem Faradayschen Gesetz die dem geflossenen Strom entsprechende Calciummenge, so ergibt sich für die Durchschnittstromstärke von 0,9 Milliampere

$$\frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3600 \cdot 50}{96500} \text{ mg } \text{CaCO}_3 = 10,0 \text{ mg } \text{CaCO}_3.$$

Eine Wiederholung des Versuchs ergab einen Niederschlag mit 18,2 mg CaCO_3 auf dem Platin und eine Stromstärke, die im Laufe von 6 Stunden von 1,1 Milliampere auf 0,7 Milliampere abfiel. Hieraus berechnet sich ebenfalls ein Wert von 10,0 mg CaCO_3 . Der höhere Wert der gefundenen CaCO_3 -Menge gegenüber der aus der Stromstärke errechneten beruht wohl darauf, daß ja nicht nur diese Menge sich abscheidet, sondern noch eine weitere Menge, der die zur Beständigkeit notwendige überschüssige Kohlensäure entzogen wurde.

Zur Kontrolle, ob nicht etwa die Ausscheidung darauf zurückzuführen ist, daß infolge des Durchleitens von Sauerstoff zuviel Kohlensäure aus der Lösung ausgetrieben wird, wurden die Versuche noch zweimal wiederholt mit dem einzigen Unterschied, daß jetzt Platin und Eisen nicht metallisch leitend verbunden waren. Auch hierbei schlug sich eine kleine Menge Calciumcarbonat auf dem Platin nieder. Diese betrug jedoch nur 1,6 mg und 1,0 mg CaCO_3 .

Schließlich wurde noch statt der Platinelektrode mit rauher Oberfläche eine Netzelektrode aus glattem Platindräht verwendet. Auf ihr ließ sich weder ohne noch mit Verbindung mit der Eisenelektrode ein Calciumcarbonatniederschlag feststellen, obgleich der im Amperemeter gemessene Strom immer größer als 1 Milliampere war. Die Oberflächenbeschaffenheit ist also von großer Bedeutung für die Abscheidung von Calciumcarbonat auf der Kathodenfläche.

Zusammenfassung.

In eisernen Wasserleitungsröhren, die von geeignetem Wasser durchflossen werden, bildet sich eine vor Korrosion schützende Schicht von Calciumcarbonat. Zur Bildung dieser Schicht muß eine gewisse Menge Sauerstoff im Wasser gelöst sein. Diese Wirkung des Sauerstoffs wird, im Gegensatz zu Tillmans, Hirsch und Schilling und im Anschluß an Evans, auf elektrochemische Erscheinungen zurückgeführt.

Durch Versuche wird gezeigt: Bei geeigneter Anordnung kann man mit Hilfe von Sauerstoff auch auf Platin Calciumcarbonat aus Calciumbicarbonatlösungen niederschlagen.

[A. 157]

Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid.

Von Prof. Dr. JULIUS MEYER,

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Breslau.

(Eingeg. 10. Dezember 1930.)

Vor einigen Jahren hat H. Danneel¹⁾ ein Verfahren beschrieben, nach dem man in einfacher und bequemer Weise Sulfurylchlorid in kleineren Mengen herstellen kann, indem man Chlor und Schwefeldioxyd nicht wie bisher mit Hilfe von Campher, sondern mittels aktiver Kohle vereinigt. Dieses Verfahren hat sich zu präparativen Zwecken sehr gut bewährt, und wir haben es häufig von präparativ arbeitenden Studierenden der Chemie und der Naturwissenschaften zum Nachweis der großen katalytischen Kraft der aktiven Kohle durchführen lassen. Indessen sind wir seit einiger Zeit von der Danneelschen Anordnung abgekommen und

¹⁾ H. Danneel, Ztschr. angew. Chem. 39, 1553 [1926].

führen die Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxyd durch aktive Kohle in noch etwas einfacherer Form aus.

Als Katalysatorgefäß benutzen wir einen Kugelkühler mit sechs Kugeln, die von oben her nacheinander mit loser Glaswolle zur Hälfte angefüllt werden und eine Schicht von körniger aktiver Kohle tragen, so daß die Kugeln nicht ganz gefüllt sind. Als aktive Kohle haben wir verschiedene Produkte verwendet, die uns vom Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig zur Verfügung gestellt worden waren. Sehr wirksam erwies sich eine mit „A. K. T. IV.“ bezeichnete Probe. Man verbraucht auf diese Weise erheblich weniger aktive Kohle als in der Danneel-