

gegen die Angriffe des Luftsauerstoffs beim Gebrauch verstärken. Ferner hat man Stoffe entwickelt, wie z. B. das „Oppanol“ der I. G. Farbenindustrie und das „Paratone“ der Standard Oil of New Jersey, die in einer Menge von 1–2% zugesetzt das Viscositäts-Temperatur-Verhalten der Schmieröle wesentlich zu verbessern vermögen. So ist es leicht möglich, den V. I.-Wert eines Öles durch Zusatz von 1½% Oppanol von 95 auf 120 zu erhöhen, gleichzeitig wird damit auch eine Erhöhung der Viskosität erzielt. Das hat noch den Vorteil, daß man für die Herstellung von Automotorenölen Grundöle mit niedrigerer Viskosität verwenden kann, als sonst zur Herstellung von Autoölen derselben Viskosität verwendet werden, oder man kann den Oppanol- bzw. Paratonezusatz an Stelle von natürlichem „bright-stock“-Zusatz benutzen.

Zur Verbesserung der Schmierwirkung, besonders im Gebiet der Grenzschmierung, hat man den Kohlenwasserstoffölen Fettsäuren, fette Öle, sowie deren Voltolisierungsprodukte, ferner kolloidalen Graphit zugesetzt. Ebenso hat

man durch besondere Zusatzstoffe sog. Einfahröle hergestellt. Und endlich hat man durch Zugabe von bestimmten Schwefel bzw. Chlor enthaltenden Verbindungen die Schmierfähigkeit der Öle bei hohen Drucken erheblich verbessern können, so daß auch die Schmierung der modernen Hypoidgetriebe sichergestellt werden konnte. Bei der Beurteilung und Auswahl derartiger Zusatzstoffe ist darauf zu achten, daß im Falle einer gleichzeitigen Anwendung von mehreren dieser Stoffe keine gegenseitig schädigend wirkende Beeinflussung eintritt.

Damit sind wir am Ende unserer Wanderung durch das Schmierölgebiet. Wir haben gesehen, daß durch die Einführung der katalytischen Hydrierverfahren die Rohstoffbasis für die Gewinnung hochwertiger Schmieröle erheblich erweitert werden konnte, und zwar sowohl auf der Erdöl- als auch auf der Kohlebasis. Ferner konnte gezeigt werden, daß mittels synthetischer Methoden Produkte erhalten werden konnten, die in ihren Eigenschaften den Naturprodukten überlegen sind. [A. 69.]

## Über die Hemmung der Säurekorrosion der Metalle durch organische Stoffe\*)

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. WILLIBALD MACHU

Reichspatentamt, Zweigstelle Österreich, Wien

Eingeg. 27. Mai 1938

Bei der Herstellung von Eisengegenständen überzieht sich das Eisen bei der hohen Verarbeitungstemperatur mit einer Oxydschicht, die für die Weiterverarbeitung ungemein störend ist und deshalb auf mechanischem, chemischem oder elektrolytischem Wege entfernt werden muß. Die wichtigste dieser drei verschiedenen Behandlungsarten ist die schon seit sehr langer Zeit geübte Beizung mit Salz- oder insbes. Schwefelsäure. Die Bedeutung der Säurebehandlung für die eisenverarbeitende Industrie kann vielleicht daraus am besten ersehen werden, daß in Großdeutschland jährlich Eisengegenstände im Gewicht von fast 7 Millionen Tonnen gebeizt werden müssen, wofür über 100 000 Tonnen Schwefelsäure benötigt werden.

Bei dieser Säurebehandlung tritt nun eine ganze Reihe von gesundheitlichen, wirtschaftlichen und technologischen Nachteilen auf, wie Zerstäubung der Beizsäure im Beizraum, Beizsprödigkeit und unnötige Säure- und Metallverluste, die man durch Zusatz bestimmter anorganischer oder organischer Stoffe zur Beizsäure zu beseitigen oder zu vermindern sucht. Da die Verhinderung des Säureangriffes auf das Metall auch mit einer erheblichen Ersparnis von Säure und Metall verbunden ist, hat man die betreffenden organischen Stoffe „Sparbeizen“ oder „Inhibitoren“ genannt.

Die Sparbeizen haben die an sich sehr merkwürdige Eigenschaft, die Auflösung des Zunders, Rostes oder Kesselsteins durch die Säure, die sonst in der Säure schwerer löslich sind als das metallische Eisen, fast gar nicht zu verringern, während der Angriff auf das Metall, selbst bei Siedehitze der Säure, durch einen Zusatz von nur einigen 1/100% zu 98–99% unterdrückt werden kann.

Die einfachste Annahme zur Erklärung der Sparbeizwirkung, die ja auch tatsächlich gemacht wurde, ist die, daß sich auf der Eisenoberfläche eine praktisch porenfreie Schutzschicht des organischen Stoffes ausbildet, welche rein mechanisch nach Art eines Paraffin- oder Lackanstriches das Metall vor der Berührung mit der Säure schützt. Diese Theorie läßt sich sehr einfach durch Bestimmung der freien Porenfläche der Schutzschicht überprüfen. Die Vertreter dieser „Sperrschichttheorie“ konnten diesen Nachweis aber nicht erbringen, da ihnen keine geeignete Methode zur Untersuchung einer Deckschicht in situ zur Verfügung stand. Erst durch Bestimmung der freien Porenfläche ( $F_0 - F$ ) auf Grund des Müllerschen Passivierungsgesetzes  $t_p = B \left( \frac{i_0}{F_0 - F} \right)^{-n}$  konnte ich zeigen, daß die Sperrschichttheorie unzutreffend ist.

Ermittelt man nämlich an Eisenanoden die Passivierungszeit  $t_p$  sowie die Anfangsstromstärke  $i_0$  und berechnet nach Bestimmung der Konstanten  $B$  und  $n$  den Wert von  $(F_0 - F)$ , so zeigt sich, daß bei Gegenwart von Sparbeizstoffen die ursprünglich schichtfreie Metalloberfläche mit einer Deckschicht versehen ist, die etwa 60% Poren aufweist. Dieses überraschende Ergebnis wurde mit den folgenden, grundlegend verschiedenen organischen Stoffen bzw. Sparbeizen erhalten: ACP Rodine 107, Rodine 111, Rodine F, Ferrocleanol, Aussiger Sparbeize, Dibenzylsulfoxyd, Dibenzylsulfid, Diorthotolylthioharnstoff, Gelatine, Chinolin, Stärke, Gummi arabicum und Türkischrotöl. Nach allen unseren Erfahrungen an anderen Metallen, wie Blei, Nickel, Aluminium, Chrom usw., kann aber eine auf dem Metall befindliche Deckschicht auf Grund ihrer geringen Porenfläche nur dann sperrend und damit korrosionsschützend wirken, wenn  $(F_0 - F)$  auf einen Wert von etwa  $10^{-4} \text{ cm}^2$ , bezogen auf  $1 \text{ cm}^2$  Gesamtoberfläche, abgesunken ist. Eine Schicht mit 60% Poren aber wirkt nicht auf Grund der Porosität ähnlich wie eine Lackschicht schützend. Die Sperrschichttheorie der Sparbeizwirkung ist daher experimentell als unzutreffend nachgewiesen worden.

Auch eine Erklärung der Hemmungswirkung durch Annahme einer Abscheidung oder Adsorption der in Säuren meist positiv geladenen Sparbeizteilchen nur an den Lokalkathoden, wodurch dort die Überspannung für die Wasserstoffabscheidung beträchtlich erhöht werden sollte („Überspannungstheorie“), ist meiner Meinung nach aus folgenden Gründen unrichtig:

1. Gerade weil die meisten Sparbeizteilchen in Säuren elektrisch positiv geladen sind, muß auch diese Theorie unzutreffend sein, weil die Teilchen ja dann während des ganzen eigentlichen Beizprozesses, d. h. solange noch Zunder vorhanden ist, nur am Zunder abgeschieden werden könnten. Denn im Lokalelement: Eisen-Zunder stellt der sauerstoffreichere Zunder die Lokalkathode dar. Im schärfsten Gegensatz zu den tatsächlich bei jedem Beizvorgang bei Gegenwart von Sparbeizstoffen beobachteten Erscheinungen müßte sich daher der Schutz der organischen Stoffe nur auf eine Verhinderung der Auflösung des Zunders erstrecken.

2. Gelatine, die in 1%iger Lösung ein gut wirksames Hemmungsmittel ist, besitzt bei einem pH-Wert von 4,7 einen isoelektrischen Punkt. In Säuren, also bei kleinerem pH, sind die Gelatineteilchen positiv geladen, sie müßten daher bloß an den Lokalkathoden wirksam sein. Da in Säuren ein stärkerer Angriff und damit auch eine größere Lokalstromdichte herrscht als in alkalischer Lösung, müßte in saurer Lösung mehr Gelatine abgeschieden oder adsorbiert werden. Wie nun durch unmittelbare Bestimmung der von Eisenpulver in saurer und alkalischer Lösung adsorbierten Gelatinemengen festgestellt werden konnte, waren diese in beiden Lösungen ganz genau gleich groß. Die Adsorptionsversuche wurden durch Schütteln von Eisenpulver mit den betreffenden verschieden konzentrierten Gelatinelösungen und darauf folgende Bestimmung der Viskosität der Lösung durchgeführt. Die Viskosität verdünnter

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe Anorganische Chemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938.

wässriger Gelatinelösungen steigt vollkommen linear mit der Konzentration an, so daß auf diese Weise die adsorbierten Gelatinemengen ermittelt werden können. Eine bevorzugte Abscheidung von nur positiv geladenen Teilchen und auch nur an den Kathoden der Lokalelemente tritt somit nicht auf, wie dies aber nach der Überspannungstheorie der Fall sein müßte.

3. Eine ganze Reihe von vorzüglich wirkenden organischen Hemmungsmitteln, wie z. B. Dibenzylsulfoxyd, Dibenzylsulfid, sulfurierter Steinkohlenteer, wie die Aussiger Beize, weiterhin Formaldehyd, Türkischrotöl u. a., bilden keine großen Kationen, sondern im Gegenteil große Anionen. Diese Anionen können aber an den Lokalkathoden überhaupt nicht abgeschieden werden. Diese Stoffe werden somit auf die Wasserstoffabscheidung gar keinen Einfluß haben und sollten daher nach der Überspannungstheorie überhaupt unwirksam sein.

4. Die geringe, nur einige  $\frac{1}{100}$  V betragende Potentialveränderung, die durch die Anwesenheit der organischen Stoffe bewirkt wird, tritt in manchen Fällen an der Anode bedeutend stärker auf als an der Kathode, wie dies Jenckel u. Bräucker beim Aluminium in HCl bei Gegenwart von  $\beta$ -Naphthochinolin feststellten. Während das Potential der Anode sich um einige  $\frac{1}{100}$  V änderte, betrug die Verschiebung des Kathodenpotentials nur 0,0058 V. Meiner Meinung nach ist die stets nur geringe Potentialänderung, selbst wenn sie an der Kathode größer als an der Anode sein sollte, im Sinne der Untersuchungen von W. J. Müller u. Löw keine Überspannungerscheinung, sondern eine Deckschichtenpolarisation, die durch das Vorhandensein der adsorbierten Schutzschicht bewirkt wird.

5. Wenn die Schutzschicht des organischen Hemmungsmittels sich nur auf den kathodischen Bezirken der Metalloberfläche befinden soll, die bedeutend kleiner sind als die dem Säureangriff ungeschützt ausgesetzten Anodenflächen, dann dürfte das Vorhandensein der Schicht den Ohmschen Widerstand in der Grenzschicht Metall-Lösung nur unwesentlich erhöhen. Dies ist aber, wie experimentell festgestellt wurde, sogar in sehr hohem Maße der Fall, da der Widerstand der Schicht des organischen Hemmungsmittels 50–100mal so groß ist wie derjenige einer passivierenden Ferrosulfatbedeckung. Die Schutzschicht bedeckt daher das Metall nicht nur an den Kathoden, sondern auf der ganzen Metalloberfläche. Dieses Ergebnis war auch schon auf Grund der Adsorptionsversuche mit Gelatine in saurer und alkalischer Lösung (s. Punkt 2) zu erwarten, da ja keine Bevorzugung der Kathoden oder Anoden festgestellt worden war.

Es halten somit weder die Sperrschicht- noch auch die Überspannungstheorie einer näheren Überprüfung stand. Da dies auch für die anderen, aber weniger verbreiteten Sparbeiztheorien gilt, müssen für die Hemmungswirkung der organischen Stoffe auf die Säurekorrosion andere Ursachen verantwortlich gemacht werden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ließ sich die früher immer nur angenommene Adsorption des Sparbeizteilchens an der Metalloberfläche erstmalig auch durch Adsorptionsversuche mit Eisenoxypulver experimentell beweisen. Dabei zeigte es sich, daß vom Eisenoxyd bedeutend weniger Sparbeizstoff adsorbiert wird (Kurve B) als vom metallischen Eisen (Kurve A). Dies geht eindeutig aus der Auftragung der von 1g Adsorbens adsorbierten Milligramm Gelatine mit der Gleichgewichtskonzentration im doppelt logarithmischen Koordinatensystem hervor (Abb. 1). Beide Geraden erfüllen streng die für einen Adsorptionsvorgang charakteristische Freundlich'sche Gleichung  $a = ac^{1/n}$ . An der Zunderschicht entsteht daher nur eine äußerst mangelhafte und dadurch den Säureangriff nur sehr schlecht hemmende Adsorptionsschicht, weshalb der Zunder mit fast unverminderter Reaktionsgeschwindigkeit aufgelöst werden kann. Am metallischen Eisen werden hingegen erheblich größere Mengen der organischen Stoffe adsorbiert, so daß sich eine sehr gut wirksame Schutzschicht auszubilden vermag. Wie jedoch besonders hervorgehoben sei, ist auch diese Adsorptionsschicht keine praktisch porenfreie Sperrschicht, da sie ja immer noch rund 60% Poren besitzt.

Es ergibt sich somit der scheinbare Widerspruch, daß der verminderte Angriff auf das metallische Eisen auf die Ausbildung einer Adsorptionsschicht zurückgeführt werden muß, während nach allen unseren Erfahrungen

über Schutzschichten eine Bedeckung mit mehr als der Hälfte an Poren auf Grund der freien Porenfläche allein praktisch keinen Korrosionsschutz bietet.

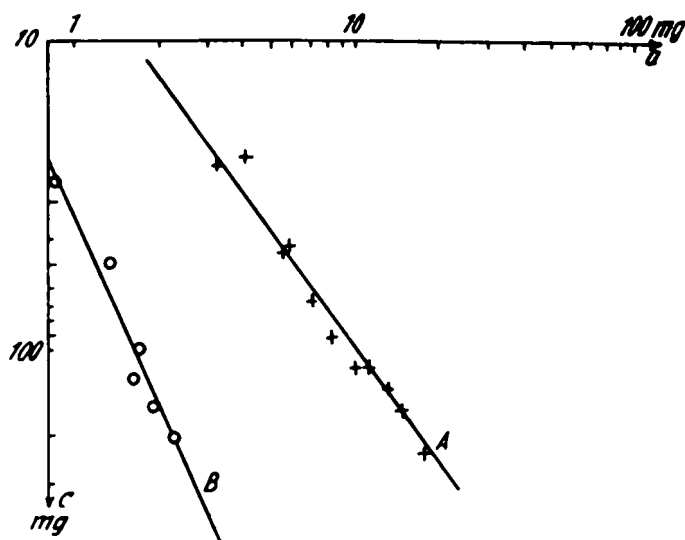


Abb. 1. Adsorption von Gelatine an Eisenpulver (Kurve A) und Eisenoxypulver (Kurve B). a = von 1 g adsorbierte Milligramm Gelatine, c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung.

Dieser Widerspruch ließ sich durch Ermittlung des Deckschichtwiderstandes restlos beseitigen. Der elektrische Widerstand einer Schicht auf einem Metall in situ läßt sich nämlich aus der geometrischen Steigung des geraden Astes der Stromspannungskurven im aktiven und passiven Zustand durch Differenzbildung berechnen. Ermittelt man auf diese Weise den Widerstand der passivierenden Schicht am Eisen in Schwefelsäure, die aus  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  besteht, so ergibt sich ein Wert von 0,06  $\Omega$ . Setzt man aber der Schwefelsäure steigende Mengen von organischen Stoffen mit Sparbeizcharakter zu, so ist eine beträchtliche Vergrößerung des Widerstandswertes festzustellen, die nur auf den größeren Widerstand der Adsorptionsschicht zurückgeführt werden kann. So steigt z. B. in  $n\text{-H}_2\text{SO}_4$  durch einen Zusatz von 1,25% Gelatine der Widerstand von 0,06  $\Omega$  auf 7,79  $\Omega$ , also auf das etwa 130fache an. Die gleiche starke Erhöhung des Schichtwiderstandes auf das 50–100fache konnte bei allen untersuchten und bereits aufgezählten organischen Stoffen und Sparbeizen beobachtet werden.

Die Auswahl dieser Stoffe wurde so getroffen, daß sowohl schon in geringerer Konzentration (0,03–0,05%) sehr gut schützend wirksame Stoffe, wie die verschiedenen Rodinesorten, die Aussiger Beize, Ferrocleanol, Dibenzylsulfoxyd, Dibenzylsulfid und Diorthotolylthioharnstoff, als auch solche Stoffe untersucht wurden, welche erst in bedeutend höherer Konzentration (1–3%) wirksam sind. Zu dieser Gruppe gehören Gelatine, Chinolin, Türkischrotöl, Stärke und Gummi arabicum.

Ferner war bei der Auswahl der organischen Stoffe auch darauf geachtet worden, chemisch möglichst verschiedenartige Körper zu verwenden, da man ja auch schon verschiedentlich die Schutzwirkung der Sparbeizen auf chemische Eigenschaften oder die Anwesenheit bestimmter Radikale oder Atome, wie Stickstoff oder Schwefel, zurückzuführen versucht hatte. Tatsächlich gehörten die nun untersuchten Stoffe sehr verschiedenen Klassen organischer Verbindungen an, wie den Sulfiden, Sulfoxiden, Thioharnstoffen, Mineralölen, Stickstoffringen, Eiweißstoffen, Kohlenhydraten und Fettsäuren, welche letztere vollkommen frei von N und S waren.

Da sich alle untersuchten Stoffe vollkommen gleichartig verhielten, mögen hier nur beispielsweise die Ergebnisse mit Ferrocleanol (Abb. 2) und Türkischrotöl (Abb. 3) etwas ausführlicher besprochen werden. Die Werte für  $(F_0 - F)$  werden, wie aus den gestrichelten Kurven (Dreiecke) zu sehen ist, nur unwesentlich auf den Betrag von 0,75 bei 0,08% Ferrocleanol bzw. auf 0,60 bei 1,2% Türkischrotöl herabgesetzt. Hingegen ist das Maximum der Hemmungswirkung schon bei 0,05% Ferrocleanol und 1,2% Türkischrotöl erreicht (ausgezogene Kurve, Kreise). Fast gleichlaufend mit

der Hemmungswirkung steigt aber der elektrische Widerstand der Schutzschicht in situ an, wie aus dem Verlauf der Kurve  $W_s$  (Punkte, Kreuze) klar hervorgeht.

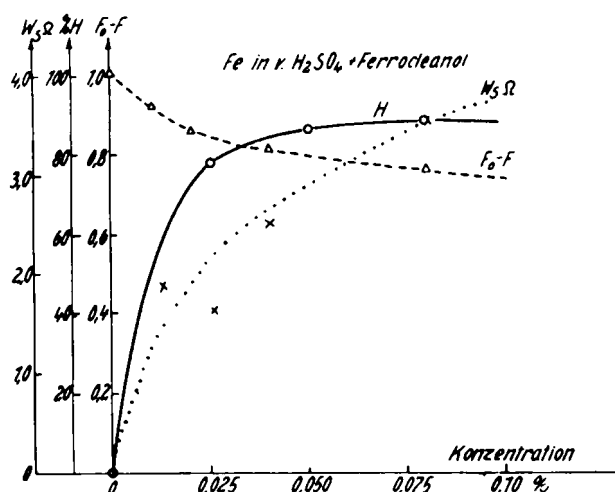


Abb. 2.

$H$  = % Hemmungswirkung in 32%iger  $H_2SO_4$ .  
 $W_s$  = Schichtwiderstand in  $\Omega$ ,  
 $F_0 - F$  = freie Porenfläche in  $n-H_2SO_4$ .

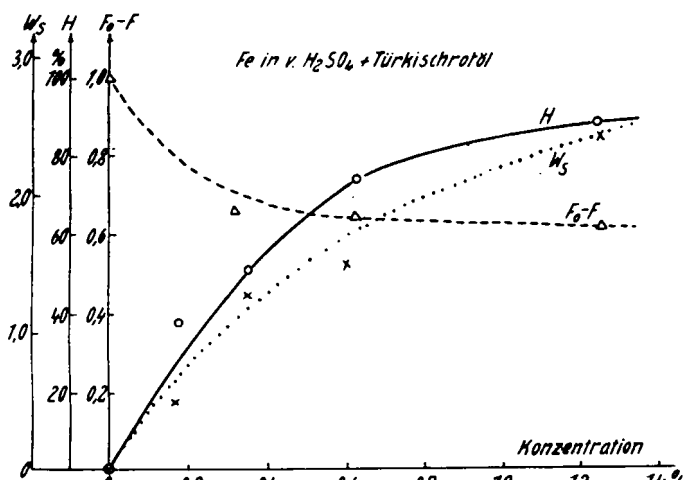
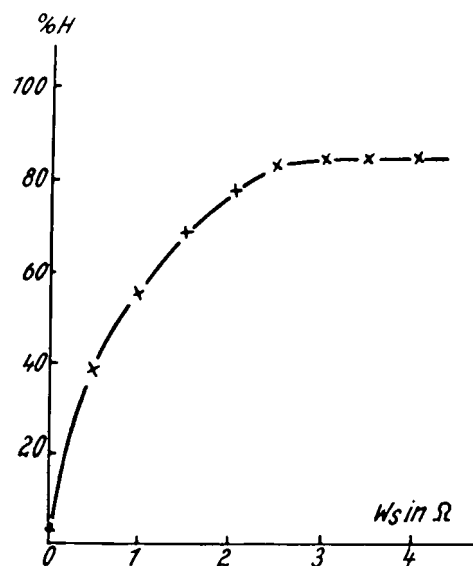


Abb. 3.

$H$  = % Hemmungswirkung in 32%iger  $H_2SO_4$ .  
 $W_s$  = Schichtwiderstand in  $\Omega$ ,  
 $F_0 - F$  = freie Porenfläche in  $n-H_2SO_4$ .

Es besteht somit ein inniger Zusammenhang zwischen der Hemmungswirkung und dem Widerstand der Schutzschicht. In Abb. 4 ist für alle untersuchten Stoffe für jeden Widerstandswert der Mittelwert der dazugehörigen Hemmungswirkung eingetragen. Mit steigendem Schichtwiderstand wächst vollkommen gleichlaufend auch die Schutzwirkung. Nach dem Erreichen einer Grenze von  $3 \Omega$  steigt die Hemmungswirkung nicht mehr weiter an. Dies bedeutet, daß an der Metalloberfläche ein stabiler Zustand, wahrscheinlich die Sättigungskonzentration des Inhibitors, erreicht wurde. Ein Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und der Hemmungswirkung besteht offensichtlich nicht, da derart verschiedene Substanzen, wie z. B. Dibenzylsulfoxyd und Türkischrotöl, die gleiche Hemmungswirkung ergeben können. Auch die absolute Konzentration des Hemmungsmittels ist ganz ohne jede Bedeutung, da schon in Mengen von nur 0,05% sehr gut schützende Stoffe, wie z. B. die Rodinesorten, Ferrocleanol, Dibenzylsulfoxyd usw., einen hohen Widerstand und gute Hemmungswirkung aufweisen. Von Chinolin braucht man zwar für die gleiche Hemmungswirkung

etwa 3%, der Widerstand erreicht aber ebenfalls erst bei derselben hohen Konzentration einen Wert von etwa  $3 \Omega$ .


Abb. 4. Zusammenhang zwischen Hemmungswirkung ( $H$ ) und Schichtwiderstand ( $W_s$ ).

Die Erhöhung des Schichtwiderstandes mit steigender Konzentration des Hemmungsmittels ist darauf zurückzuführen, daß im Sinne der Beziehung von Gibbs über den Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Oberflächenspannung und Adsorption eines (capillaraktiven) Stoffes mit steigendem Gehalt auch immer größere Sparbeizmengen adsorbiert werden.

Bei Erreichung der Sättigungskonzentration ist dann auf der Metalloberfläche eine zusammenhängende Schicht des organischen Stoffes vorhanden, die aus eng aneinanderliegenden Molekülen oder bei Kolloiden aus einem Micellengerüst besteht. Die Schutzschicht besteht also nicht wie bei der Passivität des Eisens bewirkenden Bedeckung von Ferrosulfat aus miteinander verwachsenen Kristallen, sondern aus zahlreichen losen Einzelmolekülen, Molekülkomplexen oder Micellen, die sehr eng beieinanderliegen.

Am besten wird der Aufbau der Schutzschicht durch eine Nadelkissenstruktur wiedergegeben. Im Grundriß erscheinen die Molekülketten oder Micellen nur als sehr kleine Punkte, zwischen welchen sich die überaus zahlreichen Poren befinden. Der scheinbare Widerspruch zwischen der gefundenen sehr großen Porenfläche der Schicht von 60% und der gleichzeitigen guten Hemmungswirkung bei hohem elektrischen Widerstand der Schicht ist somit so zu erklären, daß die große Porenfläche durch die in Summe große Fläche zwischen den einzelnen Molekülen oder Micellen zustande kommt, während die Enge dieser Zwischenräume für den hohen Ohmschen Widerstand verantwortlich zu machen ist.

Je länger die Hauptvalenzkette der Moleküle oder Micellen sein wird, desto höher wird der Widerstand und auch die damit zusammenhängende Hemmungswirkung sein müssen. Tatsächlich sind ja mit steigender Molekülgröße und insbes. bei länger werdender Kettenlänge bessere Hemmungswirkungen zu beobachten. Auch konnte für die Hemmungswirkung die Traubesche Regel bestätigt werden, wonach mit wachsender Kettenlänge nicht nur die Oberflächenspannung einer Lösung sehr stark erniedrigt wird, sondern auch die Schutzwirkung in einer homologen Reihe mit wachsender Zahl der C-Atome ansteigt.

Der hohe Schichtwiderstand kommt somit durch die Enge der intermicellaren Capillarräume des Gelgerüsts oder der Flüssigkeitsfilme zwischen den Molekülketten zustande. Da es bekannt ist, daß in Gelen mit steigender Konzentration des Gels die Diffusions- und Wanderungsgeschwindigkeit sehr stark herabgesetzt wird, beruht auch die Schutzwirkung der adsorbierten organischen Stoffe auf einer Erschwerung der Diffusion der für die Metallauflösung erforderlichen Stoffe.

Man hat es somit bei der Hemmung der Säurekorrosion von Metallen durch organische Stoffe mit einer ganz neuen Art von Schutzschichten zu tun, die zwar nicht auf Grund einer geringen Porenfläche korrosionsvermindernd wirken, sondern bei hoher Porosität wegen der Enge der Einzelporen durch Erschwerung der Diffusion.

Diese Diffusionsgeschwindigkeitstheorie der Sparbeizwirkung konnte auch auf gänzlich verschiedenartigem Wege vollauf bestätigt werden. Da jeder Korrosionsvorgang eine Grenzflächenerscheinung darstellt, müssen für die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Vorgänge vor allem Diffusionserscheinungen maßgeblich sein. Es müßte daher der Temperaturkoeffizient der Säurekorrosion des Eisens ebenso wie derjenige des Diffusionskoeffizienten bei einer Temperaturerhöhung um 1° um etwa 2—3% oder bei einer solchen von 10° auf das 1,20—1,30fache ansteigen.

Bestimmt man nun den Temperaturkoeffizienten der Gewichtsabnahme des Eisens in 20%iger Schwefelsäure bei einer Versuchsdauer von 2 h, so erhält man die Werte für die Kurve A in Abb. 5. Die Gewichtsabnahmen sind auf g/m<sup>2</sup>/Tag umgerechnet. Aus diesen Werten ergeben sich Temperaturkoeffizienten von 1,60 pro 10° und rund 20% pro 1° Temperaturerhöhung. Diese Koeffizienten sind bedeutend höher, als für einen reinen Diffusionsvorgang zu erwarten wäre. Als Ursache dieser Anomalie konnte die starke Rührung durch den unmittelbar am Metall entwickelten Wasserstoff erkannt werden.

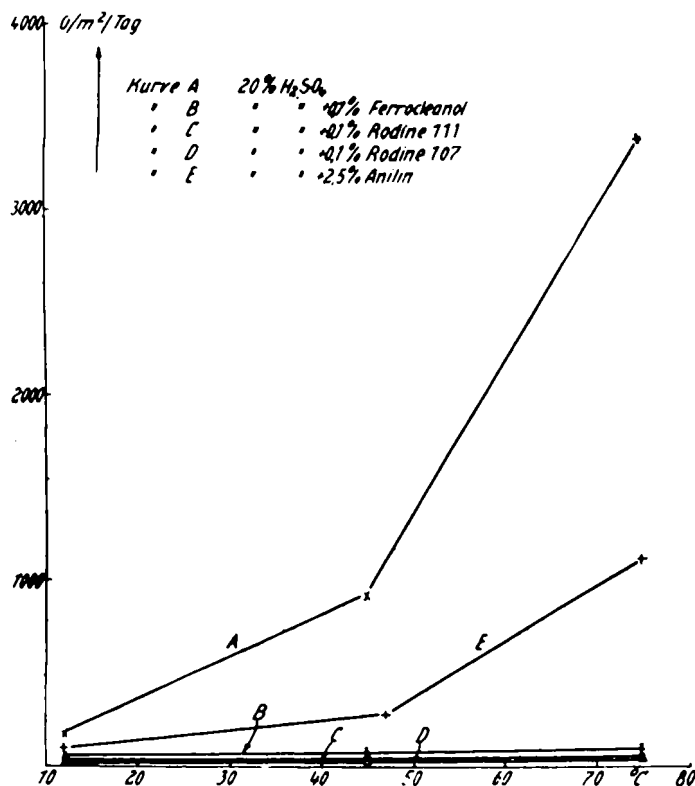


Abb. 5. Gewichtsverlust von Eisen in 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit und ohne einen Zusatz von organischen Stoffen bei 12°, 45° und 75° (Versuchsdauer 2 h).

Setzt man nun der Schwefelsäure verschiedene Sparbeizstoffe in einer solchen Menge zu, die für eine hohe Hemmungswirkung ausreicht (0,1%), so werden nicht nur die Gewichtsverluste des Eisens stark erniedrigt, sondern auch bedeutend geringere Temperaturkoeffizienten von etwa 1,1 bzw. 1—2% beobachtet. Dies geht sehr deutlich aus der kleineren Steigung der Kurven B, C und D mit je 0,1% ACP Rodine 107, Rodine 111 und Ferrocleanol hervor. (Abb. 5.) Die Temperaturkoeffizienten der Säurekorrosion sind sogar erheblich kleiner als jene des Diffusionskoeffizienten. Dies ist nur dadurch möglich, daß durch die adsorbierte Schutzschicht des organischen Stoffes die Diffusion in den Kanälen zwischen den Molekülketten oder in den intermicellaren Capillarräumen sehr stark erschwert wurde.

Schützt ein Stoff, wie z. B. Anilin, schlecht, so führt ein Zusatz von selbst 2,5% Anilin zur Säure zur Ausbildung einer nur wenig dicht gepackten Schicht mit breiteren Poren. Diese Schicht bildet dann den diffundierenden Stoffen nur ein bedeutend geringeres Hindernis. Es muß daher in einem solchen Falle nicht nur eine

geringere Hemmungswirkung, sondern auch ein größerer Temperaturkoeffizient der Säurekorrosion erhalten werden. Dies trifft tatsächlich zu, wie z. B. aus der Kurve E in Abb. 5 zu entnehmen ist. Der Temperaturkoeffizient beträgt pro 10° Temperaturerhöhung bereits 1,54 und für 1° etwa 15.

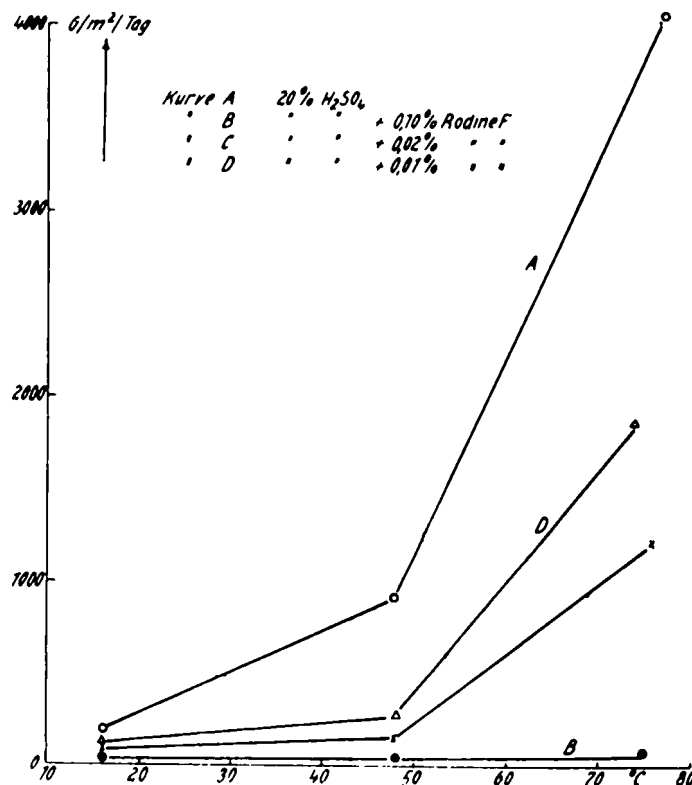


Abb. 6. Gewichtsverlust von Eisen in Abhängigkeit von der Konzentration des Hemmungsmittels (Versuchsdauer 2 h).

Die gleiche schlecht schützende Schicht muß aber entstehen, wenn bei einem an sich gut schützenden Stoff seine Konzentration in der Lösung so gering ist, daß keine Sättigungskonzentration und dichteste Packung in der Grenzschicht Metall—Lösung entstehen kann. Setzt man daher z. B. die Konzentration von Rodine F von 0,1% (Kurve D) auf 0,02 bzw. 0,01% herab (Abb. 6, Kurve A bzw. B), so werden nicht nur größere Metallverluste auftreten, sondern auch höhere Temperaturkoeffizienten beobachtet. Im vollen Einklang mit der Diffusionsgeschwindigkeitstheorie der Sparbeizwirkung steigt der Temperaturkoeffizient bei einem Gehalt von 0,02% von 1,10 auf 1,38 und bei 0,01% auf 1,68 an. Es nähern sich somit mit sinkender Konzentration des Hemmungsmittels die Temperaturkoeffizienten der Säurekorrosion wieder dem Werte der sparbeizfreien Säure.

Auch die nur geringe Löslichkeitsverminderung des Eisenoxys in Säuren, die ja durch das schlechtere Adsorptionsvermögen des Eisenoxys verursacht ist, kann durch Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit von Zunderpulver in Säure bei An- und Abwesenheit organischer Hemmungsmittel erklärt werden. Da das Eisenoxyd nur sehr geringe Mengen der organischen

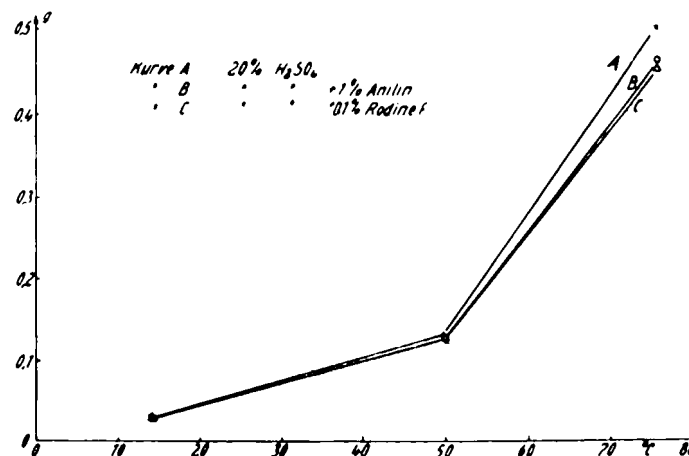


Abb. 7. Gewichtsverlust von 1 g Zunderpulver in 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit organischen Zusätzen nach 2 h bei verschiedenen Temperaturen.

Hemmungsmittel zu adsorbieren vermag, wird weder die Löslichkeit des Eisenoxides noch auch deren Temperaturkoeffizient durch die Gegenwart von Hemmungsmitteln beeinflusst werden können. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie eindeutig aus Abb. 7 hervorgeht. Dabei verhalten sich gut schützende Stoffe, wie Rodine I<sup>r</sup>, vollkommen gleichartig wie das nur schlecht schützende Anilin (Kurve B bzw. C).

### Zusammenfassung.

Die wirtschaftlich und technologisch so wichtige Metallbehandlung mit Säuren ist somit auch in wissenschaftlicher Hinsicht als geklärt anzusehen. Die Schutzwirkung der organischen Stoffe bei der Säurekorrosion der Metalle besteht in einer primären Ausbildung einer Deckschicht des Hemmungsmittels durch einen Adsorptionsvorgang. Diese Schutzschicht bedingt infolge der Enge der intermicellaren Capillarräume oder der Flüssigkeitsfilme zwischen den Molekülketten einen hohen elektrischen Widerstand in der Grenzschicht Metall—Lösung. Diese Schicht verursacht dann infolge der Enge der Poren, die zwar recht zahlreich sind, eine sehr starke Verminderung der Diffusions-

geschwindigkeit der für die Metallauflösung erforderlichen Ionen. Es kommt dann die Nachlieferung neuer Ionen zur Metalloberfläche und damit auch die Korrosion des Metalls in der Säure zum Stillstand.

Es sind daher weder chemische noch elektrochemische Erscheinungen für die Hemmungswirkung der organischen Stoffe bei der Säurekorrosion verantwortlich zu machen. Ausschlaggebend sind einzig und allein die größere spezifische Adsorptionsfähigkeit des metallischen Eisens gegenüber dem Eisenoxid sowie rein physikalische Erscheinungen, nämlich eine Erschwerung der Diffusion in der Grenzschicht Metall—Lösung. [A. 73.]

### Schrifttum.

W. Machu, Korros. u. Metallschutz 10, 277 [1934]; 18, 20 [1937]; 18, 1 [1937]; Trans. electrochem. Soc. LXXII, 333 [1937]; Kolloid-Z. 82, 240 [1938]; Korros. u. Metallschutz, im Druck. — E. Jenckel u. E. Bräucker, Z. anorg. allg. Chem. 221, 249 [1934]. — W. J. Müller u. E. Löw, Aluminium 18, H. 11 [1936]. — Rabald, „Bekämpfung der Korrosion durch Maßnahmen beim korrodierenden Mittel“, Chem. Fabrik 9, 310, 473 [1936].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Comité International de la Lumière.

#### Tagung des Exekutivkomitees

am 29. und 30. Juli 1938 in Davos-Platz.

#### Wissenschaftliche Vorträge:

F. Linke, Frankfurt a. M.: „Grundgedanken einer Lichtklimatologie.“

Es wurden die Faktoren besprochen, die für Intensität, Dauer und Spektralverteilung des Sonnen- und Himmelslichtes maßgebend sind. Der Einfluß der geographischen Breite auf die Gesamtstrahlung ist bekannt und berechenbar, auf die spektrale Verteilung dagegen nicht. Der Meereshöhe kommt eine wesentlich geringere Bedeutung zu, als man früher angenommen hat. Dagegen spielt die Horizontverengerung infolge gebirgigen Geländes, sofern sie über 10° hinausgeht, eine größere Rolle. Der Bewölkungsgrad, der sowohl von der geographischen Lage als auch vom Lokalklima abhängig ist, ändert nur die Lichtsumme, nicht dagegen die spektrale Verteilung. Der Trübungsgrad der Luft, der sowohl auf die Lichtsumme als auch auf die spektrale Verteilung einen Einfluß besitzt, hängt sehr von dem geographischen Breitengrad, Feuchtigkeitsgehalt der Luft und anderen Faktoren ab. Der Ozongehalt der Luft macht sich nur im ultravioletten Teil des Spektrums bemerkbar, wo er für die kurzwellige Grenze des Sonnenspektrums ausschlaggebend ist. In therapeutischer Hinsicht sind außer der Globalstrahlung (Sonnen- und Himmelsstrahlung) noch andere Faktoren wichtig. Der wichtigste ist die vor allem von Temperatur und Windverhältnissen abhängige Abkühlungsgröße, die genügend hoch sein muß. Hinsichtlich des Lichtes selbst kommt es nicht nur auf die Strahlungssumme, sondern auch auf ihren täglichen und jahreszeitlichen Rhythmus an, von dem die Lichtgewöhnung abhängig ist.

F. W. P. Götz, Arosa: „Sonnenaktivität und Strahlungsklima.“

Bei der Besprechung der möglichen Zusammenhänge zwischen Strahlung und Sonnenaktivität wurden vor allem die Fragen erörtert, ob 1. eine extraterrestrische Sonnenstrahlungsänderung bestehe und 2. ob ein Einfluß der Sonnenaktivität auf die irdische Atmosphäre vorhanden sei. Eine Beziehung zwischen Sonnenfleckenhäufigkeit und UV-Kontinuumstrahlung konnte nicht aufgedeckt werden. Die dagegen bei Sonneneruptionen gefundene Steigerung solcher UV-Strahlung beruht auf Anregung ganz kurzwelligen Lichtes in Linienemission. Eine vermehrte Sonnenaktivität beeinflusst den Ozongehalt der Atmosphäre und ist wahrscheinlich von einer vermehrten Zufuhr subtropischer Luftmassen begleitet und hat so auf diesem Umwege auch Einfluß auf das Strahlungsklima.

F. Linke, Frankfurt: „Über das Spektrum der Himmelsstrahlung.“

Bei reiner Atmosphäre besitzt die Himmelsstrahlung eine etwas kürzere mittlere (effektive) Wellenlänge als die Sonnenstrahlung. Bei trüber Atmosphäre ist, da die Strahlung von der Teilchengröße abhängt, entweder eine Betonung des roten oder aber auch des ultravioletten Anteiles der Himmelsstrahlung, je nach der Größe der streuenden Teilchen, vorhanden.

W. Mörikofer, Davos: „Strahlungsmeßmethoden für Mediziner und Biologen.“

Es wurden die besonders für Mediziner und Biologen in Frage kommenden Meßmethoden und Instrumente sowie ihre Anwendungsmöglichkeiten besprochen. Behandelt wurden u. a. Pyrheliometer, Pyranometer, Sternpyranometer nach Linke, Lucimeter, Sperrschichtzelle, Graukeilphotometer nach Dorno, I. G.-Dosimeter, Cadmiumzelle.

J. Saidman, Paris: „Einführung in die biologischen Probleme der Strahlungsklimatologie.“

Hierbei müssen die nur von der absorbierten Strahlung hervorgerufenen Wirkungen streng getrennt werden von denjenigen, die daneben noch auf Temperaturänderungen zurückzuführen sind. Zu den ersteren gehören u. a. Hautreaktionen, Histaminerzeugung usw. Die zweiten sind indirekte Effekte, über die man noch nichts Näheres weiß. Es wurden Wege aufgezeigt, wie man die Kenntnisse über diese indirekten Lichtwirkungen erweitern und vertiefen kann (z. B. Untersuchung der Hautempfindlichkeit in verschiedenen Jahreszeiten, Phosphor- und Calciumgehalt des Blutes, Häufigkeit und geographische bzw. jahreszeitliche Verteilung von heliophilen und heliophoben Krankheiten, besonders Rachitis und Tuberkulose).

M. Petitpierre, St. Moritz: „Heliotherapie.“

Es wurde besonders darauf hingewiesen, welche Bedeutung der Abkühlungsgröße in der praktischen Heliotherapie zukommt. Die verschiedenen Probleme, die bei der Dosierung der Sonnenstrahlung auftreten, wurden besprochen.

F. Oeri, Davos: „Über Sonnenbehandlung bei Lungentuberkulose.“

Auf Grund von 22jähriger Erfahrung kam Vortr. zu dem Schluß, daß Heliotherapie bei der Lungentuberkulose nicht sehr wirksam ist und die anderen Heilmethoden niemals ersetzen kann. Andererseits sind Gefahren bei einer richtig durchgeführten Sonnenkur nicht vorhanden.

H. Jausion, Paris: „Höhen-Photopathologie.“

Es wurden die besonderen, im Hochgebirge auftretenden pathologischen Erscheinungen und Zustände beschrieben, die mit Temperaturniedrigung, Luftveränderung, Strahlungszunahme, Abnahme von Mikroben und Staubteilchen usw. zusammenhängen.