

280. Chemische und thermodynamische Grundlagen der Korrosion der Metalle in wässriger Lösung.

II. Die Korrosion von Cadmium in Natriumchloridlösungen¹⁾

von W. Feitknecht und E. Wyler.

(10. X. 51.)

1. Allgemeines über den Einfluss der chemischen Natur der festen Korrosionsprodukte auf den Korrosionsverlauf.

Es ist heute allgemein anerkannt, dass der korrosive Angriff der Metalle in wässrigem Milieu auf Grund elektrochemischer Vorgänge verläuft. Als Folge der elektrischen Leitfähigkeit des Metalles und der dieses umgebenden Lösung erfolgt der Austritt der Metallionen aus dem Gitter und derjenige der Elektronen an örtlich getrennten Stellen, es kommt zur Ausbildung von Lokalelementen. Die Austrittsstellen der Metallionen sind die anodischen Angriffszentren, während die kathodischen Gebiete, wo die Elektronen austreten und sich meistens mit Sauerstoff und Wasser zu Hydroxylionen umsetzen oder u. U. Wasserstoffionen entladen, unangegriffen bleiben können. Die Ausdehnung der anodischen und der kathodischen Gebiete kann von Fall zu Fall sehr verschieden sein, von submikroskopischen Mikrolokalelementen können alle Dimensionen auftreten bis zu Makrolokalelementen von mehreren cm Ausdehnung.

Sind Mikrolokalelemente dicht über das Metall verteilt und wechseln ständig ihre Lage, so wird das Metallstück gleichmässig und im allgemeinen relativ langsam angegriffen. *Aebi* hat diese Art des Angriffs als Flächenkorrosion bezeichnet²⁾. Sind nicht oder nur wenig einzelne grössere Angriffszentren über die daneben unangegriffene kathodische Oberfläche verteilt, so liegt Punktcorrosion vor, die zu dem gefürchteten Lochfrass führen kann.

Für das Auftreten von Lokalelementen sind bis dahin vor allem Beimengung edlerer Metalle zum Grundmetall (*de la Rive*) und die differentielle Belüftung (*U. R. Evans*) verantwortlich gemacht worden.

Es scheint nun recht häufig der Fall eintreten zu können, dass sich auf Metallen in wässrigem Milieu lokal verschiedene Korrosionsprodukte bilden können und es dadurch zur Ausbildung von sehr wirksamen Lokalelementen kommt³⁾. Die Bildung verschiedener Korrosionsprodukte an örtlich getrennten Stellen als Ursache für die Entstehung von Makrolokalelementen scheint bis dahin noch wenig beachtet worden zu sein.

Vor einiger Zeit wurde am Beispiel der auch von andern Forschern viel untersuchten Korrosion von Zink in Natriumchlorid-

¹⁾ I. Vgl. *W. Feitknecht, Mét. et Corr.* **23**, 192 (1947).

²⁾ *F. Aebi, Diss. Bern 1946.*

³⁾ *F. Aebi, l. c.; W. Feitknecht, l. c.*

lösung gezeigt, dass die hierbei auftretenden Erscheinungen gedeutet werden können, wenn berücksichtigt wird, dass als feste Korrosionsprodukte auftreten können: Zinkoxyd, verschiedene Zinkhydroxyde und basische Zinkchloride¹⁾. Das Verhalten von Zink ist weitgehend bestimmt durch die chemischen und thermodynamischen Eigenschaften der festen Korrosionsprodukte.

Es schien uns von Interesse, parallel zu der Untersuchung der Hydroxychloride und des Hydroxyds des Cadmiums²⁾ die Korrosion des metallischen Cadmiums in Natriumchloridlösung zu verfolgen, um zu sehen, wie weit die dabei auftretenden Erscheinungen sich auf das Verhalten der Hydroxyverbindungen zurückführen lassen und wie weit das verschiedene Verhalten von Zink und Cadmium auf der Verschiedenheit der Hydroxyverbindungen beruhen³⁾.

2. Methodisches.

Für die Untersuchung der Cadmiumkorrosion wurde der gleiche Apparat benutzt, der seinerzeit für die Versuche mit Zink entwickelt worden war. Er besteht aus einem Glaszyylinder (1,25 l), in dessen Zentrum sich ein engerer Zylinder befindet, in dem oben Löcher angebracht sind. Die sorgfältig gereinigte, möglichst kohlensäurefreie Luft wird unten in diesem engen Zylinder eingeleitet. Durch einen in diesen angebrachten Spirallührer wird die sauerstoffgesättigte Lösung in Zirkulation gesetzt, so dass sie langsam über die im äussern Teil des Gefäßes an einem Glasrahmen aufgehängten Proben strömt. Das ganze Gefäß ist luftdicht abgeschlossen. Trotz grosser Vorsichtsmassnahmen gelang es nicht, die Kohlensäure vollständig auszuschliessen. Bei kleinen Natriumchloridkonzentrationen war dies von merklichem Einfluss.

Als Versuchslösungen wurden vor allem Lösungen von reinstem Natriumchlorid verschiedener Konzentrationen verwendet. Bei einzelnen Versuchsreihen wurden den Natriumchloridlösungen bekannte Mengen von Cadmiumchlorid zugesetzt. Weitere Versuche wurden auch mit kohlensäurehaltiger Luft durchgeführt, doch soll auf diese nicht eingegangen werden, da über die Beständigkeit der hierbei auftretenden Verbindungen zu wenig bekannt ist. Wir verwendeten zu unseren Versuchen Cadmiumbleche vom Reinheitsgrad 99,98%⁴⁾ in Streifen von 8 auf 1,2 cm. Die Proben wurden zuerst in Phosphorsäure nach der Vorschrift von *Cadecomme & Schwab*⁵⁾ elektrolytisch poliert und vor dem Einsetzen in das Versuchsgefäß kurz in 2-n. HCl geätzt. Orientierende Versuche mit Proben von etwas geringerem Reinheitsgrad ergaben deutliche Unterschiede.

Bei der Untersuchung wurde folgenden Punkten besondere Beachtung geschenkt:

a) Das allgemeine Angriffsbild wurde durch Herstellung photographischer Übersichtsbilder festgehalten. Von besonders charakteristischen Angriffsformen wurden Mikraufnahmen hergestellt.

¹⁾ *F. Aebi, l. c.; W. Feitknecht, l. c.*

²⁾ *W. Feitknecht & W. Gerber, Helv. **20**, 1344 (1937), im folgenden I; Z. Kr. A **97**, 168 (1937), im folgenden II; W. Feitknecht & R. Reinmann, vgl. vorangehende Arbeit, im folgenden III.*

³⁾ Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich bei *E. Wyler*, Diss. Bern 1949, ein Mikrofilm dieser Dissertation kann durch die Stadt- und Hochschulbibliothek in Bern bezogen werden. Vgl. auch *W. Feitknecht & E. Wyler*, C. r. III. Réunion du C.I.T.C.E., *C. Tamburini, Milano 1952*.

⁴⁾ Der Firma *Selve & Co.* in Thun sind wir für die Überlassung der benötigten Cadmiumbleche sehr dankbar.

⁵⁾ *L. Cadecomme & J. Schwab, Mét. et Corr. **18**, 173 (1943).*

b) Die Natur der Korrosionsprodukte und ihre lokale Verteilung über die Versuchsbleche wurde ermittelt. Gelegentlich war dies schon mikroskopisch möglich. Die Identifizierung erfolgte vor allem aber röntgenographisch. Zudem wurde auch das Elektronenmikroskop verwendet, da es sich bei ausgedehnten morphologischen Untersuchungen erwies, dass sich die verschiedenen Verbindungen in ganz charakteristischen Ausbildungsformen abscheiden.

c) Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung wurde mit der Glaselektrode verfolgt. Der Versuch, lokale pH-Unterschiede an der Metalloberfläche mit Hilfe einer Kapillarglaselektrode zu bestimmen, erwies sich, wahrscheinlich wegen der geringen Pufferungskapazität der Lösung, vorläufig als nicht durchführbar.

d) Die Geschwindigkeit des Angriffs wurde ermittelt durch Feststellung des Gewichtsverlustes nach Weglösen der anhaftenden festen Korrosionsprodukte mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumchlorid.

3. Das Angriffsbild.

Die äussern Angriffsscheinungen sind stark von der NaCl-Konzentration der Lösung abhängig.

Bei höherer Konzentration (2-m.-1-m.) erfolgt zunächst ein flächenhafter Angriff über das ganze Blech. Nach einiger Zeit bilden sich an vereinzelten Stellen weisse Pusteln, die sich aber im Laufe der Zeit nur wenig vergrössern.

Bei mittlerer Konzentration (0,5—0,1-m.) ist dieser allgemeine flächenartige Angriff schwächer, und es zeichnen sich auf der Metalloberfläche Zonen verschiedener Angriffsintensitäten ab. Rascher als bei höherer Konzentration treten vereinzelte, weisse Pusteln auf, die sich mit der Zeit z. T. stark ausdehnen, vor allem nach unten zu.

Bei kleiner Konzentration (0,01-m. und darunter) ist der flächenartige Angriff schwach, dafür erfolgt von Anfang an die Bildung von vereinzelten Angriffszentren, die sich relativ rasch ausbreiten. Die Ausbreitung ist so ausgeprägt, dass die einzelnen kleinen Zentren zu grossen zusammenhängenden Zonen, die grosse Anteile des Bleches bedecken, zusammenwachsen. Bei 0,01-m. NaCl ist die Tiefenwirkung nur gering, nimmt zunächst mit abnehmender NaCl-Konzentration zu erreicht ein Maximum bei 0,001-m. Bei noch kleineren Konzentrationen werden Ausbreitungstendenz und Wirksamkeit der Angriffszenren wieder kleiner.

In Lösungen verdünnter als 0,01-m. NaCl war nicht zu vermeiden, dass sich an den Angriffszentren langfaseriges basisches Carbonat ansetzte, das in Form langer Bärte nach unten fiel. Am ausgeprägtesten war die Bildung dieses Materials bei 0,001-m. NaCl. In destilliertem Wasser fand nur eine schwache Flächenkorrosion statt.

Diese Angriffsbilder sind sehr verschieden von denjenigen bei Zink. Bei diesem erfolgt bei allen Natriumchloridkonzentrationen der Angriff nur von einzelnen Angriffszentren aus. Diese dehnen sich bei den höchsten Konzentrationen am stärksten aus, mit sinkender Konzentration nimmt die Grösse der Angriffszentren ab, ihre Zahl zu.

Bei allen Versuchen schied sich auch aus der Lösung, meistens an den Gefässwandungen, eine mehr oder weniger grosse Menge von festem Korrosionsprodukt aus.

4. Die Korrosionsprodukte.

a) Die beobachteten Verbindungen und ihre Identifizierung. Als Korrosionsprodukte traten die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen vier Hydroxychloride und Cadmiumhydroxyd auf. Dagegen wurde die Bildung der Mischphase V nicht beobachtet. An ihrer Stelle trat in den verdünnten Lösungen eine neue Kristallart auf,

die wir in den früheren Untersuchungen nie festgestellt hatten. Sie erwies sich als chloridhaltig und fand sich stets mit mehr oder weniger basischem Carbonat vermischt. Wir hielten sie deshalb zuerst für ein basisches Chlorcarbonat. Neuerdings haben wir sie in Mischfällungen von Cadmium und Aluminium in grösseren Mengen erhalten¹⁾. Nach diesen Untersuchungen handelt es sich um ein neues hydroxydreiches Cadmiumhydroxychlorid mit wechselndem Chloridgehalt, das wir mit Hydroxychlorid VI bezeichnen möchten. Die der Identifizierung dienenden Röntgendiagramme sind früher (I, II und IV) veröffentlicht worden.

In III ist darauf hingewiesen worden, dass trotz Ähnlichkeit in der Struktur jede dieser Verbindungen ganz charakteristische Ausbildungsformen zeigt²⁾. Dabei waren für eine bestimmte Verbindung die Formen sehr ähnlich bei Ausscheidung aus der Lösung oder als lockere Auswüchse wie bei fest haftenden dünnen Deckschichten.

Da es uns wie schon erwähnt nicht gelang, die Kohlensäure vollkommen auszuschliessen, bildeten sich in verdünnten Lösungen auch carbonathaltige Produkte, und zwar neben normalem Carbonat eine bis dahin noch nicht näher beschriebene Verbindung, ein basisches Carbonat.

Das basische Carbonat schied sich in den verdünnten Lösungen als sehr lockeres langfaseriges Material an den Gefäßwänden aus und wuchs von den Angriffszonen auf den Blechen nach dem Boden des Gefäßes. Nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind diese Fasern äusserst dünn (unter 100 Å), können aber mehrere cm lang werden. Das Röntgendiagramm weist neben starker Untergrundschwärzung nur wenige schwach verbreiterte Reflexe auf. Dieses Diagramm lässt auf eine vom Hydroxyd abzuleitende stark gestörte Struktur schliessen.

Dieses faserige basische Cadmiumcarbonat wird beim korrosiven Angriff cadmierter Gegenstände in der Praxis öfters gebildet. Wir haben es elektronenmikroskopisch auch als Beimischung von gealtertem Hydroxyd festgestellt. Es bildet sich offenbar als erstes Reaktionsprodukt von Kohlensäure aus Cadmiumhydroxyd. Die Verbindung scheint aber noch nicht näher untersucht worden zu sein.

Das normale Carbonat liess sich auf Grund seines bekannten Röntgendiagramms leicht identifizieren. Zudem trat es, aus der Lösung ausgeschieden, wie als festhaftender Überzug auf den Metallproben in charakteristischen somatoiden Bildungsformen auf, die es auch licht- oder elektronenmikroskopisch leicht erkennen liessen.

b) Verteilung der Korrosionsprodukte. Im Abschnitt 3 ist erwähnt worden, dass sich auf den Blechen im allgemeinen Zonen recht verschiedener Aktivität ausbildeten. Etwas schematisiert wollen wir drei Stufen unterscheiden. Die Zonen mit dem geringsten Angriff sind die ausgesprochen kathodischen Gebiete. Sie befinden sich häufig in nächster Nähe der stark wirksamen anodischen Angriffszentren. Meistens sind auf den Proben auch noch Gebiete mittlerer Angriffsintensität.

Die auf den verschiedenen Zonen abgeschiedenen Produkte sind verschieden. Bei den stark wirksamen Angriffszentren ist es zudem so, dass das dem Metall benachbare Produkt verschieden ist von der äussern Kruste. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Verteilung der Korrosionsprodukte bei den verschiedenen NaCl-Konzentrationen schematisch zusammengestellt. Bei den wirksamsten Angriffszentren ist die dem Metall benachbare Verbindung

¹⁾ W. Feitknecht & R. Ammann, vgl. vorgehende Arbeit, im folgenden IV.

²⁾ Vgl. auch W. Feitknecht & E. Wyler, C. r. III. Réunion du C.I.T.C.E., C. Tamburini, Milano 1952.

zuletzt geschrieben. Gelegentlich trat in bestimmten Gebieten eine zeitliche Veränderung im Bestand der Korrosionsprodukte ein; es ist dies in der Tabelle durch einen Pfeil angedeutet.

Tabelle 1.
Verteilung der Korrosionsprodukte.

c_{NaCl} (m)	Lokal-Kath.	Gebiete mittl. Aktivität	Lokalanode	Aus Lösung ausgeschieden
1		III, II	II, I	I
0,5	IV	III, II	II, I	III
0,1	IV		II, I	IV, III, II (IV) III
0,05	IV	(III, II) → IV	II, I	
0,01	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	IV	III → IV II	IV bas. Carbonat
0,001	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	VI	VI, IV, III, II	VI bas. Carbonat CdCO_3
0,0001	$\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{CdCO}_3$	—	bas. Carb. CdCO_3	CdCO_3

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, dass die dem Metall in den Angriffszentren benachbarte oder anhaftende Verbindung immer dem hydroxydärmsten, die auf den wenig angegriffenen ausgesprochen kathodischen Bezirken abgeschiedenen den hydroxydreichsten Verbindungen entsprechen. Es ist dies nach den in der Einleitung erläuterten Vorstellungen zu erwarten, da auf den kathodischen Bezirken der Sauerstoff durch Reaktion mit Elektronen und Wasser Hydroxylionen gebildet werden, die Lösung demnach alkalisch wird, in den Angriffszentren aber Cadmiumionen in Lösung gehen und infolge der hydrolytischen Spaltung des Wassers durch das Cadmiumchlorid die Lösung saurer werden kann. Aus dem Diagramm 4 von III lassen sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse qualitativ ohne weiteres verstehen.

Auch ohne die pH-Werte an den verschiedenen Stellen zu kennen, ergibt ein näherer Vergleich von Tabelle 1 mit dem Diagramm 4 von III das Folgende. Hydroxychlorid I tritt, wie zu erwarten, nur in den konzentrierteren Lösungen auf, und zwar bis ungefähr zu einer Konzentration, wie sie sich aus dem Diagramm ablesen lässt. Die übrigen Hydroxychloride werden aber in Angriffszentren auch noch bei Natriumchloratkonzentrationen der Lösung beobachtet, bei der sie nach Diagramm 4 nicht mehr beständig sind. Es muss daher angenommen werden, dass die Chlorionenkonzentration in den Angriffszentren grösser wird als in der umgebenden Lösung.

Das Auftreten von basischem und normalem Carbonat ist darauf zurückzuführen, dass diese im Vergleich zu Hydroxyd sehr schwer löslich sind, wie aus dem Wert für das Löslichkeitsprodukt von CdCO_3 hervorgeht, der zu $2,5 \cdot 10^{-4}$ angegeben wird.

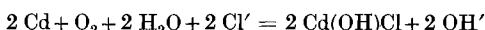
Unter 3) ist auf den Unterschied im Angriffsbild bei Zink und Cadmium aufmerksam gemacht worden. Ein Vergleich der in beiden Fällen auftretenden Korrosionsprodukte lässt erkennen, dass dieser Unterschied auf die Verschiedenheit des chemischen Verhaltens der Hydroxychloride und Hydroxyde von Zink und Cadmium zurückzuführen ist.

Beim Zink besteht die Deckschicht über den kathodischen Bezirken auch bei hohen NaCl-Konzentrationen aus Oxyd, während beim Cadmium bis zu relativ hohen Verdünnungen auch dort Hydroxychloride auftreten. In den anodischen Angriffszentren treten beim Zink nur bei höhern Konzentrationen Hydroxychloride in grösseren Mengen auf. Schon bei mittleren besteht die Hauptmenge der Korrosionsprodukte aus $\beta\text{Zn}(\text{OH})_2$ und aktivem ZnO , Verbindungen, die durch Umwandlung des primär entstehenden $\alpha\text{Zn}(\text{OH})_2$ gebildet werden.

Die etwas geringere Beständigkeit der Zinkhydroxychloride, wie sie sich aus einem Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen ergibt¹⁾, vermag diesen Unterschied nur teilweise zu deuten. Wesentlicher ist die verschiedene Reaktionsfähigkeit der aus Chloridlösung ausfallenden Primärprodukte. Beim Zink geht das $\alpha\text{Zn}(\text{OH})_2$ schon bei sehr kleinem Überschuss von OH'-Ionen über amorphes Hydroxyd in Oxyd oder β -Hydroxyd über, während beim Cadmium auch schon das erste instabile Fällungsprodukt Hydroxychlorid III a sich erst mit einem grossen Hydroxylionenüberschuss umsetzt (III). Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist der Unterschied der Struktur der Hydroxychloride der beiden Metalle, Doppelschichtenstruktur beim Zink, Einfachschichtenstruktur beim Cadmium. Im weitern ist die ganz verschiedene Chemie der Hydroxyde und Oxyde der beiden Metalle von massgebender Bedeutung. Das verschiedene Verhalten bei kleinen Konzentrationen ist weiter durch die grössere Beständigkeit carbonathaltiger Verbindungen beim Cadmium bedingt.

5. Die zeitliche Veränderung der Hydroxylionenkonzentration der Lösung.

Da sich bei der Korrosion Hydroxychloride bilden und die dabei benötigten Chlorionen der Natriumchloridlösung entnommen werden, müssen an ihre Stelle Hydroxylionen treten; das pH der Lösung wird demnach ansteigen. Es ist dies deutlich ersichtlich, wenn wir die Bruttogleichung beispielsweise für die Bildung von Hydroxychlorid I hinschreiben:



Die Messungen ergaben bei allen Lösungen einen raschen sich allmählich verlangsamenden Anstieg in den ersten Stunden. Schon nach einem Tag war ein pH um 10 herum erreicht, der weitere Anstieg war nur noch langsam und hörte nach 6 Tagen fast ganz

¹⁾ W. Feitknecht & E. Häberli, Helv. 33, 922 (1950).

auf. In der Figur 1 sind die nach 1 und nach 12 Tagen gemessenen Werte in Abhängigkeit von der Chlorionenkonzentration aufgetragen. Aus der Verlangsamung des pH-Anstiegs darf nicht auf eine Verzögerung des Angriffs geschlossen werden. Er ist vielmehr dadurch bedingt, dass im späteren Korrosionsverlauf höherbasische, also weniger Cl^- -Ionen verbrauchende Verbindungen entstehen, vor allem aber wirkt sich bei der schon vorhandenen relativ hohen OH^- -Konzentration der weitere Austausch auf das pH nicht mehr so stark aus.

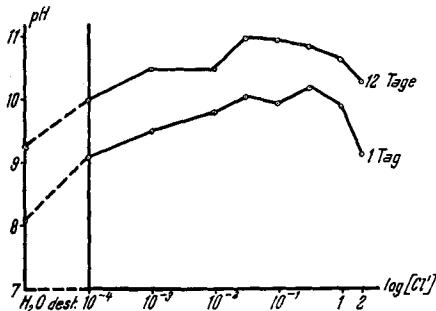


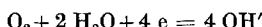
Fig. 1.

pH-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration der NaCl-Lösung, nach 1 und 12 Tagen.

Ein Vergleich der gefundenen pH-Werte und der beobachteten Korrosionsprodukte mit dem Beständigkeitssdiagramm der Hydroxychloride (Fig. 4, III) lässt erkennen, dass die Hydroxychloride weit über ihre Beständigkeitsgrenzen hinaus auftreten, und zwar auch als frei in der Lösung gebildete Bodenkörper und an kathodischen Stellen.

Unter 4b) ist schon erläutert worden, dass in den anodischen Angriffszentren infolge Hydrolyse des dort entstehenden Cadmiumchlorids das pH sinken kann, und zwar theoretisch bis zu dem Grenzwert, der durch Figur 4, III, gegeben ist. Der pH-Wert wird dort stets wesentlich kleiner sein als in der umgebenden Lösung, und so ist die Bildung von Hydroxychloriden, die hydroxydärmer sind als dem pH der Gesamtlösung entsprechen würde, leicht verständlich.

Andererseits muss an den kathodischen Stellen auf Grund der sich dort abspielenden Reaktion



ein höheres pH herrschen als in der Gesamtlösung. Dass auch in solchen Bezirken noch Hydroxychloride auftreten, die bei dem herrschenden pH instabil sind, ist zunächst darauf zurückzuführen, dass auch dort infolge der Ausbildung von Mikrolokalelementen Cd^{++} -Ionen in Lösung gehen können, die lokale pH-Schwankungen verursachen. Es können so lokal Bedingungen herrschen, die zur Bildung von Hydroxychlorid führen, zumal es nach den Erfahrungen von III zur Bildung des Hydroxyds eines sehr grossen OH^- -Ionenüberschusses bedarf. Infolge der Reaktionsträgheit der Cadmiumhydroxychloride bleiben diese, einmal gebildet, auch bei pH-Werten, die die Gleichgewichtskonzentration wesentlich übersteigen, längere Zeit bestehen.

6. Die Angriffsgeschwindigkeit.

Entsprechend dem allgemeinen Angriffsbild ist die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark von der Konzentration abhängig. Einige typische Gewichtsverlust-Zeitkurven sind in der Figur 2 wieder gegeben. Jede entspricht einer bestimmten Angriffsform.

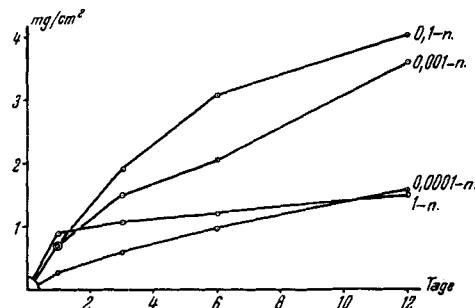


Fig. 2.

Gewichtsverlustzeitkurven für 1-n., 0,1-n., 0,001-n., 0,0001-n. NaCl.

Bei den höchsten Konzentrationen erfolgt zuerst ein sehr rascher Angriff, der sich aber bald stark verlangsamt. Es liegt im wesentlichen Flächenkorrosion vor, die Deckschicht von Hydroxychlorid II hat eine gute Schutzwirkung, die wenigen sich bildenden Angriffszentren sind wenig aktiv.

Bei mittleren Konzentrationen ist die Angriffsgeschwindigkeit zunächst kleiner, nimmt aber mit der Zeit nur wenig ab, weil die Angriffszentren sehr aktiv sind und sich ausdehnen. In 0,001-n.-Lösung findet infolge der starken Ausdehnung der Angriffszentren sogar eine Beschleunigung der Reaktion statt. Bei sehr hohen Verdünnungen und ausgesprochener Punktcorrosion ist der Angriff fast linear, und vor allem als Folge der verminderten Leitfähigkeit der Lösung verlangsamt.

Die Abhängigkeit der Angriffsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung ist in der Figur 3 für drei verschiedene Zeitpunkte wiedergegeben. Man erkennt, dass in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Angriffsbild zwei Maxima auftreten: bei 10^{-1} -m. und 10^{-3} -m. NaCl.

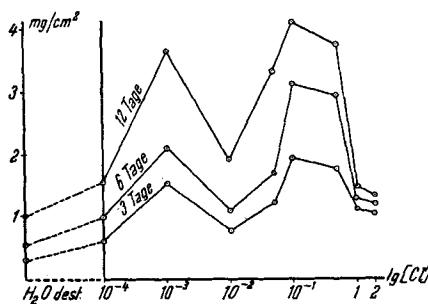


Fig. 3.

Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Natriumchloridkonzentration nach 3, 6 und 12 Tagen.

Dieses Verhalten des Cadmiums ist ganz wesentlich anders als dasjenige von Zink. Bei letzterem ist der zeitliche Verlauf des Angriffs bei allen NaCl-Konzentrationen fast linear und die Geschwindigkeit stets wesentlich grösser. Der Gewichtsverlust hat ein sehr ausgeprägtes Maximum bei 10^{-3} -m. NaCl. Die Tatsache, dass die Korrosionsgeschwindigkeit mit abnehmender Elektrolytkonzentration zunächst zunimmt, durch ein Maximum geht und nachher abfällt, ist verschiedentlich beobachtet und viel diskutiert worden. Zur Erklärung dieser recht bemerkenswerten Tatsache ist vielfach die mit abnehmender Elektrolytkonzentration zunehmende Löslichkeit des Sauerstoffs verantwortlich gemacht worden. Aebi¹⁾ konnte aber zeigen, dass dieses Verhalten bedingt ist durch die chemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte und deren Wechselwirkung mit elektrochemischen Faktoren.

Die gleichen Ursachen bedingen nun auch die recht sonderbare Konzentrationsabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit des Cadmiums von der Natriumchloridkonzentration. Ein Vergleich der Angriffsgeschwindigkeit mit der Zahl der bei einer bestimmten Konzentration auftretenden Korrosionsprodukte (Fig. 3 und Tab. 1) ergibt, dass wir schwachen Angriff haben, wenn sich nur wenige, starken, wenn sich mehrere Verbindungen bilden können. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, lässt sich dieser Zusammenhang in groben Zügen wie folgt deuten. Die mit verschiedenen Verbindungen bedeckten Gebiete nehmen gegenüber der Lösung verschiedene Spannungen an und in ihrer nächsten Nähe ist die Hydroxylionenkonzentration verschieden. Treten nur zwei im Beständigkeitsdiagramm benachbarte Verbindungen auf, so wird der Spannungsunterschied nur gering sein. Treten aber mehrere im Beständigkeitsdiagramm weiter auseinanderliegende auf, so bilden sich entsprechend höhere Spannungsunterschiede aus. Im ersten Falle wird die Wirkung der sich infolge dieses Spannungsunterschiedes ausbildenden Makrolokalelemente nur gering, im zweiten entsprechend grösser sein. Nebstdem wird der Reaktionsverlauf in recht komplexer Weise durch Diffusion und Leitfähigkeitsphänomene in der Lösung beeinflusst. Die Wechselwirkung dieser Faktoren wird an andern Orten etwas näher diskutiert²⁾.

Zusammenfassung.

Die Korrosionserscheinungen an Cadmium in Lösungen von NaCl, die Formen und die Geschwindigkeit des Angriffs können ge deutet werden, wenn berücksichtigt wird:

1. Die Möglichkeit der Bildung verschiedener fester Korrosionsprodukte, Hydroxychloride, Hydroxyd (evtl. basisches und normales Carbonat) und ihrer ungleichmässigen Verteilung auf dem Metall.

¹⁾ L. c.

²⁾ Vgl. W. Feitknecht & E. Wyler, l. c.

2. Die chemischen und thermodynamischen Eigenschaften der festen Korrosionsprodukte und deren Rückwirkung auf das Potential des Metalls.

3. Die lokale Verschiebung der Konzentration der OH⁻, Cl⁻ und Cd⁺⁺-Ionen an der Metalloberfläche infolge lokal verschiedener elektrochemischer und chemischer Reaktionen, infolge von Konvektion, Diffusion und elektrischer Überführung.

4. Die Schutzwirkung durch Deckschichten, die bei verschiedenen Verbindungen und deren verschiedener Ausbildung Unterschiede aufweisen kann.

Ganz allgemein gilt, dass die Erscheinungen der metallischen Korrosion das Ergebnis des Zusammenspiels der elektrochemischen Eigenschaften des Metalls, der chemischen und thermodynamischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte und der Konzentrationsverschiebungen der Ionen in der Lösung, insbesondere an der Oberfläche des Metalles, sind.

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie.

281. Über Steroide.

107. Mitteilung¹⁾.

Farbreaktionen mit Steroiden, insbesondere Corticosteroiden, im Papierchromatogramm

von R. Neher und A. Wettstein.

(12. X. 51.)

Zur papierchromatographischen Untersuchung von Nebennierenrinden-Hormonen hat sich die Methode von Zaffaroni et al.²⁾ mit Hilfe der Systeme Propylenglykol-Toluol oder Formamid-Benzol bestens bewährt. Hierbei benutzt man zum Nachweis der reduzierenden Corticosteroide auf den Papierchromatogrammen normalerweise alkalische Lösungen von Silberdiammin²⁾ oder von Triphenyl-tetrazoliumchlorid³⁾⁴⁾⁵⁾. Diese Indikatoren besitzen jedoch den Nachteil relativ geringer Empfindlichkeit einerseits und einer gewissen Unspezifität anderseits. Es werden mit ihnen nämlich nicht nur Steroide, sondern auch andere reduzierende Substanzen erfasst; abgesehen davon versagen sie natürlich bei den nichtreduzierenden Steroiden. Eine

¹⁾ 106. Mitt., Helv. **34**, 2053 (1951).

²⁾ A. Zaffaroni, R. B. Burton & E. H. Keutmann, Science **111**, 6 (1950).

³⁾ R. B. Burton, A. Zaffaroni & E. H. Keutmann, J. Biol. Chem. **188**, 763 (1951).

⁴⁾ G. T. Bassil & R. J. Boscott, Biochem. J. **48**, XLVIII (1951).

⁵⁾ H. Hofmann & Hj. Staudinger, Naturwiss. **38**, 213 (1951).