

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

L. inv.

4733

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298995







# Rost und Rostschutz

Von

Dr. Erik Liebreich

Assistent am Physikalischen Institut der Universität Berlin

Mit 22 Abbildungen

*F. N. 30992*



DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

BRAUNSCHWEIG 1914

---

Alle Rechte vorbehalten.

---

Copyright 1914, by Friedr. Vieweg & Sohn,  
Braunschweig, Germany.

---



II 4733

Akc. Nr. 3191/50

Den amerikanischen Forschern

Alleston S. Cushman und Henry A. Gardner

zugeeignet

## VORWORT.

---

Zugleich mit dem Fortschritt der physikalischen Chemie und der Entwicklung der modernen Eisenbautechnik ist der Rostbildung am Eisen von wissenschaftlicher und von technischer Seite in den letzten Jahren viel Beachtung geschenkt worden. Die ungeheure Zahl von Publikationen, welche hiervon Zeugnis ablegt, machte, dem engen Rahmen dieses Buches gemäß, eine Beschränkung in der Wiedergabe der vorhandenen Literatur zur Pflicht. Als wesentlichste Frucht dieser intensiven Beschäftigung mit den Korrosionserscheinungen am Eisen darf wohl die Erkenntnis bezeichnet werden, daß man es hier nicht mit einer einfachen Bindung des Sauerstoffs, sondern mit einem mit den Umständen veränderlichen komplizierten physikalisch-chemischen Problem zu tun hat, das in vielen Einzelheiten einer einwandfreien und die Hypothese überschreitenden Lösung noch immer harrt. Bei dem heutigen Stand der Forschung vermag dies Heft daher keinen Überblick über ein in sich geschlossenes Gebiet zu geben; es soll vielmehr, als Tagesfrage der Technik und Wissenschaft, nur einen Punkt festlegen, von dem aus man einen Rückblick auf gewonnenes und einen Ausblick auf noch zu eroberndes Terrain gewinnen kann. Der Zweck dieses Buches wird deshalb erfüllt sein, wenn es Technikern und Naturwissenschaftlern Anregung zu neuem Beobachten und Forschen gibt.

Herrn Dr. Hans Schimank sowie Herrn Dr. Paul Günther möchte ich meinen Dank für manche anregende Besprechung sowie die Durchsicht der Korrektur aussprechen.

Berlin, Juni 1914.

**Erik Liebreich.**



## Erstes Kapitel.

### Definition des Rostes.

Wenn man eine strenge Definition des Rostes geben soll, so ist man insofern in einiger Verlegenheit, als nämlich im allgemeinen Wissenschaft und Technik dieses Wort in verschieden weiter Bedeutung anwenden. Die Chemie bezeichnet mit Rost einen ganz bestimmten chemisch definierten Körper, nämlich das dreiwertige Oxydhydrat des Eisens, während die Technik den Begriff weiter faßt und unter Rost ganz allgemein jedes Korrosionsprodukt des Eisens versteht. Sie geht sogar darin vielfach noch weiter, indem sie von dem Vorhandensein des Korrosionsproduktes ganz absieht und die Rostbildung nur durch den Gewichtsverlust des Eisens selbst mißt. Für sie kommt ja auch nur dieser Faktor in Frage; nur die Schwächung des Eisens interessiert sie, nicht was aus dem korrodierten Eisen in chemischer Hinsicht geworden ist. Diesem praktischen Standpunkt ist vor allem Rechnung zu tragen! Es unterliegt dann aber keinem Zweifel, daß somit die chemische Definition des Rostes nicht mehr ausreichend ist, denn das Eisenoxydhydrat, eben das, was im eigentlichen chemischen Sinne den Rost darstellt, ist zwar das gewöhnlichste, aber doch nur eins aus der Reihe der vielen (unter besonderen Umständen) möglichen Korrosionsprodukte des Eisens. Außerdem ist ja nicht immer mit dem Gewichtsverlust des Eisens die Entstehung eines festen Korrosionsproduktes, wie es der eigentliche Rost ist, verknüpft, sondern es kann das Eisen auch ohne daß es zur Bildung eines festen Stoffes kommt, in Lösung gehen. Einen solchen reinen Auflösungs Vorgang beobachten wir zum Beispiel bei den Säuren!

Die Definition des Rostes wäre also weiter zu fassen, womöglich dahingehend, daß unter dem Rostprozeß jeder Korrosionsvorgang



des Eisens zu verstehen wäre, gleichgültig zu welchem Endprodukt er führen würde. Alle diese gelösten oder festen Verbindungen des Eisens dann als Rost zu bezeichnen, würde aber zu sehr der üblichen chemischen — und, wenn es sich um gelöste Eisenverbindungen handelt, auch der technischen — Ausdrucksweise widersprechen und nur Verwirrung anstiften. Man möge sich daher vor Augen halten, daß ihrem inneren Wesen nach alle Korrosionsvorgänge demjenigen, der zur Bildung des Rostes führt, verwandt und mit ihm gleichberechtigt sind, und daß man deshalb, wenn man sich überhaupt ein Bild von der Angreifbarkeit des Eisens machen will, nicht nur den einzelnen speziellen Vorgang studieren darf, der zur Bildung des Rostes (des Eisenoxydhydrates) führt, sondern ebenso alle anderen Korrosionserscheinungen am Eisen in den Kreis der Betrachtungen ziehen muß. Es soll also im folgenden zwar unter Rost, wie chemisch üblich, das Eisenoxydhydrat verstanden werden, das Verhalten des Eisens unter anderen Bedingungen als solchen, die lediglich zur Rostbildung führen, aber ebenso, als im Wesen zur Rostbildung gehörig, eingehend erörtert werden.

Was nun den eigentlichen Rost anbelangt, so ergibt die Analyse des getrockneten Eisenrostes: 52,3 g Fe, 22 g O und 25,7 g chemisch gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Menge des chemisch gebundenen Wassers ist indes veränderlich und beeinflußt die Farbe des Rostes von gelblichrot über braunrot bis schwarzrot. Der Rost ist daher zweckmäßig als  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$  zu schreiben. Seine Löslichkeit in Wasser ist außerordentlich gering und praktisch gleich Null zu setzen. Der Rost nimmt ein wesentlich (um etwa  $\frac{2}{3}$ ) größeres Volumen als das Eisen ein und besitzt daher, ähnlich dem Eise, eine außerordentlich starke Sprengwirkung. Interessant ist in dieser Beziehung die Sammlung gallischer Schwerter im British Museum in London; bei diesen sind die dicken Bronzescheiden durch die in ihnen gerosteten Schwerter fast durchweg zersprengt, während leere Scheiden stets in gutem Zustande erhalten sind. Ähnliche interessante Beobachtungen lassen sich auch in der babylonisch-assyrischen Abteilung desselben Museums (Nimroud Gallery) an bronzenen Kreuzen und Füßen mit Eiseneinlage machen.

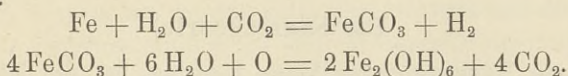
## Zweites Kapitel.

### Die Theorien der Rostentstehung.

Die Entstehung des Eisenoxydhydrates auf dem Eisen ist der Gegenstand zahlreicher Theorien und wissenschaftlicher Fehden gewesen. Die ursprüngliche Anschauung, daß es sich bei der Rostbildung um einfache Anlagerung des Sauerstoffs an das Eisen handle, hat mit der Zeit komplizierteren Theorien Platz gemacht. Als älteste Theorie, die indes noch bis in unsere Zeit Verteidiger besitzt<sup>1)</sup>, ist die „Kohlensäuretheorie“<sup>2)</sup> zu nennen.

#### Die Kohlensäuretheorie.

Der Vorgang des Rostens besteht dieser Theorie nach in folgendem:



Das Bestechende an dieser Theorie war die Vorstellung, daß die frei werdende Kohlensäure immer wieder zu neuem Rostangriff Verwendung findet und so das Weiterfressen des Rostes erklären könnte. Daß die Kohlensäure die Auflösung des Eisens — wie jede Säure — erleichtert und so die Rostbildung befördert, ist erfahrungsgemäß ohne Zweifel richtig; indes läßt sich nachweisen, daß sich Rost auch ohne Anwesenheit von Kohlensäure, lediglich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff bildet. Sehr lehrreich sind in dieser Beziehung die Versuche von Dunstan und seinen Mitarbeitern, welche nachwiesen, daß in einer feuchten Atmosphäre, bei der für das Vorhandensein einer Wasserschicht auf dem Eisen gesorgt war, Stickstoff und Kohlensäure, welche sorgsam von jedem Sauerstoff befreit waren, die Bildung von Rost nicht hervorbringen konnten, während die Anwesenheit schon geringer Mengen von Luft oder Sauerstoff einen raschen Rostangriff hervorrief. Ähnliche Experimente stellten Cushman und

<sup>1)</sup> Moody, Journ. Iron and Steel Inst. 1888, S. 129; ferner Derselbe, Proc. Chem. Soc. London **19**, 157 u. 239 (1903); vgl. auch Derselbe, Lond. Journ. Chem. Soc. **89**, 720 (1906).

<sup>2)</sup> G. Calvert, Manchester Lit. Phil. Mem. **5**, London **89** (2), 1548 (1905); W. R. Dunstan, Proc. Chem. Soc. London **19**, 150 (1903).



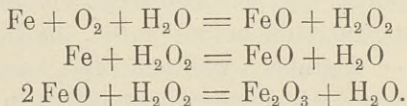
Gardner an; sie hielten Eisenstücke unter kochendem Wasser und konnten zeigen, daß nur dann ein Rosten eintrat, wenn sie reinen Sauerstoff durch die Kochflasche leiteten, während beim Durchleiten von reiner Kohlensäure keine Rostbildung, wohl aber die Bildung von weißem Ferrocarnat in geringem Maße eintrat. Demnach liegt also die Sache so, daß die Kohlensäure das Eisen bei Vorhandensein von Feuchtigkeit zwar auch angreift, daß aber zur Bildung von Rost Sauerstoff durchaus notwendig ist, der dann das Carbonat — wie bekannt — in das dreiwertige Eisenoxydhydrat, den Rost, umwandelt. Notwendig zur Rostbildung ist die Kohlensäure aber keineswegs, vielmehr tritt Rostbildung immer dann ein, wenn Feuchtigkeit und Sauerstoff gleichzeitig zugegen sind, also unabhängig von der Gegenwart der Kohlensäure. Fördernd kann hingegen die Anwesenheit von Kohlensäure dadurch wirken, daß sie, wie jede Säure, das Inlösungsgehen des Eisens begünstigt.

### Die Säuretheorie.

Als ein Rückzug, aber keine Rettung, ist die Modifizierung der älteren „Kohlensäuretheorie“ in die neuere „Säuretheorie“<sup>1)</sup> zu bezeichnen, derzufolge zur Einleitung des Rostprozesses eine Säure erforderlich sein soll. Irgendwelche zwingenden Gründe zu einer solchen Annahme liegen nicht vor. Im Gegenteil, auch in Alkalien kann das Eisen aktiv sein, also in den Ionenzustand übergehen.

### Die Wasserstoffsuperoxydtheorie.

Völlig unabhängig von der Kohlensäuretheorie wurde in den 80er Jahren eine Theorie aufgestellt<sup>2)</sup>, der die Annahme zugrunde liegt, daß die Entstehung des Rostes von der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  begleitet wird. Nach dieser Theorie treten dabei folgende Vorgänge ein:



Die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}$  wird also ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingeleitet; dem dabei mutmaßlich entstehenden Wasserstoffsuperoxyd fällt die Rolle

<sup>1)</sup> J. N. Friend, Journ. of the Iron and Steel Instit. **2**, 16 (1908) und Moody, Trans. of the Chem. Soc. London **89**, 730 (1906).

<sup>2)</sup> M. Traube, Ber. d. D. Chem. Ges. **18**, 1887 (1885) und später F. Haber, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 513 (1906).

der weiteren Bildung von  $\text{FeO}$  und der Weiteroxydierung des  $\text{FeO}$  zur dreiwertigen Eisenverbindung zu. Die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds war von Traube analog der nachweislichen Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der Oxydation von Zink gedacht. Ob bei der Oxydation von Eisen tatsächlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet wird, läßt sich nicht entscheiden, da ein Nachweis des  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Eisen aus dem Grunde unmöglich ist, weil der entstandene Rost das etwa vorhandene  $\text{H}_2\text{O}_2$  sofort wieder zersetzt. Daß jedoch die Analogie des Zinks nichts Zwingendes an sich hat, geht daraus hervor, daß bei der Oxydation von manchen anderen Metallen, z. B. Magnesium<sup>1)</sup>, es zu einer Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachweislich nicht kommt<sup>2)</sup>. Der Umstand, daß Chromsäure und Alkalien, welche auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Katalyse zerstörend wirken, rostverhütend wirken, kann seine Erklärung auch auf andere, viel einfachere und den Tatsachen mehr entsprechende Weise finden, wie bei der Passivität des Eisens noch besprochen werden soll. Der Hinweis auf die Alkalien und die Chromsäure zugunsten der Wasserstoffsuperoxydtheorie versagt aber vor allem in quantitativer Hinsicht<sup>3)</sup>, so daß diese Theorie heutzutage wohl nur noch einige vereinzelte Anhänger besitzt.

### Die Ammoniumnitrattheorie.

In letzter Zeit ist von Vaubel<sup>4)</sup> noch eine neue Theorie aufgestellt worden, welche davon ausgeht, daß das Ammoniumnitrat stärker als andere Nitrats das Eisen unter Reduktion der Nitrats zu Ammoniak und Bildung von Eisenoxydul angreift. Zugleich soll ein Teil des Eisens in Form von Komplexionen in Lösung gehen. Das weiter aus dem Eisenoxydul gebildete Oxydhydrat des Eisens veranlaßt nun wieder die Bildung von Nitriten und auch Nitraten in der angrenzenden Luftschicht. Durch Einwirkung derselben auf das Eisen entsteht wieder Ammoniak und endlich Ammoniumnitrat, so daß es zu einem automatisch weiter wirkenden Prozeß kommt, der das Weiterfressen des Rostes erklären würde. Die rosterschwerende Wirkung von Alkalien wird dadurch erklärt, daß bei ihrer Anwesenheit die Möglichkeit der Bildung von Ammoniumnitrat beschränkt wird. Die Nitrite und Nitrats der Alkalien

---

<sup>1)</sup> Giorgis, *Gazetta* **21**, 510 (1891). — <sup>2)</sup> Bei Eisenamalgam soll nach Schönbein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung nachweisbar sein. — <sup>3)</sup> Spitalsky, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **53**, 184 (1907). — <sup>4)</sup> Vaubel, *Chem.-Ztg.* **37**, 693 (1913).



wirken an sich sehr wenig auf das Eisen ein und vermögen deshalb auch nicht den geschilderten Kreisvorgang, wie das Ammoniumnitrat, aufrecht zu erhalten.

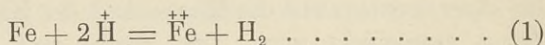
Daß derartige Prozesse, wie sie Vaubel annimmt, vor sich gehen können, ist wohl durchaus zutreffend. Sie allein vermögen aber die Rostbildung nicht zu erklären, ja nicht einmal die erste Stufe des Rostprozesses, die primäre Auflösung des Eisens. Denn daß alles dieses auch ohne das Ammoniumnitrat und unter Ausschluß von Stickstoff vor sich gehen kann, ist außer jedem Zweifel; und auch quantitativ dürfte die Bildung von Ammoniak beim Rosten so verschwindend klein sein, daß der ganze von Vaubel gedachte Vorgang gegen die anderen Geschehnisse beim Rosten wenigstens unter normalen Bedingungen zu vernachlässigen sein wird.

### Die elektrolytische Rosttheorie.

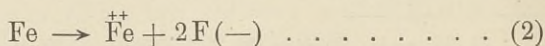
Die Kohlensäure- und die Wasserstoffsuperoxydtheorie sind neuerdings fast vollkommen von der elektrolytischen Theorie verdrängt worden. Diese beruht auf den bekannten Vorstellungen des Lösungsdrucks und der elektrolytischen Dissoziation; sie läßt sich kurz folgendermaßen darstellen: Der Rostvorgang am Eisen zerfällt in zwei Stadien, die wir als primären und sekundären Rostprozeß bezeichnen wollen. Der primäre Prozeß besteht darin, daß das Eisen infolge seines elektrolytischen Lösungsdruckes in Lösung geht und zweiwertige Eisenionen bildet; es entsteht also, wenn man es mit gewöhnlichem Wasser zu tun hat, Ferrohydroxyd, welches bis zu einem gewissen Grade löslich ist. Dann erst verwandelt der von der Lösung aufgenommene Sauerstoff der Luft — und hierin besteht der sekundäre Prozeß — das zweiwertige Eisenion in das dreiwertige. Auf diese Weise entsteht das dreiwertige Ferrihydroxyd, der Rost, welches praktisch unlöslich ist und aus der Lösung ausfällt.

Die beim Rosten vor sich gehenden Reaktionen sind also der elektrolytischen Theorie nach folgende:

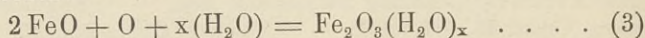
Primärer Prozeß:



oder auch:

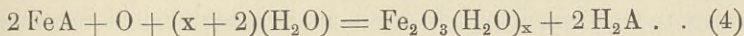


Sekundärer Prozeß:

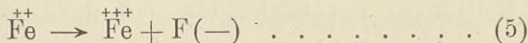




oder ganz allgemein, wenn unter A ein beliebiges Anion verstanden wird:



Elektrochemisch läßt sich der sekundäre Prozeß kurzerhand auch durch die Gleichung



ausdrücken, wobei F(—) die zur Oxydation nötige Valenzladung (96 540 Coulomb) bedeutet. Der Pfeil gibt an, daß die Reaktion in der vom Pfeil angedeuteten Richtung verläuft.

Wir werden im folgenden noch ausführlich auf die Anwendung der Vorstellung von Lösungsdruck und Dissoziation auf den Rostprozeß zu sprechen kommen.

Vorerst wollen wir uns einmal der Frage zuwenden, ob denn beim Rosten des Eisens tatsächlich stets die Vorbedingungen für die Richtigkeit der elektrolytischen Theorie, nämlich das Vorhandensein eines Elektrolyten, erfüllt ist.

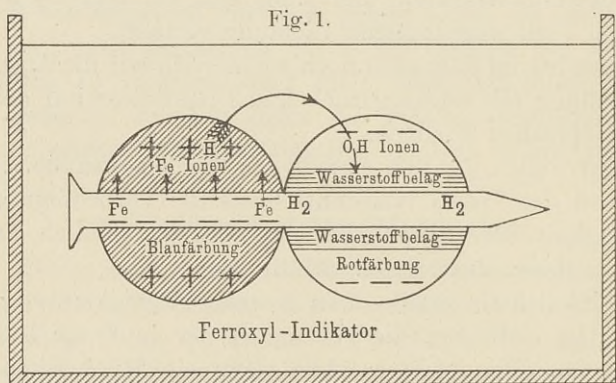
Befindet sich ein Stück Eisen in einer Flüssigkeit, so ist ohne weiteres klar, daß eben die Flüssigkeit der in Frage kommende Elektrolyt ist. Wie steht es aber, wenn ein Stück Eisen in der freien Luft hängt, also nicht mit einer Flüssigkeit in direkte Berührung kommt? Äußerst lehrreich in dieser Beziehung ist der von Dunstan<sup>1)</sup> zuerst geführte Nachweis, daß Eisen in feuchter, sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei gleichbleibender Temperatur nicht rostet, dies aber wohl tut, wenn die Temperatur erniedrigt wird; es schlägt sich dann etwas Feuchtigkeit auf dem Eisen nieder und die feine so entstandene Wasserhaut übernimmt die Rolle des Elektrolyten. Ein derartiger Versuch kann als fundamentaler Beweis dafür angesehen werden, daß Feuchtigkeit, d. h. ein Elektrolyt für das Rosten des Eisens Vorbedingung ist. Ohne Feuchtigkeit ist eben ein Rosten des Eisens unmöglich.

### Die Lokalstromtheorie.

Während die gewöhnliche elektrolytische Theorie des Rostens nur von dem Lösungsdruck des Eisens als eines homogenen Körpers ausgeht, knüpft die Lokalstromtheorie zum einzigen Unterschiede gegen die elektrolytische Theorie an die Tatsache an, daß das

<sup>1)</sup> Dunstan, Proc. Chem. Soc. 19, 150 (1903).

Eisen stets ein inhomogener Körper ist, der einerseits Verunreinigungen von anderen Elementen, wie Mangan, Silicium, Kohle usw., enthält, andererseits auch durch in ihm bestehende Spannungen, verschiedenartige Druckverhältnisse usw. Stellen von verändertem Lösungsdruck besitzt, beides Umstände, die die Entstehung von sogenannten Lokalelementen und damit das Fließen von sogenannten Lokalströmen verursachen, welch letztere das Eisen an den anodischen Stellen zur raschen Auflösung bringen, analog dem be-



kannten Versuche, einen Zinkstab in angesäuertem Wasser dadurch zur schnellen Auflösung zu bringen, daß man ihn mit einem kleinen Stück Kupfer „verunreinigt“. Daß ein Stück Eisen fast immer Stellen von verschiedenem Lösungsdruck besitzt, so daß ein Teil des Eisens relativ „edel“ gegen das andere ist und somit Lokalströme tatsächlich fließen, kann man nachweisen, indem man das Eisen nach Cushman und Gardner<sup>1)</sup> in eine Agar-Agarlösung legt, welche neutrales  $K_3Fe(CN)_6$  und Phenolphthalein enthält<sup>2)</sup>.

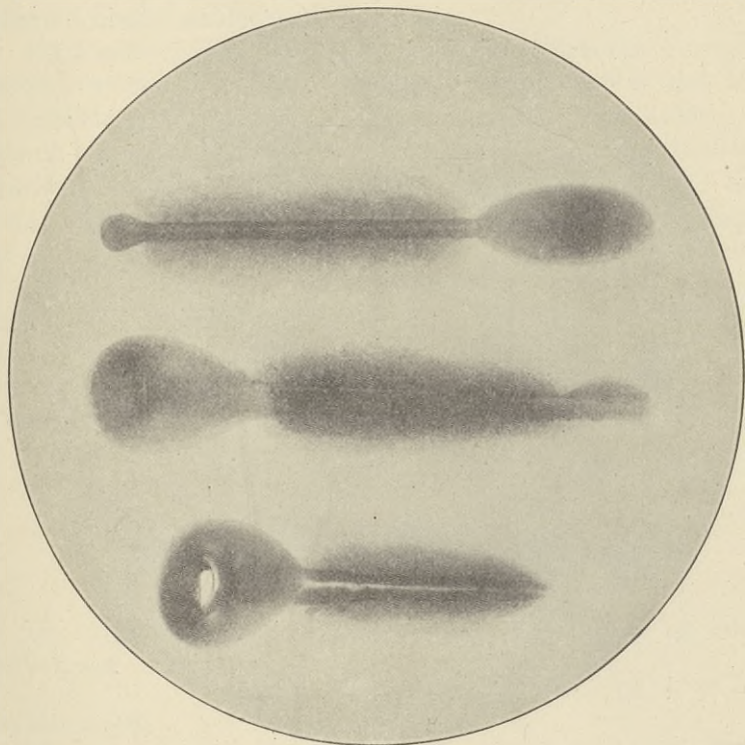
<sup>1)</sup> Cushman u. Gardner, The Corrosion and Preservation of Iron and Steel, Mc Graw-Hill Book Co., New York 1910, p. 51.

<sup>2)</sup> Die Herstellung des Ferroxylinidators geschieht nach Cushman und Gardner (The Corrosion and Preservation of Iron and Steel 1910, p. 50) folgendermaßen: Man stellt zuerst eine 1½ proz. Agar-Agarlösung durch Auflösen der abgewogenen Menge in einer entsprechenden Menge Wassers her. Die Lösung wird eine Stunde lang gekocht und von Zeit zu Zeit die abgedampfte Menge Wasser durch neues ersetzt. Dann wird die Lösung heiß filtriert und 2 cm<sup>3</sup> Phenolphthalein-Indikatorlösung auf 100 cm<sup>3</sup> der Lösung zugesetzt, wonach die Lösung durch Zusatz von KOH oder HCl neutralisiert wird. Wenn dies geschehen ist, werden auf je 100 cm<sup>3</sup> der Lösung 7 cm<sup>3</sup> einer 1 proz. Kaliumferricyanidlösung hinzugefügt. Der noch



Die kathodischen Stellen werden dann, die alkalische Reaktion kennzeichnend, nach kurzer Zeit rot, während an den anodischen Stellen Blaufärbung infolge der Bildung von Turnbellsblau (Ferro-Ferricyanid) durch neu hinzutretende Ferroionen eintritt. Da an den kathodischen Stellen der abgeschiedene Wasserstoff zuerst zur Reduktion der Ferricyanionen zu Ferrocyanionen ver-

Fig. 2.

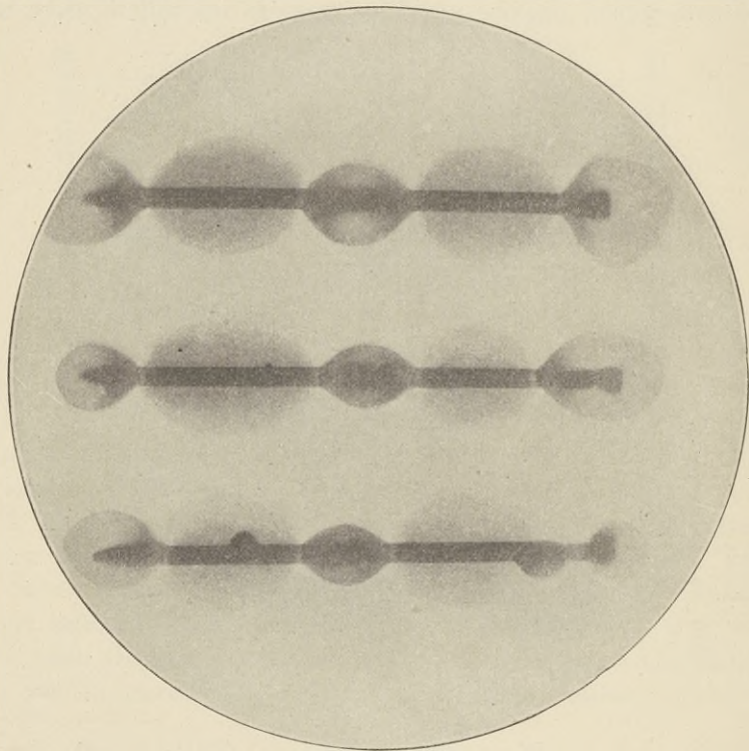


braucht wird, tritt eine Verzögerung in der Entstehung der Rotfärbung gegen die Blaufärbung ein. Fig. 1 gibt den Vorgang schematisch wieder. An der positiven Stelle gehen die Eisenionen in Lösung und an der negativen Stelle scheidet sich Wasserstoff ab. Die Frage, was aus diesem Wasserstoff wird, der unter gewöhn-

heiße Indikator ist dann zur Benutzung fertig. Das zu untersuchende Stück Eisen wird in das Gelee, sobald es etwas fest geworden ist, hineingelegt und noch flüssiger Indikator darüber gegossen. Die Färbung zeigt sich meistens am besten nach ungefähr 12 bis 20 Stunden.

lichen Umständen nicht zum sichtbaren Entweichen beim Rosten des Eisens kommt, ist noch nicht mit Bestimmtheit entschieden. Walker<sup>1)</sup> nimmt an, daß der Wasserstoff vorerst eine schützende Schicht auf dem Eisen bilde, dann aber durch den in der Lösung enthaltenen Luftsauerstoff fortoxydiert werde. Pfeleiderer<sup>2)</sup> nimmt wie Walker an, daß der Luftsauerstoff den Wasserstoff

Fig. 3.



gleich wieder zu Wasser oxydiert, hält es aber auch für möglich, daß der schon vorhandene Rost unter teilweiser Reduktion zu Eisenoxydul den Wasserstoff fortoxydiere (depolarisiere). Ein Nachweis der Richtigkeit dieser Anschauung ist leider nicht möglich. Denn durch eine Veredelung des Potentials während des Rostens wird sich das vorhandene Oxydul, solange noch ein poröser Überzug vorhanden ist, nicht bemerkbar machen können; das

<sup>1)</sup> W. H. Walker, Journ. Iron and Steel Inst. 1, 70 (1909).

<sup>2)</sup> G. Pfeleiderer, Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. S. 221, 1913.



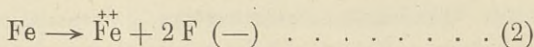
Potential des unedleren Eisens wird dabei immer das maßgebende sein. Im Gegenteil deutet die mehrfach gemachte Beobachtung, daß das Potential des Eisens sich mit der Zeit langsam verunedelt, darauf hin, daß der Wasserstoff sich zum Teil mit dem Eisen legiert (vgl. nächstes Kapitel). Daß aber außerdem auch die beiden anderen gedachten Vorgänge vor sich gehen können, soll durchaus nicht bestritten werden, ja es ist dies im Gegenteil höchst wahrscheinlich!

Fig. 2 und 3 geben den Anblick eines Eisenstückes im Ferroxy Indikator wieder. Man sieht auf diesen Bildern, daß es sich hier um Lokalströme der zweiten Art handelt, nämlich um solche, die dadurch hervorgerufen werden, daß das Eisen aus irgendwelchen Ursachen Stellen von verschiedenem Lösungsdruck besitzt; derartige Stellen pflegen stets relativ weit voneinander abzuliegen. Das Bestehen der ersteren Art von Lokalströmen, nämlich solcher, die zwischen dem Eisen und den im Eisen eingebetteten Verunreinigungen fließen, kann sich der engen Nachbarschaft der beiden Pole wegen nicht bemerkbar machen. Oxydations- und Reduktionsvorgang liegen hier räumlich viel zu dicht nebeneinander, so daß die Färbungen sich gegeneinander aufheben würden.

### Drittes Kapitel.

## Das aktive Eisen.

Der primäre, die Rostbildung einleitende Prozeß ist durch den Vorgang



charakterisiert.

Eisen, das in dieser Art in Lösung geht, heißt aktives Eisen im Gegensatz zu dem passiven Eisen, das dadurch charakterisiert ist, das an ihm der durch Formel (2) gekennzeichnete Vorgang sich nicht abspielt.

Eisen besitzt demnach die Fähigkeit, Rost zu bilden, sobald es sich im aktiven Zustand befindet. Ob es dann aber auch tatsächlich zur Bildung von Rost kommt, oder ob es sich nur um ein Inlösengehen des Eisens unter Bildung einer anderen Eisenverbindung als des Oxydhydrates handelt, kann, wie besonders hervorgehoben sei, dabei von vornherein noch nicht gesagt werden.



Die Aktivität des Eisens besteht darin, daß es sich elektromotorisch unter Bildung von Ionen betätigt. Dieser Vorgang muß nun durch ein ganz bestimmtes Potential des Eisens gegen eine Lösung von bestimmter  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration charakterisiert sein; denn das Potential eines Metalles ist, wenn keine anomalen Umstände das Potential beeinflussen, durch die Konzentration der zugehörigen Ionen, also hier der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen eindeutig bestimmt. Als eine derartige Normallösung pflegt man stets eine 1 n-Ferrosulfatlösung, d. h. eine Lösung von 1 Grammäquivalent  $= 151,49/2 \text{ g}^1)$   $\text{FeSO}_4$  auf 1 Liter zu verwenden. Umgekehrt kann man natürlich, wenn ein Stück Eisen in einer 1 n-Ferrosulfatlösung dieses bestimmte Potential zeigt, mit Sicherheit daraus schließen, daß das Eisen den normalen aktiven Zustand besitzt. Da dieses Potential sich im allgemeinen beim technischen Eisen nicht einstellt, so ist es von Interesse, auf den Wert dieses Normalpotentials und die Umstände, welche eine Entstellung dieses Normalwertes für gewöhnlich verursachen, näher einzugehen.

Bemerkt sei vorerst noch, daß derartige Potentialmessungen so ausgeführt werden, daß das Stück Eisen unter Luftabschluß (die Gründe hierfür werden wir gleich kennen lernen) in eine 1 n- $\text{FeSO}_4$ -Lösung hineingetaucht wird, die unter Zwischenschaltung einer Chlorkaliumlösung von bekannter Konzentration (am besten gesättigt) mit einer Normal-Kalomelektrode nach Ostwald<sup>2)</sup> in elektrolytischer leitender Verbindung steht. Die Potentialdifferenz zwischen dem Eisen und der Normalelektrode wird dann, am besten nach der Kompensationsmethode<sup>3)</sup>, mit Hilfe eines Kapillar- oder Quadrantenelektrometers gemessen. Die auf diese Weise erhaltenen Potentialdifferenzen pflegen dann nach dem Vorschlage von Nernst auf die  $\text{H}/\text{H}^+$ -Elektrode (Wasserstoffelektrode) umgerechnet zu werden, und zwar ergibt sich der auf die Wasserstoffelektrode bezogene Wert  $\varepsilon_h$  dadurch, daß man die Dezinormal-

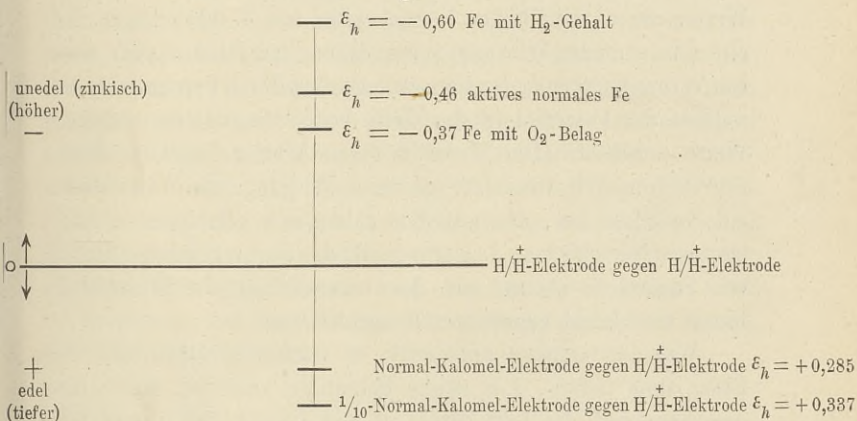
<sup>1)</sup> Das Äquivalentgewicht ist die der Summe der Atomgewichte entsprechende Grammzahl, dividiert durch die Wertigkeit.

<sup>2)</sup> Näheres über derartige Messungen und die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln siehe in Ostwald-Luther, Phys. Chem. Messungen. Leipzig, Wilh. Engelmann, oder ähnlichen Büchern.

<sup>3)</sup> Hierzu eignen sich am besten Kompensationsapparate. Nähere Beschreibung siehe Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, § 103, 11. Aufl., S. 489, 1910.

Kalomelelektrode mit  $+0,337$ , die Normal-Kalomelelektrode mit  $+0,285$  Volt in Rechnung setzt, d. h. dem mit der Kalomel-elektrode erhaltenen Werten  $+0,337$  bzw.  $+0,285$  zuzählt. Es sei an dieser Stelle auch gleich auf die jetzt allgemein übliche Vorzeichengebung der Potentiale eingegangen. Das Vorzeichen entspricht dem Ladungssinn der Elektrode. Unedlere, oder wie man auch sagt, nach der Zinkseite hin verschobene Potentiale werden als negativer oder höher liegend bezeichnet. Edler gewordene Potentiale werden als positiver oder tiefer liegend bezeichnet. Nebestehende Fig. 4 erläutert dies am einfachsten<sup>1)</sup>. Die ersten

Fig. 4.



Messungen des Eisenpotentials in Ferrosalzlösungen stammen von B. Neumann<sup>2)</sup>. Er fand  $\varepsilon_h = -0,370$  Volt. In der Folgezeit wurde eine ganze Reihe von Bestimmungen von verschiedenen Beobachtern<sup>3)</sup> angestellt, welche zwischen  $\varepsilon_h = -0,66$  und

<sup>1)</sup> Praktischer wäre es entschieden, die + -Seite oberhalb der Abszissenachse und die — -Seite unterhalb derselben zu wählen. Doch entspricht dies nicht dem Gebrauch.

<sup>2)</sup> B. Neumann, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 229 (1894).

<sup>3)</sup> R. Mugdan, Zeitschr. f. Elektr. **9**, 449 (1903). — Muthmann und Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**, 201 (1904). — F. W. Küster, Zeitschr. f. Elektr. **7**, 257 (1900). — F. Haber und F. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektr. **12**, 59 (1906). — W. H. Walker und C. Dill, Elektrochem. und Metallurg. Ind. **5**, 270 (1907). — E. Heyn und O. Bauer, Mitt. a. d. Kgl. Mat. Prüfungsamt **26**, 1 (1908). — A. Finkelstein, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 96 (1902). — Weitere Literatur s. Abegg, Auerbach und Luther, Messungen elektromot. Kräfte usw. Abhandl. d. D. Bunsenges. Nr. 5, 94 (1911).



0,30 Volt schwanken. Th. Richards und G. E. Behr<sup>1)</sup> fanden für schwammförmiges sehr reines Eisen in einer unter Wasserstoff hergestellten neutralen 1 n-Ferrosulfatlösung, gegen die Zehntelnormal-Kalomelektrode gemessen, einen Spannungsunterschied von  $-0,78$  bis  $-0,80$  Volt, also  $\varepsilon_h = -0,453$  Volt im Mittel. Nach F. Förster<sup>2)</sup>, der eine vorzügliche kritische Darstellung der hauptsächlichsten Messungen gibt, verdient dieser Richards und Behrsche Wert als der wahrscheinlichste anerkannt zu werden, während die anderen Werte teils durch den Einfluß von Sauerstoff, teils durch Beladungen mit Wasserstoff oder auch aus anderen Ursachen entstellt sind. Und zwar rühren diejenigen Werte, die unterhalb des Normalwertes von  $-0,453$  liegen, von einer veredelnden Wirkung vorhandenen Sauerstoffes oder auch von Verunreinigungen der Ferrosulfatlösung durch Ferrisulfat<sup>3)</sup> her, welches das Potential in der Weise beeinflußt, daß es niedrigere Werte annimmt. Die oberhalb dieses Wertes liegenden Werte rühren hingegen von einer gewissen Wirkung des Wasserstoffes auf das Eisen her, der mit dem Eisen eine vom Eisen elektrochemisch verschiedene Legierung bildet. Der veredelnde Einfluß von Sauerstoff, ebenso wie der verunedelnde des Wasserstoffes lassen sich leicht experimentell nachweisen.

Was den ersteren anbelangt, so läßt sich zeigen, daß das Eisen stets tiefere, d. h. edlere Potentiale annimmt, wenn man dem Sauerstoff der Luft Zutritt zu der Lösung läßt<sup>4)</sup>, eine Wirkung, die noch verstärkt wird, wenn man durch Rühren oder Einhaltung einer nur geringen Entfernung des Eisens von der Oberfläche dafür sorgt, daß stets wieder frischer Sauerstoff zu der Eisenelektrode gelangen kann<sup>5)</sup>. Auch ist in einer unter Wasserstoff hergestellten, von Sauerstoff ganz abgeschlossenen Lösung das Potential des Eisens zuerst bis über 0,1 Volt edler als  $\varepsilon_h = -0,453$  Volt, und zwar steigt der Wert zuerst relativ schnell, dann aber immer langsamer bis zu dem Normalwert an,

<sup>1)</sup> Th. Richards und G. E. Behr, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 2934 (1905).

<sup>2)</sup> F. Förster, Beiträge zur Kenntnis d. elektrochem. Verhaltens des Eisens. Abhandl. d. D. Bunsenges. Nr. 2, S. 2 ff. (1909).

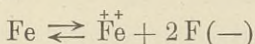
<sup>3)</sup> Höchstwahrscheinlich bei den Werten von Heyn und Bauer, welche trotz Abschluß von Luft  $\varepsilon_h = -0,40$  Volt fanden.

<sup>4)</sup> Vgl. Muthmann und Fraunberger, a. a. O.

<sup>5)</sup> Vgl. Heyn und Bauer, a. a. O.

was sich ohne Frage dadurch erklären läßt, daß das Eisen von der Berührung mit der Luft her zuerst noch etwas Sauerstoff okkludiert hat, der aber nach und nach verschwindet. Es ist dies im Einklang mit der Tatsache, daß Eisen edlere Werte annimmt, wenn man durch anodische Polarisation etwas Sauerstoff auf dem Eisen zur Abscheidung bringt. Näheres hierüber wird noch in dem nächsten Kapitel ausgeführt werden.

Der Wasserstoff hat nun gerade die entgegengesetzte Wirkung wie der Sauerstoff und es läßt sich wiederum zeigen, daß überall da, wo zu hohe, also zu unedle Werte, gefunden wurden, das Eisen Gelegenheit hatte, sich mit Wasserstoff zu beladen. So erhält man unedle Werte bis zu  $\varepsilon_h = -0,60$  Volt, wenn man das stark wasserstoffhaltige Elektrolyteisen untersucht oder die Messungen mit in Wasser abgedrehtem oder kathodisch polarisiertem, endlich auch mit im Wasserstoffstrom reduzierten Eisen anstellt. Aber auch hier tendiert das Eisen allmählich — unter bisweilen erkennbarer Abgabe von Wasserstoff<sup>1)</sup> — dem von Richards und Behr gefundenen Normalwerte zu, so daß es ohne Frage berechtigt ist, diesen Wert von  $\varepsilon_h = -0,453$  Volt, auf den sich das Eisen nach längerer Zeit einstellt, als denjenigen Wert zu bezeichnen, der dem Gleichgewichtspotential des aktiven Eisens, d. h. dem Gleichgewicht



entspricht. Auch läßt sich der Beweis hierfür dadurch erbringen, daß sich eine Abhängigkeit des gefundenen Wertes von der Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen gemäß der Nernstschen Formel in exakter Weise nachweisen läßt<sup>2)</sup>. Ob dieser Wert, dem das Potential des Eisens zustrebt, aber tatsächlich dem metallisch absolut reinen Eisen zukommt, ist eine Frage für sich. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr dieses Gleichgewichtspotential das einer gerade gesättigten Eisenwasserstofflegierung ist, welche aber — eben dadurch, daß sie sich gerade im Zustand der Sättigung befindet — elektrochemisch wohl definiert ist. Man wird sich also an den Gedanken gewöhnen müssen, daß das, was man unter Eisen versteht, eine

<sup>1)</sup> Vgl. F. Förster, a. a. O., S. 8 u. 18.

<sup>2)</sup> Über den Einfluß metallographischer Verunreinigungen des Eisens auf den Potentialwert s. Kap. 10.

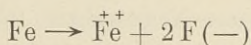


Eisenwasserstofflegierung ist und daß der Punkt, bei dem diese Legierung gerade gesättigt ist, als für das normale Eisen charakteristisch anzusehen ist, während eine Übersättigung und Untersättigung als labiler Zustand aufgefaßt werden muß.

## Viertes Kapitel.

### Das passive Eisen.

Im Gegensatz zum aktiven Eisen ist das passive Eisen dadurch charakterisiert, daß das Eisen nicht in Lösung geht, d. h. der Vorgang



sich gar nicht oder nur unmerklich abspielt.

Dieser Fall liegt vor, wenn Eisen längere Zeit anodisch polarisiert wird, so daß es also mit naszierendem Sauerstoff geraume Zeit in Berührung kommt, ferner wenn es mit konzentrierter Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder ähnlichen scharfen Oxydationsmitteln behandelt wird, endlich wenn es in Laugen  $[\text{KOH}, \text{NaOH}, \text{Ca}(\text{OH})_2]$  von mittlerer Konzentration gebracht wird.

Die älteste von Hittorf herrührende Vorstellung zur Erklärung der Passivität ist die Bildung von Oxydhäutchen auf dem Eisen, welche ähnlich den Oxyden von Nickel und Kupfer das Eisen vor weiterem Angriff schützen. Abgesehen davon, daß sich im Reflexionsvermögen und überhaupt in den optischen Eigenschaften des passiven und aktiven Eisens kein Unterschied feststellen läßt<sup>1)</sup>, sind auch Bedenken chemischer Natur nicht von der Hand zu weisen. Es müßte nämlich jene dünne Oxydschicht die besondere Eigentümlichkeit haben, sich in konzentrierten Säuren nicht zu lösen. Auch spricht das Fehlen eines elektrischen Übergangswiderstandes bei passivierten Metallen entschieden gegen das Vorhandensein des hypothetischen Oxydhäutchens. Andererseits ist es ohne Frage zutreffend, daß dünne, nur einige tausendstel Millimeter dicke, aber noch gut an den Farben dünnster

<sup>1)</sup> W. J. Müller und J. Königsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 659 (1907); vgl. a. E. Müller und F. Spitzer, ebenda.



Blättchen erkennbare Oxydschichten auf dem Eisen zugleich die Ursache eines edlen Potentials sind. Derartige dünne Oxydhäutchen untersuchten z. B. Heyn und Bauer<sup>1)</sup>. Als Stütze für die Oxydtheorie können aber diese Erscheinungen, streng genommen, nicht gelten, da ja die Oxydhaut in diesem Falle auch optisch erkennbar war.

Nach der Vorstellung der Oxydtheorie ist die auf dem Metall befindliche Oxydhaut porös (Habersche Porentheorie), so daß der Elektrolyt Zutritt zu dem darunter liegenden Metall hat. Die Oxydhaut besitzt zugleich die Fähigkeit, sich mehr oder weniger zu kontrahieren, und vergrößert und verkleinert dementsprechend die Fläche, die mit dem Elektrolyten in direkte Berührung kommt. Der stark kontrahierten Oxydhaut entspricht ein großer Durchmesser der Poren und ein relativ unedler Potentialwert, der weniger stark kontrahierten Oxydhaut ein relativ kleiner Porendurchmesser und ein relativ edles Potential. Daß derartige Phänomene bei Oxydhäuten tatsächlich vorhanden sind und das Potential beeinflussen, konnten Haber und Goldschmidt<sup>2)</sup> nachweisen.

Nach einer anderen von Le Blanc<sup>3)</sup> herrührenden Vorstellung — sie ist unter dem Namen der Reaktionsgeschwindigkeitstheorie bekannt — findet die Erscheinung der Passivität ihre Erklärung darin, daß das Metall an sich seine Ionen nur außerordentlich langsam in Lösung sendet, während die Sauerstoffabscheidung in der passivierenden Flüssigkeit oder auch bei der anodischen Polarisierung im Vergleich hierzu wesentlich rascher erfolgt. Der abgeschiedene Sauerstoff spielt nun dem passivierbaren Metall gegenüber die Rolle nicht eines fördernden, sondern eines hemmenden Katalysators. Der nach Gleichung (2) sich abspielende Lösungsvorgang wird dadurch so verlangsamt, daß er praktisch gleich Null wird. Nach Muthmann und Fraunberger<sup>4)</sup> sowie auch nach Fredenhagen<sup>5)</sup> bildet der Sauerstoff dabei mit dem Metall oberflächlich eine feste Lösung, eine Vorstellung, die sich den

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1910, S. 95.

<sup>2)</sup> F. Haber und F. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 59 (1906).

<sup>3)</sup> Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochem. 5. Aufl., S. 295 ff. (1911).

<sup>4)</sup> Muthmann und Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wiss. **34**, 201 (1904).

<sup>5)</sup> Fredenhagen, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 857 (1905).

Anschauungen der Oxydtheorie nähern würde. Wenn auch die passivierende Wirkung der anodischen Polarisation und der stark oxydierenden Säuren sich durch diese Sauerstofftheorie erklären läßt, so ist im Gegensatz hierzu nicht zu erkennen, wie diese Theorie auch auf die passivierende Wirkung der Laugen mittlerer Konzentration Anwendung finden könnte. Wir werden später sehen, daß die Passivitätserscheinung, die hier auftritt, auf ganz anderen Ursachen beruht.

F. Förster<sup>1)</sup> hat nun vor nicht langer Zeit, von der Le Blancschen Vorstellung ausgehend und unter Hinweis auf den Einfluß des Wasserstoffs auf die Passivität des Eisens denselben Gedankengang für den Wasserstoff angewendet und die Frage aufgeworfen, ob es nicht berechtigt sei, anzunehmen, daß das aktive Eisen eine Eisenwasserstofflegierung (analog der Lösung von Sauerstoff im Eisen) vorstelle und die Passivität des Eisens darin bestände, daß eben dieser Wasserstoff durch den Sauerstoff fort oxydiert würde, so daß man es dann mit einem wasserstoffarmen und demnach relativ edlen Eisen zu tun habe. Der Wasserstoff würde somit die Rolle eines aktivierenden Katalysators im Gegensatz zu der hemmenden, d. h. passivierenden Rolle des Sauerstoffs in der Le Blancschen Theorie übernehmen. Auf diese Weise läßt sich dann die durch die Sauerstofftheorie ohne Frage nicht erklärliche passivierende Wirkung der Laugen mittlerer Konzentration leicht deuten; die Laugen sind eben vermöge ihrer so außerordentlich geringen  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration in besonders geringem Maße befähigt,  $\text{H}_2$  zu entladen; in ihnen ist das Eisen keine gesättigte Eisenwasserstofflegierung mehr. Daß es außerdem und wohl in noch wesentlicherem Grade auf die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen dabei ankommt, war schon oben angedeutet worden und wird noch ausführlicher besprochen werden (Kap. 8). Die Erscheinung, daß in ganz konzentrierten Laugen das Eisen wieder ein unedleres elektrolytisches Verhalten zeigt, hat seine besonderen Gründe; es treten hier höchstwahrscheinlich Komplexionen auf, welche die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen verringern und somit das Potential verunedeln (Kap. 8). Sonderbar ist es übrigens, daß Förster selbst die Anwendung seiner Theorie auf die Passivität in den Laugen mittlerer Konzentration,

<sup>1)</sup> F. Förster, a. a. O., S. 21.



wesentlich komplizierter, nämlich wieder unter der Annahme von Schutzschichten gestaltet<sup>1)</sup>. Er nimmt an, daß das in Lösung gegangene zweiwertige Eisenhydroxyd auf dem Eisen einen Niederschlag verursacht, der es vor einem weiteren merklichen Inlösungsgehen bewahrt, eine auch schon von Walker gemachte Annahme, die ohne Frage viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil sie das Ausbleiben einer weiteren Auflösung des Eisens in sauerstofffreier Lösung zu erklären vermag (vgl. S. 10). Daß das Potential dabei noch derartig unedle Werte zeigt<sup>2)</sup>, daß ein weiteres Inlösungsgehen an sich eintreten müßte, ist der Porosität der Schicht wegen kein Widerspruch. Diese  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht wird nun im allgemeinen bei Zutritt von Sauerstoff zur Lösung dadurch beseitigt, daß das in Lösung befindliche  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oxidiert wird, wodurch die Konzentration des gelösten  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sich erniedrigt und das feste  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Lösung geht. Wird die  $\text{OH}$ -Ionenkonzentration gesteigert, so nimmt, wie Förster voraussetzt, die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ab und es bildet sich wieder eine Schutzschicht von abgeschiedenem  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Wenn dann Luftsauerstoff hinzutritt, so wandelt dieser die Schicht in eine Oxydschicht um, welche alsdann mit dem Eisen in Wechselwirkung treten und auf dieses — offenbar durch Sauerstoffabgabe — passivierend wirken soll. Diese letztere Annahme scheint aber die ganze schon an sich höchst komplizierte Erklärung hinfällig zu machen, da die Laugen bei den Konzentrationen, bei denen sie passivierend wirken, überhaupt so gut wie gar keine Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff mehr besitzen.

Kehren wir nun zu der ursprünglichen Vorstellung Försters, nämlich der Beeinflussung des Potentialwertes durch den Wasserstoffgehalt des Eisens, zurück, so ergibt sich — es seien hier die Ausführungen Försters selbst wiedergegeben — folgendes Bild<sup>3)</sup>: „Geht man aus von fein verteiltem, zunächst noch wasserstofffreiem Eisen und bringt dieses in eine luftfreie, wässrige Lösung eines Ferrosalzes, so wird es unmittelbar nach dem Eintauchen nur äußerst langsam Ferroionen aussenden, zunächst nur einen kleinen Teil des möglichen elektrolytischen Lösungsdruckes erreichen, also weit

<sup>1)</sup> F. Förster, a. a. O., S. 30.

<sup>2)</sup> Es würde hier die Vorstellung der Haberschen Porentheorie anzuwenden sein.

<sup>3)</sup> F. Förster, a. a. O., S. 25.



unter seinem Gleichgewichtspotentiale sich befinden. Immerhin aber wird es zugleich auch eine gewisse Menge Wasserstoffionen des umgebenden Wassers entladen und sich mit einem Teile des abgeschiedenen Wasserstoffes oberflächlich legieren. Die dabei entstehende Wasserstofflegierung von anfangs nur sehr kleiner Konzentration vermag nun nach unserer Annahme schneller Ionen auszusenden als das reine Eisen, ihr Potential wird unedler, die Geschwindigkeit, mit welcher die weitere Abscheidung des Wasserstoffes und die Beladung des Eisens mit diesem erfolgt, wird größer; damit steigt die Konzentration des Wasserstoffes an der Eisenoberfläche, sowie sein Potential und seine Lösungsgeschwindigkeit immer weiter an, bis die Sättigung mit Wasserstoff erreicht ist. Diese kann unter solchen Umständen nicht weiter steigen, als bis das Potential der Eisenwasserstofflegierung dem, welches das Eisen selbst, freilich erst in sehr langer Zeit, annehmen könnte, gleich geworden ist.“

Daß ein solcher mit der Zeit unedler werdender Potentialverlauf beim Eisen wirklich stets vorhanden ist, haben die Messungen von Heyn und Bauer<sup>1)</sup> deutlich ergeben.

Nach dieser Vorstellung ist also das allmähliche Sinken der Potentialwerte eines mit Wasserstoff beladenen Eisens bis zu dem Normalwerte von  $-0,453$  Volt, welchen es dann beibehält, so zu deuten, daß das Eisen überflüssigen Wasserstoff abgibt und bei dem Werte von  $-0,453$  Volt mit Wasserstoff gerade gesättigt ist. Bringt man das Eisen andererseits gleichzeitig in eine Sauerstoff abspaltende Umgebung, passiviert man es also, so oxydiert der freiwerdende Sauerstoff den Wasserstoff weg und die Passivierung ist dann eine vollkommene, wenn der Oxydationsprozeß schneller vor sich geht, als das Eisen den Wasserstoff aufnehmen und sich mit ihm legieren kann. Die Konsequenz dieser Anschauung wäre, daß man es nach Förster beim passiven Eisen mit wirklich reinem, unlegiertem Eisen zu tun hat, während nach der Le Blancschen Vorstellung das aktive Eisen den normalen und die Passivität einen anormalen Zustand vorstellt, der durch eine Lösung von Sauerstoff im Eisen verursacht wird. Der Wasserstoff würde also nach Le Blanc eine auf die Sauerstofflösung reduzierende und daher wieder aktivierende Wirkung ausüben, während

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, S. 1.

nach Förster der Sauerstoff eine den Wasserstoff oxydierende und daher passivierende Wirkung ausübt. Das Potential von  $-0,453$  Volt, welches das Eisen unter Luftabschluß in einer normalen Ferrosulfatlösung annimmt, würde demnach im Grunde nicht das Gleichgewichtspotential für reines Eisen, sondern für die eben gerade gesättigte Eisenwasserstofflegierung vorstellten. Nach Förster soll jedoch dieser Potentialwert auch zugleich das Gleichgewichtspotential des reinen Eisens selbst sein, da die Konzentration des Wasserstoffs an der Eisenoberfläche nicht weiter steigen könne, als bis das Potential der Eisenwasserstofflegierung dem, welches das Eisen selbst, freilich erst in sehr langer Zeit, annehmen könnte, gleich geworden ist. Warum dies der Fall sein soll, ist nicht recht einzusehen. Stellt doch die Eisenwasserstofflegierung einen Stoff vor, der eben eine besondere, von dem reinen Eisen verschiedene Stellung in der Spannungsreihe der Metalle haben soll. Die Annahme, daß ein möglichst niedriges Potential, d. h. das Potential des passiven Eisens, gerade das Potential des reinen Eisens vorstelle, erscheint doch viel plausibler zu sein. Es würde sich dann bei den durch Sauerstoff veredelten Potentialen nicht um Sauerstoff- oder Oxydpotentiale handeln, sondern um Potentiale des Eisens in einem solchen Zustande, in dem oberflächlich die Legierung nicht mehr besteht, sondern absolut reines Eisen vorhanden ist<sup>1)</sup>. Für eine derartige Annahme würde entschieden die schon erwähnte Tatsache sprechen, daß Oxydhäute sich auf dem passiven Eisen nie nachweisen ließen; was eine Okklusion des Sauerstoffs anbelangt, so ist eine solche natürlich möglich, aber nicht bewiesen. Daß man für die passiven Potentiale keine Abhängigkeit von der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration in der von der Theorie geforderten Weise bekommt, liegt eben daran, daß das reine Eisen sich in einem außerordentlich labilen, d. h. wasserstoffaufnahmebegierigen Zustande befindet und den ihm charakteristischen Lösungsdruck zugleich mit seinem Wasserstoffgehalt stets zu ändern imstande ist. Ob diese Vorstellungen zutreffen, muß natürlich abgewartet werden. Jedenfalls fällt diese Annahme mit dem Augenblick, wo sich optische oder elektrische Unterschiede an passivem Eisen nachweisen lassen, die eine Oxyd-

<sup>1)</sup> Vgl. E. Grave, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 513 (1911), welcher ähnliche Anschauungen entwickelt.



schicht wahrscheinlich machen. Andererseits kann man aber mit Bestimmtheit mit Förster sagen, daß die das Gleichgewichtspotential zeigenden Präparate „nicht völlig wasserstofffreies Eisen sein können, wie Richards und Behr annehmen, daß sie vielmehr gerade infolge ihres — freilich kleinen (?) — Wasserstoffgehaltes das gesuchte Gleichgewichtspotential gegen die genannte Lösung, d. h. 1 n-FeSO<sub>4</sub>-Lösung, aufweisen.“

Endlich sei noch erwähnt, daß die Möglichkeit, die Passivität durch einen Zustand des Eisens von höherer Wertigkeit zu erklären, nach Fredenhagen<sup>1)</sup> höchst unwahrscheinlich ist und als außer dem Bereich der Möglichkeit liegend, hier nicht behandelt werden soll.

## Fünftes Kapitel.

### Der Wasserstoffgehalt des Eisens.

Die Förstersche Vorstellung von dem Wasserstoffgehalt des Eisens gewinnt an Bedeutung, wenn man die auch auf anderen Gebieten gemachten Erfahrungen hinzuzieht, welche dazu führen, das Eisen ebenso wie Nickel und Kupfer als Metallwasserstofflegierungen aufzufassen. Recht interessant sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von Sieverts<sup>2)</sup>, denen die nebenstehenden Kurven entnommen sind, welche die Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes von der Temperatur für Nickel und Eisen wiedergeben (Fig. 5).

Es ist ja eine dem Physiker geläufige Tatsache, daß Metalle stets Gase enthalten, und zwar kann es sich dabei nicht nur um oberflächlich okkludierte Gase handeln, da auch beim Verdampfen der Oberflächen die inneren freigelegten Teile wieder Gas abgeben; es ist vielmehr anzunehmen, daß die meisten Metalle im Grunde Legierungen des eigentlichen Metalles mit Wasserstoff sind. Allerdings sind es nicht alle Metalle, welche beim Glühen Gase abgeben, vielmehr findet man auch solche, wie beispielsweise das Wolfram, welche selbst bei Gelbglut noch Gas absorbieren. Einheitlich kann man aber alle Metalle unter dem Gesichtspunkte ordnen,

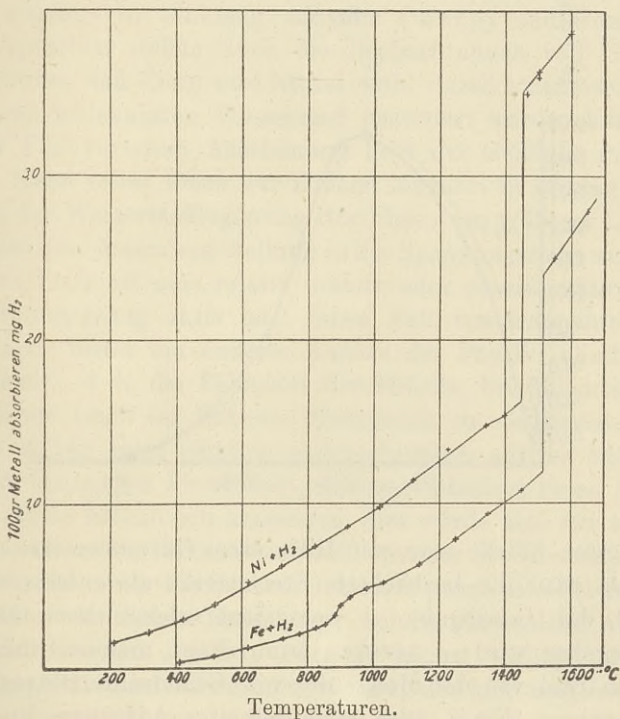
<sup>1)</sup> Fredenhagen, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 1 (1908).

<sup>2)</sup> A. Sieverts, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910) und Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 591 (1911).



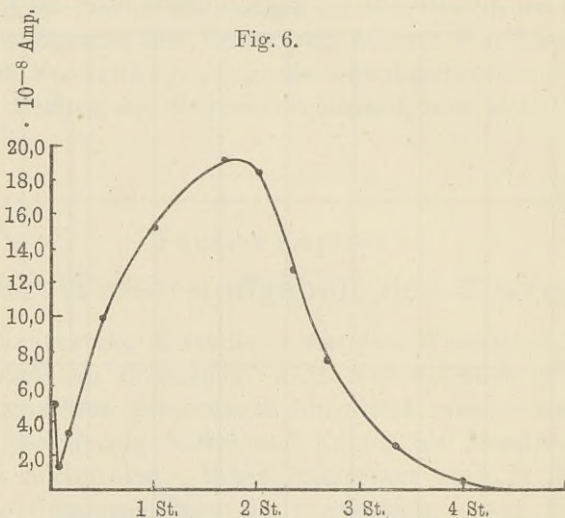
daß alle bis zu gewissen Temperaturen Gas schlucken und von da ab bei weiterer Steigerung der Temperatur Gas wieder abgeben. Beim Wolfram würde dann eben der Punkt, von dem ab Gas wieder freigegeben wird, oberhalb der Gelbglut liegen. Bei anderen Metallen, und zu diesen gehört auch das Eisen, liegt dieser charakteristische Punkt jedoch so tief, daß bei Rotglut das bei normalen Temperaturen geschluckte Gas wieder freigegeben wird.

Fig. 5.



Das vom Eisen beim Glühen abgegebene Gas besteht nun, wie sich spektral nachweisen läßt, aus Kohlenwasserstoffen, d. h. Verbindungen, die auf das Entweichen von Wasserstoff und das gleichzeitige Verdampfen des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes zurückzuführen sind. Die Entgasung des Eisens durch Glühen im Vakuum geht zuerst relativ schnell und dann sehr langsam weiter vor sich. Man kann die Gasabgabe eines im äußersten Vakuum geglühten Eisendrahtes in leicht erkennbarer Weise verfolgen, wenn man den Draht mit einem Metallzylinder von einigen Zentimetern Durch-

messer umgibt und dann zwischen Draht und Zylinder eine Spannung von mehr als 20 Volt derart anlegt, daß der Zylinder positiv gegen den Draht geladen ist. Die zugleich aus dem Draht heraustretenden Elektronen ionisieren dann das ebenfalls aus dem Draht entweichende Gas, d. h. sie zertrümmern die Gasmoleküle unter Abspaltung neuer Elektronen, die zusammen mit den direkt aus dem Gas austretenden Elektronen einen Strom er-



geben, dessen Stärke man mit Hilfe eines Galvanometers ablesen kann. Da man die beobachtete Stromstärke als annähernd proportional der Gasabgabe — wenigstens solange noch reichlich Gas abgegeben wird — ansehen kann, kann man sich auf diese Weise ein Bild von der Menge des vom Glühdrahte freigegebenen Gases machen. Fig. 6 zeigt eine derartige Aufnahme an einem 0,25 mm dicken und etwa 3 cm langen eisernen Glühdraht. Als Ordinate ist der Sättigungsstrom, als Abszisse die Zeit aufgetragen. Das Minimum gleich am Anfang der Kurve entspricht höchst wahrscheinlich dem Aufhören der Abgabe von nur oberflächlich okkludierten Gasen, die sehr rasch beim Glühen entweichen.

Interessant sind in dieser Hinsicht auch die Versuche von Charpy und Bonnerot, die an einem von 325 bis 800° heißen, aus weichem Stahl hergestellten Rohr, das innen auf ungefähr  $\frac{1}{10}$  mm Hg evakuiert war, ein bequemes Durchwandern von Wasser-



stoff nachweisen konnten, während Stickstoff das Eisen nicht zu passieren vermochte. Interessant ist ferner, daß der Wasserstoff nur in statu nascendi hindurchwanderte bzw. vom Eisen aufgenommen wurde, während für molekularen Wasserstoff das Eisen nur eine geringe Durchlässigkeit besaß. Diese Versuche sind entschieden dahin zu deuten, daß das gewöhnliche Eisen stets eine Eisen-Wasserstofflegierung darstellt, welche einen gewissen Sättigungsgrad besitzt und überschüssigen Wasserstoff von selbst wieder abgibt. In Einklang mit den Charpy und Bonnerotschen Versuchen stehen auch die Beobachtungen von Grave<sup>1)</sup>, der nachwies, daß Eisen und Nickel wohl durch ionisierten, nicht aber durch molekularen Wasserstoff passiviert werden kann.

Der Försterschen Anschauung liegt der Gedanke zugrunde, daß das Eisen selbst Ionen nur äußerst langsam in Lösung sendet, während der Wasserstofflegierung des Eisens ein größerer Lösungsdruck, also eine besondere Stellung in der Spannungsreihe zukommt. Das reine Eisen ist also relativ inaktiv oder passiv, während die Wasserstofflegierung aktiv ist. Einen Fall von frappanter Analogie hierzu bietet ein anderes Kapitel der Physik, nämlich der Photoeffekt<sup>2)</sup>, d. h. die Fähigkeit der Metalle, bei Belichtung mit kurzwelligem Licht im Vakuum Elektronen zu emittieren. Nach Stanley Allen zeigt nämlich elektrochemisch aktives Eisen den für Eisen bekannten Photoeffekt, während passives Eisen bei Belichtung keine Elektronen aussendet; dies würde also mit anderen Worten heißen: Die Eisenwasserstofflegierung ist photoelektrisch aktiv, während reines Eisen photoelektrisch passiv ist. Bei der ohne Frage außerordentlichen Bedeutung, welche eine solche Analogie erkenntnistheoretisch besitzt, wäre es höchst wichtig, daß die Allenschen Versuche wiederholt würden, um hier möglichst einwandfreie Versuchsdaten zu besitzen, auf welchen weiter gebaut werden kann. In derselben Richtung bewegen sich auch die neuerdings vielfach aufgetauchten Mutmaßungen, welche allerdings einwandfrei bis heutigen Tages noch nicht bewiesen zu sein scheinen, daß nämlich der Photoeffekt überhaupt nur dem Wasser-

---

<sup>1)</sup> E. Grave, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 513 (1911) und Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910). Betreffs des Gehaltes des Eisens an Gaseinschlüssen vgl. Goerens Metall. **7**, 384 (1910).

<sup>2)</sup> Vgl. Pohl und Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Sammlung Vieweg Heft 1, S. 81 u. 82.



stoffgehalt der Metalle (Alkalimetalle) zuzuschreiben sei und ausbleibe, wenn das Metall vollkommen entgast sei<sup>1)</sup>.

Außerordentlich interessant ist ferner eine andere Beziehung, die sich zwischen dem Photoeffekt und der Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe ergibt und die auch von Bedeutung für die Förstersche Vorstellung der Eisenwasserstofflegierung ist. Es besteht nämlich eine Beziehung zwischen der Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe und der langwelligen Grenze des normalen Photoeffektes derart, daß ein Metall schon bei um so größeren Wellenlängen lichtelektrisch erregbar ist, je unedler es ist<sup>2)</sup>. Es verdienen in dieser Beziehung die Beobachtungen von Werner<sup>3)</sup>, Wulf<sup>4)</sup> und Greinacher<sup>5)</sup> hervorgehoben zu werden, welche eine Verschiebung des Schwellenpunktes nach längeren Wellen zu für die verschiedensten Metalle feststellten, wenn sie ihre Metallschichten in einer  $H_2$ -Atmosphäre herstellten, während die Herstellung in einer  $N_2$ - oder  $CO_2$ -Atmosphäre auf die Lage der Grenzempfindlichkeit so gut wie ohne jeden Einfluß blieb. Derartige Beobachtungen sind eine entschiedene Stütze für die Anschauung, daß die Metallwasserstofflegierungen sich so verhalten, als ob sie Metalle von unedlerem Charakter wären.

Die Menge von Wasserstoff, welche das Eisen in sich aufnehmen kann, ist unter Umständen eine recht beträchtliche. Das Elektrolyteisen enthält, wie schon im dritten Kapitel erwähnt wurde, recht bedeutende Mengen von Wasserstoff, und zwar wächst dieser Gehalt an Wasserstoff mit der Stromdichte, bei der das Eisen hergestellt wurde; andererseits wirkt aber eine Erhöhung der Temperatur sowie der Azidität der Eisensalzlösung einem hohen Wasserstoffgehalt entgegen, so daß, um ein recht wasserstoffhaltiges Eisen zu erhalten, man hohe Stromdichte, tiefe Temperatur und geringe Azidität des Elektrolyten anwenden muß. Förster<sup>6)</sup> be-

---

<sup>1)</sup> Fredenhagen, Physik. Zeitschr. **15**, 65 (1914) und Küster, ebenda, S. 68, ferner G. Wiedemann und Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107 (1914). Vgl. dagegen Pohl und Pringsheim, ebenda, S. 336.

<sup>2)</sup> Vgl. Pohl und Pringsheim, a. a. O., S. 43 u. ff.

<sup>3)</sup> J. Werner, Über lichtelektrische Elektronenemissionen, Dissertation, Upsala 1913.

<sup>4)</sup> Th. Wulf, Ann. d. Phys. **9**, 946 (1902).

<sup>5)</sup> H. Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 797 (1913).

<sup>6)</sup> F. Förster, a. a. O., S. 68.

obachtete an einem Präparat, das bei  $18^{\circ}$  aus 0,01 n sauren 2,3 n  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit 3,2 Amp./qdm hergestellt war, einen  $\text{H}_2$ -Gehalt von 0,12 Proz.

Welches gerade der prozentuale Gehalt an Wasserstoff ist, welcher der gesättigten Verbindung entspricht, scheint bis jetzt noch nicht festgestellt zu sein.

Die physikalischen Eigenschaften des Eisens, insbesondere seine Härte, sind von dem Gehalt an Wasserstoff in starkem Maße abhängig. Stark wasserstoffhaltiges Eisen, also Elektrolyteisen, weist eine außerordentliche Härte, ähnlich dem abgeschreckten Eisen, auf. Etwa hieraus zu schließen, daß ganz wasserstoffarmes, also beispielsweise im Vakuum geglühtes Eisen etwa weich wäre, ist aber falsch. Im Gegenteil erweist sich ein frisch geglühter eiserner Draht als glashart und so außerordentlich spröde, daß an eine technische Verwertbarkeit von derartig behandeltem Eisen nicht zu denken ist. Augenscheinlich kommt dem gerade an Wasserstoff gesättigten Eisen ein Optimum an Weichheit zu. Modifizierend wird natürlich auch der Kohlenstoffgehalt des Eisens dabei wirken.

---

## Sechstes Kapitel.

### Die Stellung des Eisens in der Spannungsreihe und sein Lösungsdruck.

Nach der Nernstschen Lösungsdrucktheorie kommt jedem Metall — ähnlich seinem Dampfdruck — ein gewisses Bestreben zu, seine mindestwertigen Ionen zu bilden. Dieser sogenannten elektrolytischen Lösungstension der Metalle steht der osmotische Druck der schon in Lösung befindlichen Ionen gegenüber, demzufolge die Ionen bestrebt sind, sich an dem Metall abzuscheiden. Für die Metalle ist es charakteristisch, daß sie positive Ionen bilden. Die Abscheidung der Ionen ist daher mit der Bildung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenze zwischen Metall und Flüssigkeit verbunden, welche einer weiteren Auflösung des Metalles entgegenwirkt.



Der an der Grenze zwischen Metall und Flüssigkeit bestehende elektrische Zustand wird nun von der Differenz der sich entgegengewirkenden Größen des Lösungsdruckes  $P$  und des osmotischen Druckes  $p$  bestimmt.

Ist  $P > p$ , so gehen Ionen in Lösung; das Metall lädt sich negativ, die Lösung positiv auf und die elektrostatische Anziehung wirkt dem Lösungsdruck entgegen.

Ist  $P = p$ , so kommt es überhaupt zu keiner Ionenabscheidung; es kann sich daher auch keine Doppelschicht ausbilden. Zwischen Metall und Lösung besteht dann keine Potentialdifferenz.

Ist  $P < p$ , so scheiden sich die etwa schon vorhandenen Ionen am Metall ab und laden es positiv auf, die Lösung bleibt infolgedessen negativ. Es bildet sich wieder eine Doppelschicht, aber mit entgegengesetzten Belägen als im Fall  $P > p$ . Die elektrostatische Anziehung wirkt also diesmal begünstigend auf den Lösungsdruck.

Die an der Grenze zwischen Metall und Elektrolyt bestehenden Potentialdifferenzen werden durch die Nernstsche Formel

$$E = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P}{p}$$

wiedergegeben.  $\frac{R}{F}$  bedeutet die „elektrolytische Gaskonstante“  $= 0,861 \cdot 10^{-4}$ , wenn  $E$  in Volt ausgedrückt wird,  $T$  die absolute Temperatur, und  $n_e$  die Wertigkeit des Ions bedeutet, da ja die elektrische Arbeit nach dem Faradayschen Gesetz pro Grammion  $n_e EF$  ist. Setzt man  $T = 291$ , also  $= 18^\circ \text{C}$ , und verwendet man den Briggschen Logarithmus (Multiplikation mit 2,3026), so hat man

$$E = \frac{0,05771}{n_e} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Die an der Grenzfläche von Metall und Elektrolyt bestehende Potentialdifferenz ist also nur vom Lösungsdruck und dem osmotischen Druck der in Lösung befindlichen Ionen des betreffenden Metalles abhängig; da letzterer nun wieder für ein und dieselbe Ionenart — wir wollen vorderhand annehmen, daß es sich einzig um die Ionen des in die Lösung eintauchenden Metalles handelt — nur von der ihm proportionalen Konzentration der Ionen abhängt,



so kann die vorstehende Formel auch (in gebräuchlicher Buchstabenbezeichnung)

$$E = \frac{RT}{n} \cdot \ln \frac{C}{c}$$

geschrieben werden, wo  $C$  die dem Lösungsdruck  $P$  entsprechende, und  $c$  die in der Lösung tatsächlich vorhandene Ionenkonzentration bedeutet.

Lassen wir nun verschiedene Metalle in neutrale Lösungen tauchen, welche immer gerade ein Grammion pro Liter enthalten, und lassen wir auch in jede solche Lösung eine Wasserstoffelektrode, d. h. einen Platinstift, welcher oben mit einer Wasserstoffatmosphäre von 1 Atm. Druck in Berührung steht, tauchen so wird von den Metallen sich ein Teil positiv, ein anderer Teil negativ gegen die Wasserstoffelektrode aufladen. Wir werden also auf diese Art ein Bild von der relativen Stärke des Lösungsdruckes bei den einzelnen Metallen bekommen, und zwar werden die sich positiv gegen die Lösung aufladenden Metalle einen relativ geringen Lösungsdruck besitzen; es sind dies die relativ „edlen“ Metalle. Die anderen, welche sich negativ aufladen, besitzen einen relativ starken Lösungsdruck; es sind dies die relativ „unedlen“ Metalle<sup>1)</sup>.

Kationenbildner	
Mg . . . . .	— 1,482
Al . . . . .	— 1,276
Mn . . . . .	— 1,075
Zn . . . . .	— 0,770
Cd . . . . .	— 0,420
Fe . . . . .	— 0,344
Co . . . . .	— 0,232
Ni . . . . .	— 0,228
Pb . . . . .	— 0,151
H . . . . .	± 0
Cu . . . . .	+ 0,329
Hg . . . . .	+ 0,753
Ag . . . . .	+ 0,771

Anionenbildner	
J . . . . .	+ 0,520
Br . . . . .	+ 0,993
O . . . . .	+ 1,23
Cl . . . . .	+ 1,353

Eisen gehört also demnach nicht zu den unedelsten Metallen, es ist edler als Zink, aber unedler als das Kupfer und auch, was nach den vorhergehenden Kapiteln wichtig ist, da wir ja immer

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung aller bisher gemessenen Potentiale: R. Abegg, Fr. Luther und R. Auerbach, Messungen elektromotorischer Kräfte. Abh. d. D. Bunsenges. Nr. 5 (1911).

beim aktiven Eisen mit dem Vorhandensein von Wasserstoff zu rechnen haben, unedler als der Wasserstoff.

Daß die Gase sich elektrolytisch wie Metalle verhalten, darf als bekannt vorausgesetzt werden.

Bei den ganz unedlen Metallen ist es nun praktisch nie möglich, durch Konzentrationserhöhung eine positive Ladung zu erreichen, d. h. der Lösungsdruck hat bei diesen Metallen einen derartig hohen Wert, daß wegen der beschränkten Löslichkeit der entsprechenden Salze die Konzentration nie so hoch getrieben werden kann, daß  $P < p$  ist. Bei den edlen Metallen ist es indes durch Verringerung der Konzentration vielfach möglich, negative Ladungen zu erreichen. Die Ionenkonzentration ist natürlich dann eine verschwindend geringe.

Im Vorhergehenden war vorausgesetzt, daß der Lösungsdruck eines Metalles eine charakteristische konstante Größe ist.

Dies ist nun jedoch streng genommen nicht der Fall. Vielmehr hängt der Lösungsdruck eines Metalles auch von den mechanischen Einflüssen ab, welche auf das Metall einwirken. So verändert er sich beispielsweise durch innere Spannungen, äußere Beanspruchung usw., kurz gesagt mit dem Druck, unter dem das Metall an der betreffenden Stelle steht, und zwar derart, daß er mit zunehmendem Druck größer wird. Dieser Fall tritt in der Praxis besonders häufig auf. In einem gehärteten Stück Stahl werden immer Spannungen vorhanden sein; das betreffende Stück besitzt dann an den einzelnen Teilen Stellen von verschiedenem Lösungsdruck. Es bilden sich auf diese Weise dann die bekannten Lokalströme aus, die eine vorzeitige Korrosion verursachen (vgl. S. 7). Ähnlich ist es bei Stellen, die durch das Anziehen von Nieten einem gewissen Druck ausgesetzt sind. Ganz allgemein ist eine irgendwie verursachte verschiedene physikalische Beschaffenheit ein und desselben Metalles imstande, Lokalströme hervorzubringen<sup>1)</sup>. Lassen sich ja doch infolge des Ein-

<sup>1)</sup> Interessant ist in dieser Hinsicht die Theorie cellulaire von Osmond und Werth (Ann. d. mines, Paris, Serie 8, 8, 5 (1885), der gemäß nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren durch die systematische Lagerung der einzelnen Teilchen (etwa durch Streckung oder Druck) erklärt wird. Vgl. neuerdings T. Goerens über den Einfluß der Kaltformgebung auf die Eigenschaften von Eisen und Stahl. Metall. 10, 65—81 (1912). Ob der Wasserstoffgehalt des Eisens durch die Kaltformgebung beeinflusst wird, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden.



flusses der Schwere sogar Potentialdifferenzen zwischen Metallstücken von verschiedener Höhenlage nachweisen <sup>1)</sup>).

Hat man nun ein Stück Eisen mit zwei Stellen von verschiedenem Längsdruck vor sich, so sind die Potentialdifferenzen des Eisens gegen die Lösung an diesen beiden Stellen nicht gleich. An der einen Stelle ist

$$\varepsilon_I = \frac{0,0001983}{n_e} T \log \frac{P_1}{p} \text{ Volt,}$$

an der anderen

$$\varepsilon_{II} = \frac{0,0001983}{n_e} T \log \frac{P_2}{p} \text{ Volt.}$$

Die elektromotorische Kraft des Lokalstromes ist infolgedessen

$$E = \varepsilon_I - \varepsilon_2 \text{ oder } = \frac{0,0001983}{n_e} T \log \frac{P_1}{P_2} \text{ Volt}$$

oder, da  $n = 2$  ist,

$$= \frac{0,0001983}{2} T \log \frac{P_1}{P_2} \text{ Volt.}$$

Da man im Eisen nie ein reines Metall vor sich hat, sondern eine Eisenwasserstofflegierung, die ihrerseits wieder mit Kohlenstoff und womöglich auch noch anderen Metallen teils legiert ist, teils solche mechanisch eingeschlossen enthält, so muß man die bisherigen Erörterungen, welche nur für reines Eisen gelten, verlassen und sehen, welche elektrolytische Prozesse unter diesen der Wirklichkeit entsprechenden Verhältnisse zu erwarten sind.

Es ist angebracht, hier folgende Unterscheidungen vorerst ganz allgemein zu machen.

1. Ein Metall bildet mit den fremden Bestandteilen ein mechanisches Gemenge, oder 2. es bildet mit ihnen eine Legierung, oder endlich 3. es bildet mit ihnen eine neue chemische Verbindung.

1. Hat man es mit einem mechanischen Gemenge zu tun, so fragt es sich, welcher der Bestandteile der weniger edle ist. Das Gemenge sendet alsdann praktisch nur Ionen dieses unedleren Bestandteiles aus und man erhält den diesem unedlen Metall entsprechenden Potentialsprung. Die einzelnen Bestandteile haben nämlich die Tendenz, ein und dasselbe Potential gegen die Lösung anzunehmen. Das unedle Metall sucht durch Erhöhung der Kon-

<sup>1)</sup> R. R. Ramsay, Zeitschr. f. phys. Chem. 41, 121 (1902), Ref.



zentration möglichst edel zu werden und treibt die Ionen des edlen Metalles aus der Lösung heraus, indem es seine eigenen Ionen dafür in Lösung sendet. Die Tendenz des unedleren Bestandteiles ist also sich zu veredeln, die des edleren, unedler zu werden. Dieser Vorgang würde erst dann zum Stillstand kommen, wenn die Potentialsprünge beider Metalle gleich würden, was praktisch allerdings selten eintritt, da durch die im allgemeinen begrenzte Löslichkeit des unedlen Bestandteiles ein derartig edles Potential, wie es der andere Bestandteil besitzt, gewöhnlich nicht erreicht werden kann. Hat man es also mit einem Gemenge von verschiedenen Bestandteilen zu tun, so treten stets Lokalaktionen auf, es bilden sich Lokalströme aus, die die schnellere Auflösung des unedleren Metalles veranlassen (vgl. S. 7). Bringt man nun in die Lösung Ionen des edleren Bestandteiles, so suchen diese aus der Lösung auszuscheiden, bis die Potentialsprünge beider Metalle gleich geworden sind. Ein Beispiel hierfür ist die bekannte Erscheinung der Kupferabscheidung an einem in Kupfervitriol tauchenden Zinkstab. Die Wirkungsweise derartiger Lokalaktionen läßt sich bei Zink, das mit Kupfer verunreinigt worden ist, leicht demonstrieren. Wenn beide Teile des Gemenges gleich edel sind, d. h. gleichen Lösungsdruck besitzen, so tritt, wenn die Ionen beider Teile in gleicher Menge vorhanden sind, naturgemäß keine Lokalaktion auf. Bei Ungleichheit der Ionenkonzentrationen gilt aber das Vorhergesagte.

2. Hat man es mit einer Legierung oder einem Amalgam zu tun, so liegen die Verhältnisse schon verwickelter. Es sind dann zwei Fälle möglich. Einmal, daß für die Legierung dieselben Verhältnisse wie für das Gemenge gelten, dann aber auch, daß der unedlere Bestandteil in der Legierung überraschenderweise eine geringere Lösungstension als der edlere an sich in unlegiertem Zustande besitzt. Auf jeden Fall gilt aber auch wieder das für das Gemenge Gesagte, nämlich daß erst dann ein Gleichgewichtszustand eintritt, wenn so viel Ionen des einen Bestandteiles in Lösung gegangen und so viel Ionen des anderen Bestandteiles herausgetrieben sind, daß die beiden Potentialsprünge gleich geworden sind. Praktisch tritt dieser Punkt bei legierten Metallen jedoch fast nie ein, da die einzelnen Komponenten einer Legierung gewöhnlich einen sehr verschieden starken Lösungsdruck besitzen.

3. Hat man es endlich mit einer neuen chemischen Verbindung zu tun, so lassen sich die Verhältnisse von vornherein gar nicht übersehen. Die Verbindung kann einen ganz neuen unerwarteten Potentialsprung gegen die Lösung aufweisen<sup>1)</sup>. Es werden möglicherweise kombinierte Ionen in Lösung gehen, die sich dann in der Lösung erst zum Teil dissoziieren und jede für sich den ihnen eigenen osmotischen Druck aufweisen, während die Elektrode nicht den diesen Ionen entsprechenden Lösungsdruck besitzt. Die Verhältnisse liegen also in solchen Fällen äußerst kompliziert.

Vernachlässigen wir nun beim Eisen die Verunreinigungen durch andere Metalle und berücksichtigen wir vorderhand auch nicht den Kohlenstoffgehalt des Eisens, so haben wir im Eisen eine Legierung der beiden Komponenten Eisen und Wasserstoff vor uns. Es wurde früher hervorgehoben, daß nach der Försterschen Anschauung der Lösungsdruck des Eisens lediglich von dem Grade des Wasserstoffgehaltes abhängt und daß das Normalpotential von  $-0,45$  Volt gerade dem Sättigungszustande des Eisens entspricht. Wenn man ein Stück Eisen hat, das an verschiedenen Stellen infolge seines verschiedenen Wasserstoffgehaltes einen ungleichen Lösungsdruck aufweist, so müssen sich natürlich zwischen diesen Stellen auch wiederum Lokalströme ausbilden. Die Verhältnisse liegen jedoch jetzt nicht mehr so einfach, wie wenn die Verschiedenheit des Lösungsdruckes durch mechanische Ursachen (Druck usw.) hervorgerufen wäre. Man hat nämlich jetzt auch noch den Potentialsprung Wasserstoff-Wasserstoffionen zu berücksichtigen, und es bedarf an sich gar nicht mehr des Vorhandenseins verschiedener Stellen von verschiedenem Lösungsdruck am Eisen, um eine Lokalaktion zu erhalten (äußere Lokalelemente), wie dies beim reinen Eisen der Fall war. Es tritt vielmehr an allen Stellen des Eisens gleichmäßig zwischen Wasserstoff und Eisen eine Ausgleichsaktion ein (innere Lokalelemente), derart, daß der Wasserstoff gegen seine Ionen denselben Potentialsprung zu erreichen sucht, wie ihn das Eisen gegen seine Ionen besitzt. Zeigt der Wasserstoff gegen die Lösung von vornherein einen edleren Wert als das Eisen — wie dies ge-

<sup>1)</sup> Ganz analog liegen z. B. die Verhältnisse bei dem Dampfdruck von Metallen, wo die chemischen Verbindungen ihren besonderen Dampfdruck besitzen, wie dies kürzlich v. Wartenberg am  $\text{Na}_3\text{Hg}$  nachgewiesen hat (vgl. Zeitschr. f. Elektr. 20, 443 (1914).



wöhnlich der Fall ist —, so sucht der Wasserstoff durch Erniedrigung seiner Ionenkonzentration sein Potential zu verunedeln, es wird also Wasserstoff abgeschieden, während das Eisen durch Erhöhung seiner Ionenkonzentration sich zu veredeln sucht. In sauren, d. h.  $\text{H}^+$ -reichen Lösungen wird daher das Eisen äußerst intensiv in Lösung gehen und Wasserstoff äußerst intensiv abgeschieden werden. Verringert man den  $\text{H}^+$ -Ionengehalt, indem man die Lösung neutral oder alkalisch macht, so hört die Wasserstoffabscheidung auf. Allerdings ist damit durchaus noch nicht gesagt, daß kein Eisen mehr in Lösung geht, das Eisen also aufhört, aktiv zu sein und die Lösung selbst nicht ärmer an  $\text{H}^+$ -Ionen wird. Das Aufhören einer sichtbaren Wasserstoffentwicklung besagt vielmehr vorerst nur, daß der sich abscheidende Wasserstoff einen geringeren Druck als der Wasserstoff in der Elektrode besitzt. Es seien noch einige Worte zur Erörterung dieses wichtigen Punktes hinzugefügt. Hat man es mit einer Normallösung (in bezug auf die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration) zu tun, so zeigt diese bekanntlich gegen Wasserstoff vom Atmosphärendruck den Potentialsprung  $\varepsilon_{\text{Elektrode}} \rightarrow \text{Elektrolyt} = 0,0 \text{ Volt}$ . In einer solchen Normallösung besitzt also der sich abscheidende Wasserstoff gerade den Druck einer Atmosphäre. Ist der Wasserstoffdruck der Elektrode, wie dies beim noch ungesättigten Eisen sicherlich der Fall ist, geringer als eine Atmosphäre, so vermag aus einer Normallösung sich  $\text{H}_2$  abzuscheiden. Der Potentialsprung  $\varepsilon_{\text{Elektrode}} \rightarrow \text{Elektrolyt}$  ist dann  $< 0,0 \text{ Volt}$ . Wir wollen diesen Wert mit  $\varepsilon'$  bezeichnen. Es wird sich also, sobald der Potentialsprung Elektrode/Elektrolyt  $< \varepsilon'$  ist, Wasserstoff sichtbar abscheiden können. Dieser Fall tritt jetzt schon bei geringerer  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration ein, als der Normalität entspricht. Hat man es mit gesättigtem Eisen zu tun, so muß die Lösung an Wasserstoffionen normal sein, damit Wasserstoffabscheidung eintritt. Bei übersättigter Elektrode hingegen wäre schon eine größere  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration notwendig, um eine Abscheidung hervorzubringen, wenn nicht das Gas von selbst aus der Elektrode entweichen würde, sobald das Eisen übersättigt ist. Denn Übersättigung heißt ja, daß das Gas schon unter einem größeren als Atmosphärendruck steht. Geringe Übersättigungen sind jedoch, wie aus den besonders unedlen Potentialen am Elektrolyteisen besonders bei rauen Oberflächen hervorgeht, immer-

hin möglich. Die geringste Wasserstoffabscheidung hat aber dann selbst in Lösungen von normaler  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration eine Gasabscheidung zur Folge, welche natürlich noch nicht vor sich gehen würde, wenn auch die ganze Atmosphäre unter demselben erhöhten Druck stände. Auch sucht derartiges mit Wasserstoff überladenes Eisen durch Abgabe gasförmigen Wasserstoffs — und gleichzeitige Veredelung seines Potentials — zu dem Potentialwert zu gelangen, der der Sättigung, d. h. dem Gleichgewicht des Eisens mit der Lösung, entspricht, ebenso wie das ungesättigte Eisen durch Aufnahme des sich abscheidenden Wasserstoffes zu demselben Werte — unter diesmal gleichzeitiger Veredelung seines Potentials zu kommen sucht. Hierdurch ist nun zugleich erklärlich, warum beim Rosten das Eisen nur unter besonderen Umständen, nämlich dann, wenn es vorher mit kochender Kalilauge behandelt oder kathodisch polarisiert wird, Wasserstoffentwicklung zeigt. Nur wenn das Eisen mit Wasserstoff übersättigt ist, oder falls es dies noch nicht ist, nur in  $\text{H}^+$ -ionenreichen Elektrolyten, d. h. in Säuren, kann es zu sichtbarer Wasserstoffentwicklung kommen. Um das Ausbleiben einer solchen zu erklären, war, wie im zweiten Kapitel schon erwähnt wurde, von Walker und Pfeleiderer angenommen worden, daß die sofortige Oxydierung des naszierenden Wasserstoffs durch den in Lösung befindlichen Sauerstoff eine Wasserstoffentwicklung verhindere. Dann müßte jedoch beim Eisen bei Luftabschluß wenigstens anfänglich Wasserstoffentwicklung zu beobachten sein. Die langsame Verunedelung des Potentials eines ungesättigten Stückes Eisen macht indeß die Annahme der Wasserstoffabsorption des Eisens in hohem Grade wahrscheinlich, obgleich eine teilweise gleichzeitige Oxydierung des Wasserstoffs ja auch durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt. Eine sichere Entscheidung darüber, ob letztere Annahme überhaupt nicht zutrifft, ist bisher noch nicht getroffen.

Natürlich ist, ganz abgesehen von diesen Erörterungen beim Ausbleiben einer sichtbaren Wasserstoffentwicklung, auch die Möglichkeit gegeben, daß zwischen den Komponenten der Legierung Gleichgewicht eingetreten, oder daß der Wasserstoff womöglich unedler als der andere Bestandteil geworden ist; auch ist endlich die Möglichkeit vorhanden, daß das Metall seinen Wasserstoffgehalt verloren hat, was beim Eisen nach der Förster-



schen Vorstellung heißen würde, daß es passiv geworden ist. Ganz allgemein gesagt, ist also aus dem Ausbleiben einer sichtbaren Wasserstoffentwicklung nicht zu folgern, daß das betreffende Metall sich etwa nicht im aktiven Zustande befindet. Vielmehr lassen sich, streng genommen, überhaupt keine bindenden Schlüsse aus dem Fehlen einer solchen Erscheinung ziehen.

Wir wollen nun an Hand der Betrachtungen, die wir anstellten, wiederum auf die Passivität des Eisens zurückkommen und auf einige Punkte bei der Erklärung von Passivitätserscheinungen nochmals eingehen, und zwar handelt es sich speziell um die Erklärung dafür, daß das Eisen in Laugen mittlerer Konzentration Passivität zeigt, und dann des weiteren, daß es bei ganz hohen Konzentrationen wieder aktiv ist. Wir wollen uns zugleich dessen entsinnen, daß Förster (vgl. Kap. 4, S. 19) die Passivität in den Laugen durch die Bildung einer Oxyd-Oxydulschicht erklären wollte, welche durch Sauerstoffabgabe veredelnd auf das Eisen wirken sollte.

Geht man nun davon aus, daß das Vorhandensein von Oxydul- oder Oxydschichten beim passiven Eisen höchst unwahrscheinlich ist, so fragt es sich, ob man nicht die Erscheinung, daß das Eisen nur in Alkalilaugen mittlerer Konzentration passiv ist, auch auf andere Weise erklären kann. Wenn man die vorher diskutierte Vorstellung zugrunde legt, daß das Eisen als eine Eisen-Wasserstofflegierung aufzufassen ist, so ist es ganz plausibel, daß mit zunehmender  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration das Eisen auch weniger stark in Lösung geht, also edler wird. Zugleich hat man aber auch folgende Faktoren zu berücksichtigen: einmal das Sauerstofflösungsvermögen der Laugen, das mit zunehmender  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration abnimmt und — was für die Verunedelung bei höheren Konzentrationen eine Rolle spielen wird — die Komplexbildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Hat man es mit geringer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration zu tun, so ist das Eisen aktiv und wird aktiv gehalten dadurch, daß der Sauerstoff durch Oxydation des Oxyduls zu Oxyd (also Rostbildung) die Oxydulschichtbildung, d. h. die Sättigung der Lösung an Oxydul verhindert. Die Komplexbildung ist noch gering und spielt noch keine Rolle.

Bei Laugen mittlerer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration kann infolge der Konzentrationsverhältnisse der  $\text{H}^+$ - und  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen ein Zustand

eintreten, bei dem das Eisen nicht mehr die unedlere Komponente der Legierung ist, sondern ein edleres Potential als der Wasserstoff besitzt. Daß dies in Laugen mittlerer Konzentration der Fall ist, zeigte Mugdan<sup>1)</sup>, der das Potential des Eisens in 0,05 *n.* KOH  $E_h = +0,06$  fand, während nach Smale<sup>2)</sup> das Potential von Wasserstoff in KOH  $E_h = -0,74$  beträgt<sup>3)</sup>. Außerdem ist die Sauerstoffaufnahmefähigkeit der Laugen mittlerer Konzentration schon wesentlich geringer geworden und die Komplexbildung andererseits, obgleich sie voraussichtlich schon in geringem Grade vorhanden ist, doch noch nicht stark genug, um das Potential wesentlich zu beeinflussen.

Bei ganz konzentrierten Laugen hingegen nimmt die Komplexbildung zu; das Eisen geht unter direkter Bildung des Hydroxyduls in Lösung und nimmt infolgedessen ein um einige Zehntel Volt unedleres Potential als bei mittleren Konzentrationen an. Eine Rostbildung tritt aber trotzdem nicht ein, da die konzentrierten Laugen für Sauerstoff so gut wie überhaupt gar kein Lösungsvermögen mehr besitzen. Am Eisen läßt sich die Komplexbildung dadurch erkennen, daß beispielsweise glattes, blankes Eisen aufgeraut wird und einen leichten grauweißlichen Schimmer annimmt, der jedoch nicht stark genug ist, um dem Eisen das Aussehen einer immerhin noch blanken Fläche zu nehmen. Das Aussehen des Metalles ist aber doch nicht mehr ein so silberartig weißes wie in Laugen mittlerer Konzentration.

Das Potential, welches das Eisen in Laugen annimmt, hängt nun auch natürlich sehr von dem Wasserstoffgehalt des Eisens selbst ab, und es ist leicht erklärlich, daß fein verteiltes Eisen in Laugen von bestimmter Konzentration noch aktiv sein kann, während glattes kompaktes Eisen sich schon passiv verhält. Es liegt dies ohne Frage daran, daß fein verteiltes Eisen eine weit größere Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff besitzt als kompaktes Eisen. Es verhält sich also vollkommen analog dem Platin; Platinschwamm besitzt auch eine erhöhte Fähigkeit, Wasserstoff zu okkludieren.

Aus diesen Darlegungen geht gleichzeitig hervor, daß die Passivität des Eisens in Laugen mittlerer Konzentration und in

<sup>1)</sup> Mugdan, Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, S. 442.

<sup>2)</sup> Smale, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 385.

<sup>3)</sup> Ausführlicheres über das Potential des Eisens in Laugen s. später.



stark oxydierenden Agenzien, wie beispielsweise Chromsäure, eine prinzipiell verschiedene ist. In den Laugen besitzt das Eisen noch einen gewissen Wasserstoffgehalt und kann trotzdem passiv sein, während in der Chromsäure oder in konzentrierter Salpetersäure der Wasserstoff mehr oder weniger stark oberflächlich fortoxydiert worden ist, denn auch in Lösungen, in denen gewöhnliches Eisen sofort aktiv ist, bleibt einmal passiviertes Eisen noch eine Zeitlang passiv.

## Siebentes Kapitel.

### Die Beeinflussung der Aktivität durch Chloride und Schutzschichten.

Die Ionen der Halogene besitzen eine stark aktivierende und auch die Passivität verhindernde Wirkung. Der Mechanismus dieses Effektes ist bis heutigen Tages ein noch ziemlich ungeklärter und man ist in dieser Hinsicht eigentlich nur auf Vermutungen angewiesen. Nimmt man die Bildung von Deckschichten als Ursache von Passivitätserscheinungen an, so ist es wohl möglich, daß die Halogenionen analog den Anschauungen von Haber und Goldschmidt<sup>1)</sup> die Ausbildung dieser Schichten beeinträchtigen. Andererseits hat auch die Annahme einer direkten Einwirkung frei werdenden Chlors eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, worauf die Tatsache hindeutet, daß Chrom und Nickel um so schwerer in salzsäurehaltiger  $H_2SO_4$  passivierbar sind, je größer der Gehalt an  $HCl$  ist, ferner daß bei gleichkonzentrierten Lösungen der Chloride die Stärke der aktivierenden Wirkung gleich groß ist.

Diese gleichmäßige Wirkung der Chloride und auch die Ähnlichkeit in der Wirkungsweise der Salzsäure und der Chloride wird erklärlich, wenn man sich der Tatsache erinnert, daß man das gelöste  $Fe(OH)_2$  ja auch zum Teil in kolloidalem Zustande in der Lösung hat, und daß, wie bekannt, die Chloride und die Salzsäure vorzugsweise eine ausfällende Wirkung für die Kolloide besitzen. Es ist aber durchaus möglich, daß hierdurch nicht nur

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 59 (1906).

das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Fe}].[\text{OH}]^2$ , sondern auch die Dissoziationskonstante der kristalloiden Phase in dem Sinne verändert wird, daß die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration zunimmt. Auch ist des weiteren die Bildung von komplexen  $\text{FeCl}_3$ -Ionen möglich, wenn nicht sogar höchst wahrscheinlich. Auch diese würden die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration herabdrücken und auf diese Weise verunedelnd wirken. Alle diese in das Gebiet der Kolloidchemie hineinspielenden Vorgänge, auf die wir auch im nächsten Kapitel noch zu sprechen kommen werden, sind leider bis heute noch so gut wie ganz unaufgeklärt geblieben. So viel steht nur fest, daß sie jedenfalls für das Potential des Eisens von Bedeutung und insbesondere die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen zu beeinflussen imstande sein müssen.

Im Gegensatz zu der aktivierenden Wirkung der Chloride beobachtet man eine passivierende Wirkung durch irgend welche besonderen Ionenarten nie. Wenn ein Aufhören der Aktivität eintritt, so sind die Ursachen hierfür entweder die veredelnde Wirkung des Sauerstoffs oder das Entstehen irgend welcher leicht bemerkbarer Schutzüberzüge. So beobachtet man in manchen Fällen, daß das Reaktionsprodukt des Eisens mit der Lösung schützend, einem Anstrich ähnlich, das Eisen bedeckt und daher scheinbar die Aktivität aufheben kann. Diesen Fall hat z. B. Mugdan<sup>1)</sup> in  $\text{KMnO}_4$  gefunden. Auch kann unter Umständen, beispielsweise nach längerem Kochen in konzentrierter Alkalilauge, ein derartiger Überzug von Ferroferrioxyd ein Abnehmen der Aktivität vortäuschen. Bisweilen beobachtet man auch eine ähnliche Wirkung bei Säuren, wenn sich auf dem Eisen ein dichter Schlamm von schwarzem Oxydul-Oxyd festsetzt. Ein Abwischen der schützenden Schicht stellt aber stets sofort die normalen Potentialverhältnisse wieder her. Ebenso wie dies schlammige Oxydul-Oxyd wirkt das beim Walzen oder Gießen des Eisens entstehende, unter dem Namen Hammerschlag bekannte feste Oxydul-Oxyd.

Ein mit reinem Oxyd bedecktes, also verrostetes Eisen zeigt im allgemeinen einen edleren Potentialwert als reines Eisen. Der Sauerstoff, welchen das Oxyd katalytisch abgibt, übt eine veredelnde Wirkung aus. Dieser Einfluß ist um so ausgeprägter, je

<sup>1)</sup> l. c.



weniger sauerstoffhaltig die Lösung selbst ist. Man erhält daher eine relativ starke Veredelung des Potentials durch eine vorhandene Rostschicht in einer luftfreien Lösung, während in einer von der Luft nicht abgeschlossenen Lösung das Potential verrosteten Eisens nur unmerklich edler als des rostfreien Eisens ist<sup>1)</sup>. Dies letztere Resultat war schon früher von Mugdan gefunden worden<sup>2)</sup>. Die vielfach in der Literatur angetroffene Behauptung, daß der Rost zu Lokalströmen Veranlassung gibt, trifft also in der Praxis, wo man es immer mit einem Überschuß von Sauerstoff zu tun hat, nicht zu.

## Achtes Kapitel.

### Die Potentiale des Eisens in den Elektrolyten.

Wenn auch, wie hervorgehoben wurde, die Potentiale verschiedener Eisenorten in der gleichen Flüssigkeit keinen Schluß auf ihre relative Korrosionsfähigkeit zulassen, so liegt die Sache doch anders, wenn man ein und dieselbe Eisensorte in verschiedene Elektrolyte bringt. Hier lassen die Potentiale des Eisens — im allgemeinen wenigstens — eine Entscheidung darüber zu, ob das Eisen in der betreffenden Lösung überhaupt die Möglichkeit des Rostens besitzt oder vor dem Inlösengehen geschützt ist. Denn das Potential gibt ja darüber Aufschluß, ob man das Eisen in der betreffenden Flüssigkeit im aktiven oder passiven Zustande vor sich hat.

Nach der in den vorigen Kapiteln dargelegten Anschauung, daß das Eisen eine Eisen-Wasserstofflegierung vorstellt und der Lösungsdruck dieser Legierung wesentlich von der Sättigung an Wasserstoff abhängt, muß das an einem Eisenstück sich einstellende Potential erstens wesentlich von der Beschaffenheit des Eisens in dieser Hinsicht, d. h. von seinem Wasserstoffgehalt abhängig sein. In zweiter Linie wird es durch die Konzentrationen der  $\text{Fe}^{++}$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung bestimmt. Der

<sup>1)</sup> Vgl. Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, S. 55.

<sup>2)</sup> Mugdan, a. a. O.

erste Umstand bewirkt, daß verschiedene Stücke Eisen in derselben Lösung ein verschiedenes Potential zeigen können, worauf in der Praxis stets zu achten ist, der zweite, daß dasselbe Stück Eisen in verschiedenen Lösungen verschiedene Potentialwerte annimmt.

Was den ersten Umstand anbelangt, so wissen wir, daß starke Oxydationsmittel dem Eisen seinen Wasserstoffgehalt nehmen und so passivierend, d. h. veredelnd auf das Eisen einwirken können. Auch dem Sauerstoff der Luft kommt eine gewisse oxydierende und daher veredelnde Wirkung zu, und es ist deshalb von vornherein bei allen Potentialmessungen des Weiteren darauf Rücksicht zu nehmen, ob der Elektrolyt ein Aufnahmevermögen für den Luftsauerstoff besitzt, und wie stark der Gehalt an Luftsauerstoff in der betreffenden Flüssigkeit tatsächlich ist. Führt man die Messung ohne Abschluß von der Luft aus, so kann man wegen der unbegrenzten Sauerstoffmenge der Luft stets annehmen, daß die Lösung wenigstens annähernd gesättigt ist, wenn auch hier, wie Heyn und Bauer zeigten<sup>1)</sup>, die Eintauchtiefe, d. h. die Verringerung des Sauerstoffgehaltes mit zunehmender Tiefe, eine Rolle spielt.

Eine andere merkwürdige Beeinflussung der Potentialwerte, die an dieser Stelle gleich erwähnt werden möge, besteht darin, daß das Potential des Eisens auch davon abhängig ist, ob der Elektrolyt relativ zu der Elektrode in Ruhe ist oder durch einen Gasstrom bewegt wird. Man könnte auf den ersten Blick meinen, daß diese Wirkung identisch mit der Beeinflussung des Potentials durch Sauerstoff wäre. Dem ist aber nicht so, denn man findet, wie Heyn und Bauer zeigten, ebenfalls eine Veredelung des Potentials, wenn man einen Stickstoffstrom durch die luftfreie und unter Stickstoffatmosphäre stehende Lösung hindurchleitet; die Wirkung ist zwar nicht so stark wie beim Sauerstoff, aber doch noch merklich vorhanden; es scheint daher möglich zu sein, daß außer der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs auch noch eine andere Beeinflussung des Potentials durch die Gase vorhanden ist, welche ihnen in verschiedener Stärke zukommt und welche möglicherweise mit der Elektrizitätserregung von Gasen beim Durchgehen durch Elektrolyte in Zusammenhang

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, S. 52, 55.



stehen mag<sup>1)</sup>. Die Bewegung des Rührens an sich bewirkt eine innigere und stärkere Berührung des Gases mit dem Eisen, und wirkt so verstärkend auf den Effekt, ganz gleich, ob man es mit Sauerstoff oder Stickstoff zu tun hat. Mißt man das Potential eines Eisenstückes in einem mit der Luft in Verbindung stehenden Elektrolyten, so wirkt jedes Rühren, wie Heyn und Bauer zeigten<sup>2)</sup>, daher veredelnd auf das Potential, solange die Lösung noch Sauerstoff absorbiert enthält; bei ganz konzentrierten Lösungen, hört diese Wirkung auf, ja es tritt sogar eine leicht verunedelnde Wirkung ein. Höchstwahrscheinlich dürfte diese auf der fördernden Wirkung des Rührens auf die Komplexbildung beruhen; möglich, daß aber hier auch andere Erscheinungen — vielleicht ebenfalls Adsorptionserscheinungen oder Störungen derselben — ihre Hand im Spiele haben. In der etwaigen Entfernung von Rostschichten ist dieser verunedelnde Einfluß jedenfalls nicht zu suchen; denn die Entfernung von Rost durch Abpinseln vermag den fraglichen Effekt nicht zu geben.

Was nun den zweiten Umstand, nämlich die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen anbelangt, so erinnert man sich zweckmäßig daran, daß das Inlösengehen des Eisens von der Differenz des Spannungswertes des Eisens  $E'_f$  und des Wasserstoffs  $E_h$  in derselben Lösung abhängt, und zwar so, daß das Eisen in Lösung geht, wenn

$$E'_f > E_h^3) \text{ ist.}$$

Da der Einfluß des Sauerstoffs vorderhand ausgeschlossen sein soll, wird der Spannungswert des Eisens mit  $E'_f$  statt  $E_f$  bezeichnet.

Die Spannungswerte von Eisen und Wasserstoff hängen nun, abgesehen von der Veränderlichkeit des Lösungsdruckes des

---

<sup>1)</sup> Danach müßte dieser Effekt sich mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten, zuerst stark und dann schwach anwachsend, bemerkbar machen. Nach Coehn und Mozer, Ann. d. Phys. **43**, 1048 (1914), besteht dieser Effekt in der Adsorption positiver Ionen — wohl  $\text{H}^+$ -Ionen —, so daß die Wirkung eine Verminderung der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration im Elektrolyten, d. h. schwache Alkalität und somit Veredelung des Potentials der Eisen-Wasserstofflegierung sein würde.

<sup>2)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, S. 52, 55.

<sup>3)</sup> Einen ähnlichen Ansatz machen Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1910, S. 63.

Eisens schon durch mehr oder weniger starken Wasserstoffgehalt, von der Konzentration der entsprechenden Ionen ab.

Es bezeichne  $m$  die Zahl der vorhandenen  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen und  $y$  die der  $\text{H}^+$ -Ionen. Das Produkt der  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen muß immer gleich der Dissoziationskonstanten des Wassers  $10^{-14}$  sein. Geht Eisen in Lösung, so treibt es Wasserstoff heraus; die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen wird also geringer und die der  $\text{OH}^-$ -Ionen überwiegt, d. h. die Lösung wird alkalisch. Die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen fällt mit zunehmendem  $\text{Fe}^{++}$ -Ionengehalt außerordentlich stark<sup>1)</sup>, umgekehrt steigt die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen mit abnehmendem  $\text{H}^+$ -Ionengehalt.

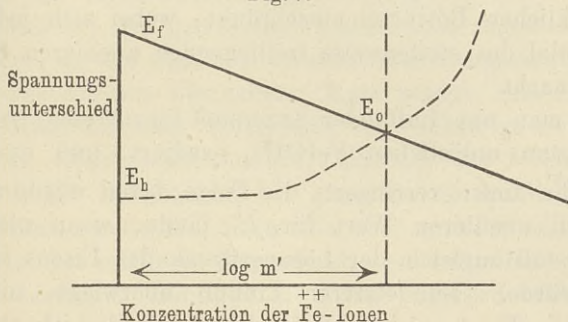
Nun ändern sich mit der Konzentration die Spannungswerte von Wasserstoff und Eisen in folgender Weise (vgl. S. 29):

$$-E_f = C_1 - 0,029 \log m,$$

$$-E_h = C_2 - 0,058 \log y.$$

Trägt man die Werte von  $E_f$  und  $E_h$  als Funktion von  $\log m$  — der  $\log$  wird aus praktischen Gründen gewählt — auf, so er-

Fig. 7.



hält man für  $E_f$  eine mit wachsenden Werten von  $\log m$  abfallende und für  $E_h$  eine mit wachsenden Werten von  $\log m$  ansteigende Kurve. Beide Kurven schneiden sich in einem der Konzentration  $\log m'$  und dem gemeinsamen Spannungswert  $E_0$  entsprechenden Punkte. Bei Erreichung dieser Konzentration würde ein Inlösengehen des Eisens aufhören<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, Abb. 122, Taf. VI.

<sup>2)</sup> Bis hierhin entspricht die Darstellung den Ausführungen von Heyn und Bauer.



Wir wollen nun bei den Elektrolyten zwischen (möglichst) reinem Wasser, Salzlösungen, Säuren und Basen unterscheiden und diese drei Gruppen nacheinander betrachten.

I. Bei reinem destilliertem Wasser ist — wobei wieder der Sauerstoff vorerst ausgeschlossen sein soll — eine gewisse Löslichkeit für  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  vorhanden. Man könnte nun meinen, daß sich möglicherweise so viel Eisen auflösen würde, bis  $E_h = E'_f$  geworden wäre. Dies ist aber nicht der Fall. Vielmehr ist die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  augenscheinlich eine geringere, als diesem Punkt entspricht. Man ersieht dies daraus, daß das Eisen, das in luftfreiem Wasser sich nach sehr kurzer Zeit nicht mehr weiter auflöst, ein Potential von  $-0,805$  bis  $0,81$  Volt<sup>1)</sup> gegen die Kalomelelektrode aufweist, also ein Potential, das wesentlich unedler als das des Wasserstoffs ist. Zu einem solchen Potential gehört eine Lösung von ganz erheblicher  $\text{O}\bar{\text{H}}$ -Ionenkonzentration ( $\text{O}\bar{\text{H}} = \text{ungefähr } 10^{-5}$ ). Eine derartige Alkalität tritt aber bei Eisen in destilliertem, ursprünglich neutralem Wasser nicht ein. Es ist daher vielmehr anzunehmen, daß sich eine Schutzschicht von Oxydul bildet, die das weitere Inlösunggehen zu unmerklichen Beträgen einschränkt, wobei sich jedoch noch das Potential des stellenweise freiliegenden unedleren Eisens bemerkbar macht.

Läßt man nun Luft oder Sauerstoff hinzutreten, so wird das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zum unlöslichen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oxydiert, und es wird die Zahl der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen verringert; die Folge davon würde sein, daß man einen unedleren Wert für  $E'_f$  fände, wenn nicht durch den Sauerstoff zugleich der Lösungsdruck des Eisens selbst verringert würde. Da letzterer Einfluß überwiegt, nimmt das Potential des Eisens einen edleren Wert an. Bezeichnet man das Potential bei Zutritt von Luft mit  $E_f$ , so ist

$$E_{f\text{H}_2\text{O}} \leq E'_{f\text{H}_2\text{O}},$$

und zwar beträgt die Veredelung nach Heyn und Bauer ungefähr  $0,1$  bis  $0,2$  Volt.

Für die weiteren Erörterungen ist nun wichtig, sich folgendes vor Augen zu halten. Das in Lösung gegangene Eisen ist in zwei verschiedenen Phasen im Lösungsmittel (Wasser) vorhanden, nämlich erstens in der kristalloiden Phase, d. h. der nor-

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908, S. 52, 55.

malen, Ionen bildenden Phase und zweitens in der kolloidalen Phase, d. h. als nicht dissoziierte Molekülkomplexe. Sehen wir von der Veränderung des Lösungsdruckes durch den Wasserstoffgehalt des Eisens ab, den wir für die folgenden Betrachtungen als konstant annehmen wollen, so ist das Potential des Eisens allein durch die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen der kristalloiden Phase bestimmt. Zu berücksichtigen ist natürlich schließlich auch der Einfluß des Wasserstoffgehaltes. Er ist aber nur für den Ausgangswert bei den jetzt folgenden Betrachtungen von Einfluß, nämlich dafür, ob wir den Wert — 0,805 oder — 0,81 für destilliertes Wasser ansetzen wollen; auf die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des Elektrolyten an einem anderen Salz, welche wir jetzt betrachten wollen, ist er aber ohne weiteren Einfluß. Wir kommen somit auf

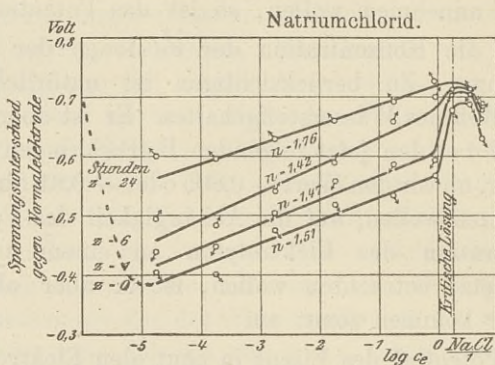
II. das Potential des Eisens in neutralen Elektrolyten. Wenn man verschiedene von demselben Eisen stammende Stücke in denselben Elektrolyten, aber unter Veränderung der Konzentration desselben, hineintaucht, so ändert sich das Potential des Eisens mit der Konzentration des Elektrolyten, und zwar nimmt das Potential bei den geringsten Spuren eines zugesetzten Salzes edlere Werte an, die aber mit zunehmender Konzentration wieder zu unedleren Werten übergehen. Kurz gesagt, das Eisen weist in Elektrolyten bei ganz bestimmten von Elektrolyt zu Elektrolyt wechselnden Konzentrationen ein Optimum des Potentials auf; dieses Optimum kann schon bei ganz außerordentlich geringen Konzentrationen auftreten, kann sich aber auch bei anderen Elektrolyten erst bei mittleren Konzentrationen einstellen. Ganz konzentrierte Lösungen bedingen stets ein außerordentlich unedles Potential, bisweilen ein noch unedleres, als es das Eisen in destilliertem Wasser besitzt. Als Beispiel für einen Fall, wo das Optimum bei so außerordentlich starker Verdünnung liegt, daß praktisch nur von einer stetigen Verunedelung mit zunehmender Konzentration gesprochen werden kann, diene eine Kochsalzlösung (Fig. 8), als Beispiel für eine Lösung, wo es bei mittlerer Konzentration liegt, das Calciumbicarbonat (Fig. 9). Sowohl diese beiden als auch die folgenden Figuren entstammen der Arbeit von Heyn und Bauer<sup>1)</sup>, welche über die Abhängigkeit des Potentials von

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1908.



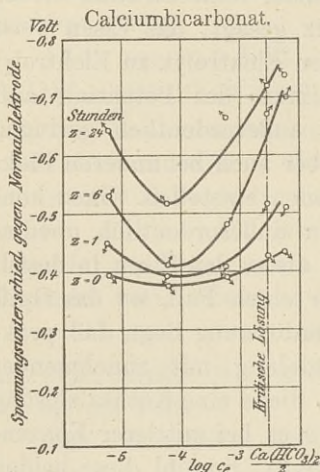
der Konzentration des Elektrolyten ein vorzügliches Material zusammengestellt haben. Als Abszissen sind die Logarithmen der Konzentrationen und als Ordinaten die Potentialwerte auf-

Fig. 8.



getragen. Die einzelnen Kurven sind zu verschiedenen Zeiten nach Eintauchen des Eisens in die Lösung aufgenommen. Man sieht, daß das Maximum mit wachsender Zeit immer stärker ausgeprägt wird, d. h. je unedler das Potential gleich beim Eintauchen

Fig. 9.



ist, desto mehr verunedelt es sich in der ersten Zeit weiter. Daß der Grund hierfür die mit zunehmender Unedlichkeit verstärkte Wasserstoffabscheidung ist, war schon an anderer Stelle erwähnt worden.

Wie ist nun dieses beobachtete Optimum des Potentials bei den indifferenten Elektrolyten zu erklären? Wir haben uns dessen zu entsinnen, daß das  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — und ebenso das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — auch in kolloidalem Zustand vorhanden ist. Ferner ist zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Konzentration sich in zunehmendem Maße Komplexionen bilden, welche durch die

damit bedingte Abnahme der Konzentration der normalen  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen verunedelnd auf das Potential wirken. Das Minimum, das bei  $\text{NaCl}$  schon bei ganz verdünnten Lösungen und bei  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  erst bei

mittleren Konzentrationen liegt, dürfte vielleicht durch die fällende Wirkung der Salze auf das kolloidale  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zu erklären sein. Bei den Chloriden ist die stark fällende Wirkung von schon geringen Konzentrationen bekannt. Da, wo das Optimum der fällenden Wirkung liegt, ist die Löslichkeit der kristalloiden Phase am geringsten. Außerdem ist es aber in hohem Grade wahrscheinlich, daß nicht nur die Löslichkeit, sondern auch das Dissoziationsgleichgewicht  $\frac{[\text{Fe}][\text{OH}^2]}{\text{Fe}(\text{OH})_2} = K$  durch den Einfluß des

gefällten Kolloids in der Weise geändert wird, daß die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration größer, das Potential also edler wird. Der Verlauf der Potentialkurven würde sich also so erklären, daß durch die fällende Wirkung des Elektrolyten beim Kochsalz sofort, beim Calciumbicarbonat erst bei etwas höheren Konzentrationen ein Minimum des Potentials entsteht und daß nach diesem Minimum durch die stetige Zunahme in der Bildung von Komplexionen eine langsame Verunedelung mit zunehmender Konzentration sich wieder bemerkbar macht.

Beim Kochsalz erklärt sich die scheinbare Veredelung bei den höchsten Konzentrationen wohl durch Ablagerung von ausgeschiedenem  $\text{NaCl}$  auf dem Eisen; sie ist wohl demnach nur eine vorgetäuschte.

Wenden wir uns nun zu den Lösungen gewisser Salze, in denen man ein stark edles Verhalten des Eisens, sogenannte Passivität beobachtet. Auf die Ursachen dieser Erscheinung unter Zugrundelegung der von Förster aufgestellten Theorie der Eisen-Wasserstofflegierungen waren wir schon früher eingegangen (vgl. Kap. 4). Die Passivität beruht danach auf der stark oxydierenden Wirkung des betreffenden Elektrolyten und der damit zusammenhängenden Verringerung des Lösungsdruckes des Eisens.

Es seien hier zwei von Heyn und Bauer aufgenommene Kurven, die eine von Chromsäure<sup>1)</sup>, die andere von Kaliumchromat, gebracht (Fig. 10 und 11).

Bei Chromsäure zeigt sich, daß die Veredelung des Potentials einfach proportional der Zunahme der Konzentration, also der oxydierenden Wirkung, zunimmt, während bei Kaliumchromat die

---

<sup>1)</sup> Es erscheint angebracht, die Chromsäure hier schon zu besprechen, obgleich sie eigentlich in Abschnitt III gehört.



zunehmende Bildung von Komplexionen bei den konzentrierteren Lösungen eine Umkehr zu unedleren Werten zur Folge hat.

Fig. 10.

Chromsäure.

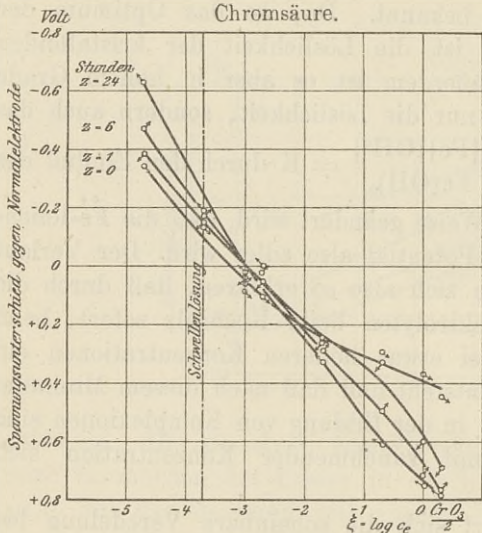
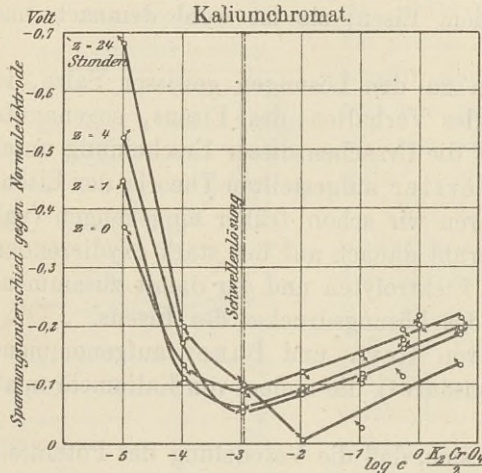
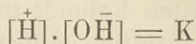


Fig. 11.

Kaliumchromat.



III. Die Säuren und Basen, die wir zuerst wieder unter Luftabschluß betrachten wollen, sind bekanntlich dadurch charakterisiert, daß in dem Gleichgewicht



für die ersteren die  $\text{OH}^-$ -Ionen gegen die  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionen verschwindend an Zahl sind, während für letztere das Umgekehrte der Fall ist.

Wie schon früher ausgeführt wurde (vgl. Kap. 4), bewirkt eine Vergrößerung der  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionenkonzentration ein verstärktes Inlösengehen des Eisens, während eine Vergrößerung der  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration umgekehrt das Eisen vor dem Inlösengehen bewahrt, wenn die  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionenkonzentration sich dabei derart verringert, daß

$$E_f < E_h$$

wird.

Betrachten wir zuerst die Säuren. Infolge der außerordentlich großen  $\overset{+}{\text{H}}$ -Ionenkonzentration hat man — je nach der Azidität — mehr oder weniger edle Wasserstoffpotentiale. Tragen wir die Werte für  $E_h$  und  $E_f$  als Funktion der Zeit auf, so setzt

die  $E_h$ -Linie verhältnismäßig stark unten, d. h. bei edlen Werten, die  $E_f$ -Linie stark oben, d. h. bei unedlen Werten an [Fig. 12<sup>1)</sup>]; die Zahl der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen ist ja, da  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in Säuren sofort in eine dreiwertige Eisenverbindung verwandelt wird, außerordentlich gering. Der zeitliche Verlauf beider Linien ist nun des großen Überschusses der  $\text{H}^+$ -Ionen wegen zeitlich annähernd konstant. Es bleibt also ein Lösungstrieb für das Eisen praktisch so lange bestehen, bis alles Eisen aufgelöst ist. Es liegt hierin ein ganz wesentlicher Unterschied gegen Lösungen von neutralen Salzen, was schon von Heyn und Bauer seit jeher betont worden ist<sup>2)</sup>.

Anders bei den Laugen (Fig. 13)! Hier haben wir eine verschwindend kleine  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration, also einen Ansatz der

$E_h$ -Linie bei sehr unedlen Werten, während die  $E_f$ -Linie unten ansetzt. Je nach der Alkalität der Lösung regelt sich nun der Wert von  $E_h$ , bei dem die  $E_h$ -Linie ansetzt. Ist die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration noch so gering, daß  $E_h \leq E_f$  (Linie I), so wird das Eisen noch dauernd in Lösung gehen. Setzt jedoch die  $E_h$ -Linie höher als die  $E_f$ -Linie an (Linie III), so geht nur so viel Eisen, als der Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in der Lauge entspricht, in Lösung und es stellt sich dadurch das Eisenpotential ein; ein weiteres Inlösengehen findet aber dann nicht mehr statt. Ist nun gerade  $E_h$  so gelegen, daß seine Linie mit der

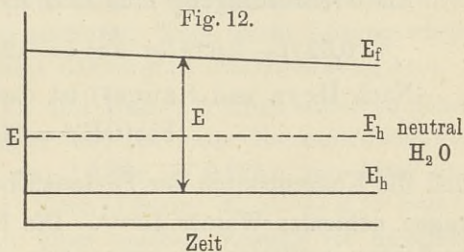
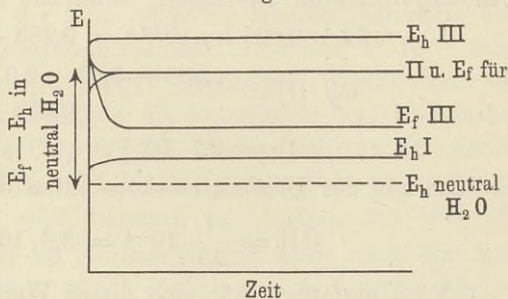


Fig. 13.  
Laugen



1) Auf die Verunedelung bzw. Veredelung des Fe-Potentials durch  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Abscheidung ist in dieser Figur nicht Rücksicht genommen worden.

2) Heyn und Bauer 1908, S. 57.



$E_f$ -Linie zusammenfällt (Linie II), so haben wir den Grenzfall, bei dem ein Inlösengehen und — wenn zugleich Sauerstoff zugegen war — ein Rosten nicht mehr stattfindet.

Es ist nun natürlich von Interesse zu wissen, wann, d. h. bei welcher Konzentration der Lauge, gerade der Fall eintritt, daß die  $\dot{H}$ -Ionenkonzentration so gering geworden ist, daß  $E_h \geq E_f$  ist.

Als Grenzbedingung muß also  $E_f = E_h$  sein, d. h.

$$0,62^1) - 0,029 \log |\dot{Fe}^{++}| = 0,283 - 0,058 \log |\dot{H}|.$$

Nach Heyn und Bauer<sup>2)</sup> ist das Löslichkeitsprodukt

$$(Fe)(OH)^2 = 10^{-21}$$

und die Konzentration der  $\dot{Fe}^{++}$ -Ionen bei dem Potential des Eisens gegen neutrales Wasser  $10^{-7,5}$ . Die Konzentration der  $\dot{H}$ -Ionen muß aber mindestens so gering sein, daß der Wert für  $E_h$  gleich dem für  $E_f$  in destilliertem Wasser ist, denn dies ist ja der Ansatzpunkt aller  $E_f$ -Linien. Man hat also:

$$0,62 - 0,029 \log 10^{-7,5} = 0,283 - 0,058 \log |\dot{H}|$$

$$\log |\dot{H}| = \frac{0,283 - 0,62 + 0,029 \log 10^{-7,5}}{0,058}$$

$$\dot{H} = 2,7 \cdot 10^{-10},$$

woraus aus der Dissoziationskonstanten des Wassers  $10^{-14}$

$$O\bar{H} = \frac{1}{2,7} \cdot 10^{-4} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ folgt.}$$

Noch einfacher läßt sich dieser Wert berechnen, wenn man für  $E_h$  den Wert des Eisenpotentials in neutralem Wasser ansetzt.

Nach Heyn und Bauer beträgt das Potential des Eisens, gemessen gegen die Normalkalomelektrode, in reinem Wasser unter Luftabschluß ungefähr  $-0,81$  Volt. Es muß also die Linie für  $E_h$  bei einem höheren Wert als  $-0,81$  Volt oder zum mindesten bei  $-0,81$  Volt ansetzen, damit überhaupt kein Eisen mehr in Lösung geht. Es muß also zum mindesten sein

$$-E_h = -0,81 = 0,283 - 0,058 \log |\dot{H}|,$$

woraus

$$\dot{H} = 10^{-9}$$

<sup>1)</sup> Dieses ist der Wert von Fe gegen eine 1 n-Ferrosulfatlösung. Der bei Heyn und Bauer angegebene Wert von 0,59 ist nach Förster l. c. als zu edel zu betrachten.

<sup>2)</sup> Heyn und Bauer 1908, S. 57.

und unter der Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten des Wassers  $10^{-14}$

$$\text{OH}^- = 10^{-5} \text{ folgt.}$$

Das heißt also, daß wenn ein Stück Eisen in eine Lösung von einer  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration von  $10^{-9}$  bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration von  $10^{-5}$  gebracht wird, so würde das Eisen vor dem Inlösunggehen praktisch bewahrt sein, vorausgesetzt, daß nicht etwa andere Komplikationen eintreten. Eine solche Lösung würde beispielsweise eine angenähert 0,0001proz. NaOH-Lösung sein.

Nun beobachteten Heyn und Bauer<sup>1)</sup> einen sicheren Rostschutz bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen erst bei einer Konzentration von ungefähr  $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ g Äq. pro 1 Liter} = 0,135 \text{ g pro Liter}$  und bei einem Potentialsprung Eisen|Lösung  $E_f = -0,26 \text{ Volt}$ <sup>2)</sup>. Die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration einer solchen Lösung ist ungefähr  $= 0,3 \cdot 10^{-2}$ , also schon wesentlich alkalischer. Bei NaOH beobachteten dieselben Forscher das Einsetzen einer rostschützenden Wirkung und eines mit der Zeit edler werdenden Potentials bei Lösungen mit  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentrationen zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  und  $1 \cdot 10^{-3}$ , obgleich den beim NaOH erhaltenen Werten kein so großes Gewicht beizulegen ist, da die betreffende NaOH-Lösung augenscheinlich noch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthielt. Berechnet man den dazugehörigen Potentialwert  $E_h$ , so findet man denselben zu ungefähr  $-0,98 \text{ Volt}$ ; es müßte also demnach die Lauge, um wirklich rostverhütend zu wirken, die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration nicht nur auf den berechneten Wert von  $10^{-9}$ , sondern bis auf  $10^{-12}$  herabdrücken, d. h. es müßte das Eisen in eine zum mindesten 0,01proz.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - bzw. NaOH-Lösung ( $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ g Äq. Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g Äq. NaOH}$ ) gebracht werden, um einen Rostschutz zu erzielen. Daß der berechnete Wert schon bei einer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration von  $10^{-5}$  liegt, während zum tatsächlichen Rostschutz eine wesentlich stärkere  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration, nämlich von  $10^{-2}$  nötig ist, liegt wohl daran, daß es am Eisen immer Stellen von unedlerem Charakter gibt, die zu Lokalströmen Veranlassung geben. Es sieht daher beinahe so aus, als ob sich

1) Heyn und Bauer 1908, S. 94.

2) Daß bei dieser Konzentration kein Inlösunggehen des Eisens mehr stattfindet, erkennt man daran, daß der erhaltene Potentialwert sich langsam weiter veredelt.



an jedem Eisen Stellen ausbilden, welche wesentlich unedlerer Natur als die Umgebung sind. Gleichzeitig nimmt das Eisen in seiner Gesamtheit einen durch den Rückgang der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration bedingten und sich rasch einstellenden (vgl. Fig. 14) relativ edlen Wert von  $-0,30$  bis  $-0,16$  Volt in  $\text{NaOH}$  und von  $-0,26$  bis  $-0,15$  in  $\text{Ca(OH)}_2$  an, d. h. also Beträge, die wesentlich edler als das Wasserstoffpotential in den betreffenden Lösungen sind. Man sieht also hieraus deutlich, daß die theoretisch berechnete Annahme, es müsse  $E_h = E_f$  sein, damit ein Inlösengehen des Eisens nicht mehr stattfindet, in praxi nicht ausreicht, sondern daß das Potential um einen Mehrbetrag von etwa  $0,17$  Volt gegen das Wasserstoffpotential „gesichert“ sein muß — wenn dieser Ausdruck erlaubt ist —, um einen praktisch zuverlässigen Rostschutz zu geben. Den Schluß zu ziehen, daß der Wasserstoff gegen die Lösung nur das Potential von etwa  $-0,3$  bis  $-0,15$  Volt zu haben brauche, um einen Rostschutz zu erhalten, ist natürlich nicht statthaft, da in einem solchen Falle die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration nicht gering genug wäre, um auch das Potential des Eisens entsprechend zu veredeln.

Mugdan<sup>1)</sup> befaßte sich ebenfalls mit den Potentialen des Eisens in Laugen; er fand ein Optimum in ungefähr  $0,05$  n- $\text{NaOH}$ . Seine Werte sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben:

0,0005 n	= 0,002 Proz. $\text{NaOH}$ :	$-0,26$ Volt
0,005	„ = 0,02 „ „	+ 0,05 „
0,05	„ = 0,2 „ „	+ 0,06 „
0,1	„ = 0,4 „ „	$-0,02$ bis $0,12$ Volt
0,5	„ = 2,0 „ „	$-0,1$ „ $0,3$ „

Alle Werte sind gegen die Normalkalomelektrode gemessen. Das Wasserstoffpotential in  $0,1$  n- $\text{NaOH}$  wurde von Smale<sup>2)</sup> zu  $-0,74$  Volt gemessen. Bei sehr stark konzentrierten Laugen (etwa  $40$  Proz.) steigt das Potential des Eisens wieder bis zu ungefähr  $-0,88$  Volt (Mugdan), so daß es das Wasserstoffpotential wieder überholt. Die Gründe hierfür sind augenscheinlich in dem Eintreten der Komplexionbildung und der damit zusammenhängenden Konzentrationsverminderung der normalen  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen, wie schon ausgeführt wurde, zu suchen. Eine Rostbildung tritt

<sup>1)</sup> Mugdan, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 442 (1903).

<sup>2)</sup> Smale, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 385.

übrigens, wie gleich bemerkt sei, nicht auf, da es an Sauerstoff fehlt; das Eisen bleibt, abgesehen von einiger Flockenbildung, in der Lauge gelöst.

Fassen wir das Vorhergehende noch einmal kurz zusammen, so kann man ganz allgemein sagen: das Eisen ist in Laugen vor dem Inlösunggehen geschützt, sobald der Wasserstoff ein um einige Zehntel Volt unedleres Potential als das Eisen gegen die Lösung besitzt<sup>1)</sup>. Praktisch tritt dies bei den Laugen bei einer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  ein.

Es sei hier noch besonders darauf hingewiesen, daß, wie ja aus dem Angeführten deutlich hervorgeht, die Passivität des Eisens in Laugen mittlerer Konzentration auf ganz anderen Ursachen beruht, als dies bei den Oxydationsmitteln der Fall ist. Bei den Laugen ist die Passivität durch den Mangel an  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung hervorgerufen, bei den Oxydationsmitteln wird der Lösungsdruck des Metalles selbst durch Fortoxydierung des Wasserstoffs — der Försterschen Anschauung gemäß — veredelnd beeinflusst.

Es sei an dieser Stelle nochmals ausdrücklich bemerkt (vgl. Kap. 7), daß ein Zusatz von Salzen, insbesondere von Chloriden die Passivität sowohl bei den Oxydationsmittel als bei den Laugen zu schwächen imstande ist, wie Mugdan<sup>2)</sup> und auch Heyn und Bauer<sup>3)</sup> zeigten. Bei den Laugen ist diese Wirkung eine verhältnismäßig geringe; sie besteht in einer Verschiebung der Schutzwirkung nach höheren Konzentrationen hin<sup>4)</sup>. Augenscheinlich liegen die Verhältnisse so, daß man es hier mit rein additiven Eigenschaften zu tun hat, d. h. das resultierende Potential ergibt sich aus dem Mittel der Potentiale für die vorhandenen Konzentrationen der Lauge und der Salzlösung. Bei den Oxydationsmitteln hingegen scheint die passivierende Wirkung der Chromsäure so gut wie ganz aufgehoben, ja sogar bei reichlichem Zusatz von Chloriden in eine Verunedelung des Eisens umgekehrt zu werden. Augenscheinlich wird die oxydierende Wirkung durch Zusatz von Chloriden ganz aufgehoben und es

<sup>1)</sup> Vgl. Liebreich, 8. Intern. Kongreß f. angew. Chem., New York 1912, XII, S. 143.

<sup>2)</sup> Mugdan, a. a. O.

<sup>3)</sup> Heyn u. Bauer, Mitt. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamtes 1910.

<sup>4)</sup> Vgl. Heyn u. Bauer 1910, Abb. 24, 25 und 26 (Rostungskurven).

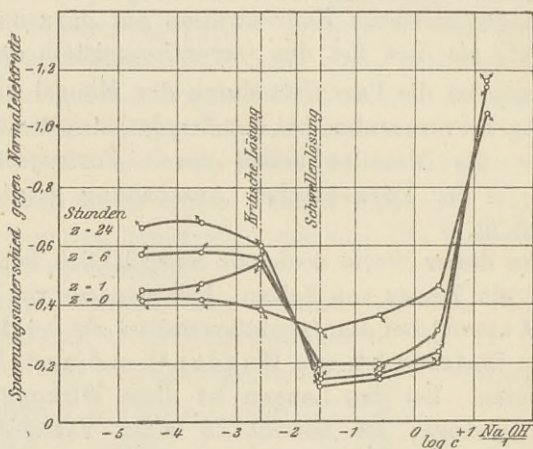


macht sich nur der Charakter der Säure (vielleicht durch Einwirkung von HCl) bemerkbar. Sehr bemerkenswert, in ihrem inneren Zusammenhang aber noch nicht verständlich, ist die Tatsache, daß die Chloride und HCl, eben die Mittel, welche die Passivität leicht vernichten, auch bekanntlich dieselben Mittel sind, welche vorzugsweise Kolloide auszufällen vermögen.

Es seien nun noch die Potentialkurven für eine typische Lauge nach Heyn und Bauer gebracht, nämlich für NaOH (Fig. 14).

Fig. 14.

Natronhydrat.



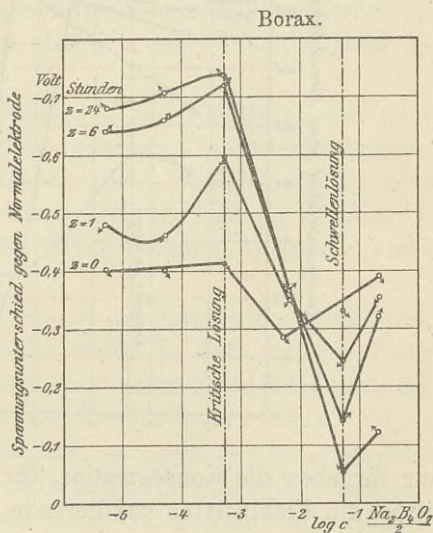
Bei  $\log c = -2,6$ , d.h. einer Lösung von  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g Äquiv. NaOH pro Liter}$  macht sich eine allmähliche, schon etwas vorher einsetzende Veredelung bemerkbar, die sich mit der Zeit immer schärfer ausprägt, da ja dann, wenn das Eisen Anode gegen den Wasserstoff ist, durch den sich abscheidenden Sauerstoff eine fortschreitende Veredelung eintritt, während bei den Konzentrationen, bei denen das Eisen noch kathodisch ist, durch den sich abscheidenden Wasserstoff eine weitergehende Verunedelung Platz greift.

Der Verlauf des Optimums in Fig. 13 ist ein ganz anderer, wesentlich schärfer ausgeprägter, als der des Optimums bei  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (Fig. 9). Er ist typisch für alle Fälle, wo das Eisen durch überhandnehmende  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration edler als der Wasserstoff wird, also für alle Lösungen von basischem Charakter.

So findet man einen ganz ähnlichen Potentialverlauf beim Borax (Fig. 15), dessen Lösung alkalisch reagiert und für welchen Heyn und Bauer ebenfalls, wie auch für die nachfolgende Kurve für Ammoniumphosphat, den Potentialverlauf aufgenommen haben. Beim Borax macht sich zuerst ein schwächeres, schon bei ganz geringen Konzentrationen vorhandenes Optimum ähnlich der Kurve für  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  bemerkbar, welches auf eben dieselben Gründe zurückzuführen sein dürfte. Beim Ammoniumphosphat (Fig. 16) findet höchstwahrscheinlich die Bildung von anhydrischen Ionen statt, wodurch die Lösung ebenfalls alkalisch wird.

Zum Schluß dieses Kapitels sei nochmals auf die anfangs berührte Frage eingegangen, ob das Potential des Eisens in einem bestimmten Elektrolyt einen sicheren Schluß auf das Rosten der betreffenden Lösung zuläßt. Man kann nach dem Vorhergehenden diese Frage dahin beantworten, daß das Potential des Eisens, gemessen beispielsweise gegen die Kalomelnormalelektrode, entscheidet, ob ein Rosten stattfinden kann oder nicht; ob Rostbildung tatsächlich eintritt, das hängt dann natürlich davon ab, ob Sauerstoff in der Lösung gelöst vorhanden ist, bzw. ob die Lösung eine derartige ist, daß sich nicht etwa sofort Eisenverbindungen anderer Art als Rost bilden, wie dies beispielsweise bei manchen Ammoniumverbindungen und auch bei Säuren der Fall ist. Das Eisen hat die Vorbedingung zum Rosten erfüllt, wenn das Potential des Wasserstoffs  $E_h$  in derselben Lösung um einige Zehntel Volt edler als das des Eisens ist. Dieser Grenzwert liegt, wie Heyn und Bauer experimentell fanden, bei ungefähr  $-0,2$  Volt, gegen die Kalomelektrode gemessen. Findet man ein Potential, das über  $-0,2$  Volt, also bei noch negativeren Werten liegt, so ist die

Fig. 15.

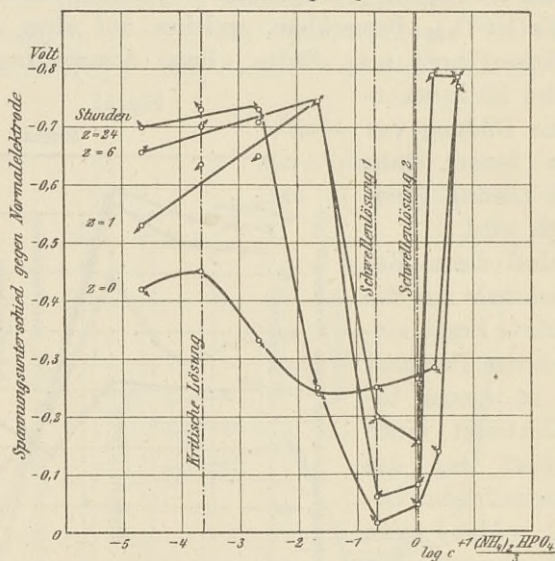




Möglichkeit des Rostens vorhanden; liegen die Werte darunter, so wird ein Rosten nicht eintreten. Bei ein und derselben Lösung hängt natürlich der Potentialwert von der Konzentration ab; deshalb gilt ein bestimmter gefundener Potentialwert auch

Fig. 16.

Ammoniumphosphat.



nur für eben die Konzentration, für die er bestimmt wurde. Besitzen die Elektrolyten oxydierende Eigenschaften, so können bei hohen Konzentrationen und bei genügender Reinheit derselben außerordentlich edle Werte auftreten; es ist dies ein Zeichen für die sogenannte Passivität des Eisens.

## Neuntes Kapitel.

### Der Angriff des Eisens in Elektrolyten.

Was die Korrosion des Eisens in den verschiedenen Elektrolyten anbelangt, so war, wie wir im vorigen Kapitel gesehen haben, Bedingung für eine solche, daß der Spannungswert des Wasserstoffes  $E_h$  kleiner als der des Eisens  $E_f$  in derselben Flüssigkeit ist. Es traten dabei zwei typische Fälle auf. Bei den Säuren

zeigte sich, daß  $E_h - E_f$  niemals  $= 0$  wird, so daß man bei diesen es mit einem andauernden Auflösungs Vorgang zu tun hat. Beim Wasser, den neutralen und alkalischen Salzlösungen, sowie bei den Laugen, kann der Betrag von  $E_f - E_h$  unter Umständen  $= 0$  werden, so daß dann der primäre Prozeß, d. h. der Auflösungsprozeß zum Stillstand kommt.

Wir hatten im vorigen Kapitel zur Feststellung der Potentialwerte in vielen Fällen den Sauerstoff ausgeschlossen. Diese Einschränkung müssen wir, wenn wir den sekundären Rostungsprozeß, d. h. die Bildung des endgültigen Korrosionsproduktes betrachten wollen, aufheben. Wir nehmen also an, daß Sauerstoff stets im Überschuß vorhanden sei.

Eine andere Frage ist es jedoch, ob der Elektrolyt, mit dem das Eisen in Berührung ist, auch ein gewisses Absorptionsvermögen für den Sauerstoff besitzt. Dies ist nicht immer der Fall und ergibt für die Elektrolyten in bezug auf die Bildung des Korrosionsproduktes, d. h. für den sekundären Vorgang, typische Unterschiede.

Ferner wird von Bedeutung sein, ob das entstandene Reaktionsprodukt des Eisens löslich ist oder nicht. In dem ersteren Falle werden wir dann ein Eisensalz und im anderen Falle das unlösliche Eisenoxydhydrat, d. h. den gemeinen Rost, vor uns haben.

Was nun die Säuren anbelangt, so besitzen dieselben ein außerordentlich geringes Aufnahmevermögen für Sauerstoff. Infolgedessen findet in diesen das Eisen nicht Gelegenheit, eine Sauerstoffverbindung zu bilden, sondern es entsteht die dem jeweiligen Anion entsprechende zweiwertige Eisenverbindung; bei  $HCl$  also z. B.  $FeCl_2$  und bei  $H_2SO_4$  z. B.  $FeSO_4$ , welche beide eine grünliche Farbe besitzen<sup>1)</sup>. Nur an der Oberfläche der Lösungen, wo der Sauerstoff in Berührung mit der Flüssigkeit steht, bildet sich eine Schicht von braunem basischen Ferrisalz. Das dreiwertige Hydroxyd, d. h. der Rost, bildet sich in diesem Falle aber nicht, da dasselbe in Säuren löslich ist.

Anders liegen die Verhältnisse beim Wasser sowie den neutralen und basischen Salzlösungen. Diese besitzen alle ein von der Konzentration abhängiges, und zwar mit zunehmender Kon-

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, daß das zweiwertige Eisenion selbst farblos ist. Die grüne Farbe rührt von dem nicht dissoziierten  $FeCl_2$  bzw.  $FeSO_4$  her.



zentration abnehmendes Aufnahmevermögen für den Luftsauerstoff <sup>1)</sup>).

Bei diesen sind nun folgende Erörterungen notwendig. Der Luftsauerstoff verwandelt sofort das zweiwertige Eisenhydroxyd in das dreiwertige, welches unlöslich ist. Er besitzt daher eine fällende Wirkung und verringert die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen. Der Zutritt von Luftsauerstoff müßte also an sich aus diesen Gründen verunedelnd auf das Potential des Eisens wirken. Es ist nun aber in dem vorhergehenden Kapitel gezeigt worden, daß das Umgekehrte im allgemeinen der Fall ist, und daß die Ursache dieser Erscheinung die oxydierende, den Wasserstoffgehalt des Eisens verringernde Wirkung ist. Dies ist bei den Elektrolyten von geringer und starker Konzentration der Fall. Nur bei mittleren Konzentrationen tritt allmählich eine schwache verunedelnde Wirkung des Sauerstoffs auf das Potential ein. Es war ebenfalls im vorigen Kapitel gezeigt worden, daß diese mittleren Potentiale einem Maximum der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration entsprechen und diese Tatsache gibt auch sofort die nötige Erklärung für den hier auftretenden verunedelnden Effekt. Es steht nämlich außer Frage, daß die verunedelnde Wirkung des Sauerstoffs, die in seiner fällenden Wirkung liegt, der Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen proportional ist, also beim Maximum der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration ebenfalls ein Maximum haben wird und dann die veredelnde Wirkung des Sauerstoffs, die in der Oxydierung des Wasserstoffs besteht, nicht nur kompensiert, sondern sogar noch etwas übertrifft. Wir haben es also mit zwei getrennten Wirkungen des Sauerstoffs zu tun, einer veredelnden und einer verunedelnden. Bei den verdünnteren und bei ganz konzentrierten Elektrolyten überwiegt die erstere, bei den Elektrolyten mittlerer Konzentrationen die letztere.

Ein weiterer Umstand, der hierbei berücksichtigt werden muß, ist der, daß die Sauerstoffaufnahme, wie schon erwähnt, mit steigender Konzentration des Elektrolyten abnimmt. Nimmt man an, daß die verunedelnde und auch die veredelnde Wirkung des Sauerstoffs seiner Konzentration proportional ist, so müssen die gedachten beiderseitigen Wirkungen des Sauerstoffes mit zunehmender Kon-

---

<sup>1)</sup> Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen 1912, S. 597 ff.; auch T. Carlson, Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 713 (1913).

zentration des Elektrolyten gleichmäßig abnehmen, und man wird von gewissen Konzentrationen ab überhaupt keinen Unterschied zwischen den bei Luftabschluß und Luftzutritt gemessenen Potentialen mehr finden.

Sind die Konzentrationen der Elektrolyte derartige, daß Sauerstoff in ihnen gelöst vorhanden ist, und daß  $E_f - E_h$  noch nicht  $= 0$  ist, so sorgt der Sauerstoff dafür, daß der Auflösungsprozeß des Eisens — zwar vielleicht in geringerem Maße, wenn nämlich das Potential des Eisens gleichzeitig veredelt wird — andauernd weiter vor sich geht. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem der Wert für  $E_f - E_h$  einen bestimmten Betrag annimmt, der jedenfalls ebenfalls von Null verschieden sein muß. Würde kein Sauerstoff vorhanden sein, so käme der Auflösungsprozeß bei einem gewissen Punkt zum Stillstand, nämlich dann, wenn der Elektrolyt an  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gesättigt ist und sich eine Schutzschicht von abgeschiedenem  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  auf dem Eisen gebildet hat, die das weitere Inlösengehen verhindert. Daß auch ohne das Vorhandensein von Sauerstoff das Eisen bis zu jenem Punkte in Lösung geht, entspricht einer schon von Whitney<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht, die seitdem experimentell von W. H. Walker<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern, sowie von Cushman und Gardner<sup>3)</sup> bestätigt worden ist. Läßt man dann Sauerstoff hinzutreten, so übt derselbe die vorher erwähnte fällende Wirkung aus; das abgeschiedene  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  geht wieder in Lösung, da der Elektrolyt nicht mehr an  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gesättigt ist, und der hinzutretende Sauerstoff oxydiert es zu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Der Sauerstoff hält also den primären Auflösungsprozeß aufrecht, vorausgesetzt, daß dabei natürlich der Wert von  $E_f - E_h > 0$  ist. Ist derselbe  $\leq 0$ , so besteht an sich kein Trieb zur Auflösung des Eisens mehr; wohl aber ist es möglich, daß er dann die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration gerade so verringert, daß dadurch wieder ein unedleres Potential für das Eisen geschaffen wird, derart, daß  $E_f - E_h$  wieder  $> 0$  ist; es würde dadurch das Eisen weiter der Auflösung unterworfen sein.

Voraussetzung für alle diese Erwägungen war, daß das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in den betreffenden Elektrolyten unlöslich ist. Es ist dies bei

<sup>1)</sup> Whitney, Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 397 (1903).

<sup>2)</sup> W. H. Walker, A. M. Cederholm u. N. Bent, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1251 (1907).

<sup>3)</sup> Cushman u. Gardner, a. a. O., S. 43 u. 44 (1910).



neutralen und alkalischen Elektrolyten auch der Fall, nicht aber bei den Säuren, bei welchen es infolgedessen zu einem Aufhören des primären Auflösungsprozesses überhaupt nie kommt, zumal die Potentialdifferenz  $E_f - E_h$  in ihnen stets bedeutende Werte hat. Ein Einfluß des Luftsauerstoffs müßte also auf den Potentialwert von Säuren von Einfluß sein können. Dieser macht sich jedoch in Wirklichkeit aus dem oben erwähnten einfachen Grunde nicht bemerkbar, weil nämlich die Säuren so gut wie gar kein Lösungsvermögen für den Luftsauerstoff besitzen. Diese Eigenschaften teilen sie mit den Laugen schon von geringen Konzentrationen an, nur mit dem Unterschiede natürlich, daß bei den Laugen der Luftsauerstoff sich bei den mittleren Konzentrationen der mangelnden  $\text{Fe}^{++}$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen wegen überhaupt nicht bemerkbar zu machen in der Lage ist.

Erwähnenswert sind auch noch die Ammoniumsalze, in denen das Eisen infolge der Bildung von Doppelsalzen ein merkwürdiges Verhalten zeigt. Zur eigentlichen Rostbildung kommt es hier fast nie, vielmehr fällt das Eisensalz in mehr oder weniger grünen bis tiefschwarzen Flocken aus, welche ein Gemisch der Ammoniumdoppelsalze mit weißem Ferro- und schwarzem Ferro-Ferrihydroxyd, vorstellen. In den Lösungen der Ammoniumsalze besitzt  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  eine größere Löslichkeit als in Wasser und den Lösungen anderer Salze, so daß im allgemeinen der Zusatz von Ammoniumsalzen korrodierend wirkt. Eine Ausnahme macht  $\text{NH}_3$ , dessen wässrige Lösung sich in jeder Hinsicht wie eine Lauge benimmt.

Was endlich die passivierenden Elektrolyte anbelangt, so geht aus den Ausführungen des vorigen Kapitels schon zur Genüge hervor, daß ein Rosten deshalb nicht stattfinden kann, weil die Bedingungen für die primäre Entstehung des Eisenions nicht gegeben sind; es geht eben kein Eisen in Lösung.

Es soll jedoch auch hier nochmals betont werden, daß die passivierende Wirkung durch Zusatz von irgendwelchen Salzen schon von geringen Konzentrationen ab nicht nur aufgehoben, sondern gerade in das Gegenteil verkehrt wird; es tritt dann zum Teil direkte Auflösung des Eisens ein, ebenso wie dies bei nicht passivierenden Säuren der Fall ist.

Bei den Laugen besteht eine ähnliche herabsetzende Wirkung des Rostschutzes bei Zusatz anderer Salze, hauptsächlich der Chloride. Daß diese Wirkung höchstwahrscheinlich mit der Aus-

fällung der kolloiden Phase zusammenhängt, wurde ja schon im vorigen Kapitel hervorgehoben; diese Wirkung ist jedoch hier wesentlich geringer. Die rostschützende Wirkung wird nur nach größeren Konzentrationen zu verschoben. Zu einer Umkehrung der rostschützenden in eine rostfördernde kommt es jedoch niemals.

Die Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit aller dieser beim Eisen beobachteten Vorgänge macht es außerordentlich schwer, eine Theorie des Rostens aufzustellen, die den Vorgängen in wirklich ausreichender Weise gerecht wird. Insbesondere dürfte der Versuch einer solchen bis zur völligen Klärung der Ursachen für die Potentialveränderung des Eisens mit der Konzentration des Elektrolyten verfrüht sein.

Immerhin haben Heyn und Bauer <sup>1)</sup> eine Theorie des Rostens zu geben versucht, welcher jedoch, wie man wohl mit Bestimmtheit sagen kann, Voraussetzungen zugrunde liegen, die den Tatsachen nicht in ausreichender Weise gerecht werden. Immerhin ist diese Theorie in vieler Hinsicht lehrreich und es ist ihr ein klärender Wert nicht abzustreiten. Heyn und Bauer machen ebenfalls die strenge Scheidung in einen primären Auflösungs- und einen sekundären Oxydationsprozeß beim Rosten. Sie nehmen aber an, daß das Löslichkeitsprodukt  $[\text{Fe}][\text{OH}]^2$  so groß ist, daß die Potentialdifferenz  $E_f - E_h$  bei Ausschluß von Sauerstoff = 0 wird, d. h. also, der Trieb zur Auflösung des Eisens aufhört. Der hinzutretende Sauerstoff drückt dann die  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration durch seine fällende Wirkung derart herunter, daß ein Auflösungstrieb wieder besteht. Daß die erste Voraussetzung nicht richtig ist, geht aus dem vorher Gesagten hervor. Wenn sich keine Schutzschicht auf dem Eisen bildete, müßte das Eisen im Widerspruch zum Experiment immer weiter in Lösung gehen, denn das Potential des Eisens ist ja unedel genug dazu. Daß aber die Beobachtung eines unedlen Potentials nicht im Widerspruch zu der Annahme einer porösen Schutzschicht steht, wurde schon früher erwähnt (vgl. S. 44 und auch S. 17). Ebenso ist das Fehlen einer Wasserstoffentwicklung kein Beweis für das Nichtvorhandensein eines Auflösungs Vorganges, wie Heyn und Bauer annehmen. Daß es nicht zu einer Wasserstoffentwicklung kommt, liegt an der Aufnahmefähigkeit des Eisens für Wasserstoff (vgl. Kapitel 5), und

<sup>1)</sup> Heyn u. Bauer, l. c., 1910.



wenn Luft zugegen ist, auch an dem Verschwinden des Wasserstoffs durch Oxydation. Die Richtigkeit der Annahme, daß das Löslichkeitsprodukt einer solchen Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen entspreche, daß  $E_f - E_h = 0$ , also kein Lösungstrieb mehr vorhanden ist, wird ja gerade durch den von Heyn und Bauer selbst gemachten Befund eines unedlen Potentials trotz Luftabschlusses widerlegt. Des weiteren gibt die Theorie von Heyn und Bauer keine Erklärung für die Veränderlichkeit des Potentials mit der Konzentration des Elektrolyten und berücksichtigt auch nicht die Veränderung des Lösungsdruckes selbst mit dem Gehalt an Wasserstoff. Bei der Kürze des Raumes, der hier zur Verfügung steht, seien hier nur die wichtigsten Resultate der Heyn und Bauerschen Theorie angeführt. Nach ihr läßt sich der Rostvorgang durch die Formel

$$V_{\text{lim}} = C \cdot \frac{m'}{1 + \frac{B}{A} c'} \cdot B c'$$

wiedergeben, der Vorgang der reinen Auflösung des Eisens in Säuren, in denen der Gehalt an Luftsauerstoff verschwindend klein ist, durch die Formel

$$V_{\text{lim}} = C \cdot m'.$$

Hierin bedeutet  $C$  das Gewicht eines Mols Eisen in Grammen,  $m'$  die größtmögliche Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen, d. h. die Konzentration der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen bei Ausschluß des Luftsauerstoffs, welche unter der Annahme des stets gleichmäßig vorhandenen Dissoziationsgrades 1 gleich der Zahl der in 1 Liter gelösten Mole  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ist,  $c'$  die von der Konzentration des Elektrolyten abhängige und mit zunehmender Konzentration desselben abnehmende Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung.  $A$  und  $B$  endlich bedeuten zwei Konstanten, von denen  $A$  die Auflösungsgeschwindigkeit,  $B$  die Fällung des gelösten  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  durch den Luftsauerstoff betrifft; die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens ist nämlich

$$\beta_1 = A(m' - m),$$

wo  $m$  diejenige Konzentration ist, auf die die Höchstkonzentration  $m'$  durch die fällende Wirkung des Sauerstoffs herabgedrückt wird, während die Ausfällungs- und Oxydationsgeschwindigkeit durch

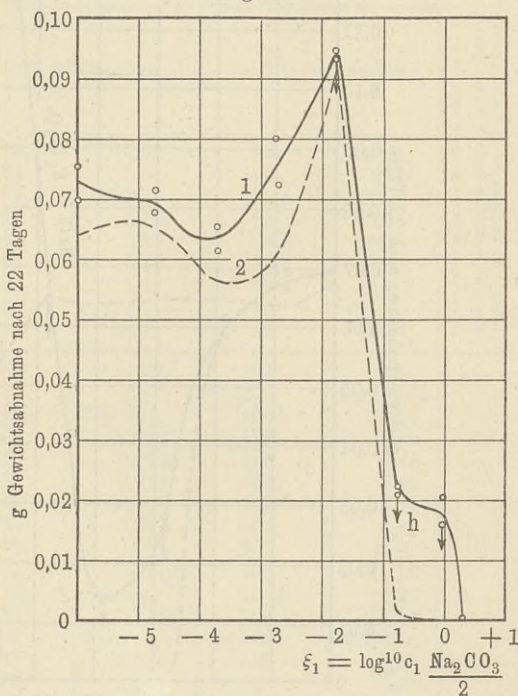
$$\beta_2 = B \cdot c' \cdot m$$

gegeben ist.

Aus dem ersten Teil dieses Kapitels ging hervor, daß zur Bildung des Rostes ein unedleres Potential des Eisens als des Wasserstoffs gegen die Lösung erforderlich ist, d. h. daß die Bedingung  $E_f > E_h$  erfüllt sein muß, und daß die Menge des gelösten  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ganz allgemein von der Größe dieser Differenz  $E_f - E_h$  abhängt. Die Menge des gebildeten Rostes hängt ihrerseits von der Größe des Löslichkeitsproduktes  $[\text{Fe}][\text{OH}]^2$  und der Konzentration des vorhandenen Sauerstoffs ab. Wenn man den Rostungsvorgang, oder besser

den Gewichtsverlust des Eisens als Ordinate, und die Konzentration des Elektrolyten, in den man das Eisen taucht, als Abszisse aufträgt, so erhält man Kurven, in denen sowohl die Größe der Potentialdifferenz  $E_f - E_h$  als auch insbesondere die Konzentration des gelösten Sauerstoffs sich erkennbar machen muß. Derartige Rostungskurven sind von Heyn und Bauer für die verschiedensten Elektrolyte aufgenommen worden. Es zeigt sich dabei für die neutralen

Fig. 17.

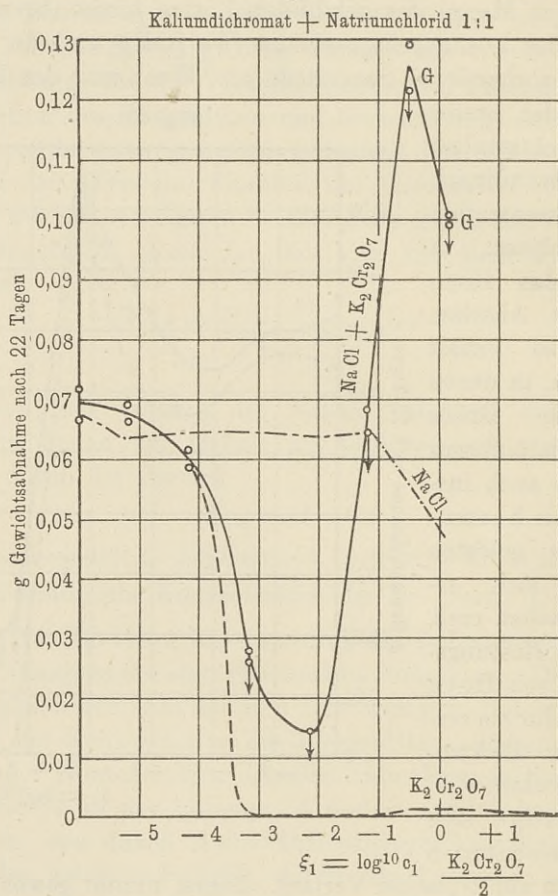


Salzlösungen ein typischer Verlauf. Zuerst nimmt gewöhnlich mit zunehmender Konzentration die Rostgeschwindigkeit entsprechend der beginnenden Veredelung des Potentials schwach ab. Bei einer bestimmten Konzentration — Heyn und Bauer haben sie die kritische Konzentration genannt — tritt dann durch das Zusammenwirken des gelösten Sauerstoffs, für welchen bei den in Frage kommenden Konzentrationen noch eine nahezu unverminderte Aufnahmefähigkeit vorhanden ist, und der wieder eintretenden Verunedelung



des Potentials eine maximale Angreifbarkeit des Eisens hervor. Wird die Konzentration des Elektrolyten noch weiter erhöht, so wird infolge der dann gewöhnlich rapid abnehmenden Sauerstoffkonzentration die Angreifbarkeit äußerst verringert und in vielen

Fig. 18.



Fällen = 0. Heyn und Bauer haben diejenige Konzentration, die welcher ein Rostschutz der Lösung beginnt, als Schwellenkonzentration bezeichnet.

Fig. 17 und 18 geben aus der Reihe der von Heyn und Bauer aufgenommenen Kurven zwei wieder, nämlich für Natriumcarbonat (Kurve 2 in Fig. 17) und Natriumchlorid (Kurve für NaCl in Fig. 18). Bei letzterer liegt beispielsweise die kritische Konzentration bei

# Elektrolyte geordnet nach der Stärke des Angriffs der kritischen Lösungen bei Zimmerwärme.

Reihen- folge	Elektrolyt	Lösungen mit geringstem Angriff zwischen destilliertem Wasser und kritischer Lösung		Kritische Lösung		Bemerkungen
		Angriff <sup>1)</sup> = Gewichts- verlust $V$ Proz.	Konzen- tration $c \times 10^4$	Angriff <sup>1)</sup> = Gewichts- verlust $V_h$ Proz.	Konzen- tration $c_h \times 10^4$	
	Ca(OH) <sub>2</sub> :2 CrO <sub>3</sub> :2 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :2 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> :2 NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :1	nicht vorhanden		nicht vorhanden		} Sämtliche Lösungen zeigen schwächeren Angriff als destilliertes Wasser (= 100)
1	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :2	89	11,5	88	1150	
2	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :2	83	5,5	90	27,5	
3	BaCl <sub>2</sub> :2	84	82	90,5	8200	
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :2	88	6,18	93	618	
5	CaCl <sub>2</sub> :2	92	2,3	96,5	230	
6	NaCl:1	95	0,17	96,5	1710	
7	NaHCO <sub>3</sub> :1	92	1,19	97	119	
8	KCl:1	89	134	98	6700	
9	CaSO <sub>4</sub> :2	91	29,9	98	299 <sup>2)</sup>	
10	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6	96	1,95	101	19,5	
11	MgSO <sub>4</sub> :2	82	8,11	102	811—4050	
12	NH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> :1 <sup>3)</sup>	nicht vorhanden		(104)	(1,3)	
13	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :2	93	0,524	104	5,24	
14	K <sub>4</sub> FeCN <sub>6</sub> :4	93	0,0948	106	9,48	
15	KMnO <sub>4</sub> :1	88	0,633	106	6,33	
16	KClO <sub>3</sub> :1	96	0,816	107	8,16	
17	MnSO <sub>4</sub> :2	90	0,08	107	8,3	
18	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :2	90	0,558	107	55,8	
19	K <sub>3</sub> FeCN <sub>6</sub> :3	95	0,0912	108	9,12	
20	KJO <sub>3</sub> :1	nicht vorhanden		108,5	0,47	
21	NaNO <sub>3</sub> :1 <sup>4)</sup>	90	0,1176	109	11,76	
		98	1176	107	5880	
22	NaOH:1	87	2,5	110	25,0	
23	KCN:1	99	1,535	113	15,35	
24	MgCl <sub>2</sub> :2	86	9,85	114	9850	
25	KBrO <sub>3</sub> :1	nicht deutlich ausgeprägt		118 5	5,99	
26	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :2	87	1,89	133	189	
27	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :2	90	1,449	134	144,9	
28	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :2	99,5	0,1515	142	1,515	
29	FeSO <sub>4</sub> :2	97	0,072	217	7200	
30	NH <sub>4</sub> Cl:1	96	1,87	376	18700	
31	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :2	91	1,515	509	30300	
32	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> :1	nicht vorhanden		2390	62500	

<sup>1)</sup> Angriff des destillierten Wassers = 100 gesetzt. — <sup>2)</sup> Zugleich gesättigte Lösung. — <sup>3)</sup> Verhalten sehr schwankend; je nach Umständen auch sehr stark angreifend. — <sup>4)</sup> Zwei  $c_t$  und zwei  $c_h$  vorhanden!



Schwellenkonzentrationen und Einordnung der einzelnen Lösungen, wenn die Schwellenkonzentration der Chromsäure gleich 1 gesetzt wird.

Reihen- folge	Elektrolyt	$\bar{c}_0 \times 10^2$	$^+ c_0 \times 10^2$	Schwellen- konzentration $c_0$ in erster Annäherung $\times 10^2$	Reihen- zahl $c_0$ der Lösung $c_0$ der Chromsäure in erster Annäherung
1	CrO <sub>3</sub> /2	0,002	0,02	0,02	1
2	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /2	0,00679	0,0679	0,04	2
3	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> /2	0,0103	0,103	0,06	3
4	KJO <sub>3</sub> /1	0,0467	0,467	0,26	(13) <sup>1)</sup>
5	KBrO <sub>3</sub> /1	0,0599	0,599	0,33	(16) <sup>1)</sup>
6	KMnO <sub>4</sub> /1	0,0633	0,633	0,35	17
7	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> /1	0,0735	0,735	0,40	20
8	KCN/1	0,1535	1,535	0,84	42
9	Ca(OH) <sub>2</sub> /2	0,364	1,82	1,09	55
10	K <sub>3</sub> FeCN <sub>6</sub> /3	0,912	1,824	1,37	68
11	K <sub>4</sub> FeCN <sub>6</sub> /4	0,948	1,896	1,42	71
12	Ba(OH) <sub>2</sub> /2	0,405	4,05	2,23	111,5
13	NaOH/1	2,5	25,0	2,5	125
14	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /2	0,524	5,24	2,88	144
15	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /2	0,558	5,58	3,07	153
16	NaHCO <sub>3</sub> /1	1,19	11,9	6,54	327
17	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2	1,449	14,49	7,97	398
18	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /2	1,515	15,15	8,33	416
19	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /2	1,89	18,9	10,39	520
20	KClO <sub>3</sub> /1	24,5	60,8	42,65	(2132) <sup>1)</sup>

einer Lösung von 0,17 g-Äquivalent pro Liter, d. h. bei einer ungefähr 1proz. Kochsalzlösung.

Die vor- und nachstehenden Tabellen nach Heyn und Bauer geben eine Übersicht über die kritischen Lösungen und Schwellenkonzentrationen einer Reihe von Elektrolyten, sowie über den relativen Angriff der gesättigten Lösungen derjenigen Elektrolyte, welche überhaupt keine Schwellenkonzentration besitzen, bei denen es also nie zu einer Schutzwirkung kommen kann.

Aus der ersten dieser Tabellen geht hervor, daß Calciumhydroxyd und die Chromate überhaupt keine kritische Konzentra-

<sup>1)</sup> Kein ganz zuverlässiger Schutz, da auf dem Eisen in den konzentrierten Lösungen noch Rostflecke beobachtet wurden.

# Angriff der gesättigten Lösungen

derjenigen Elektrolyte, welche eine Schwellenkonzentration nicht besitzen. Geordnet nach dem Wert

$$\frac{100 - v_s}{c_s}$$

$c_s$

(Schutzwirkung pro Einheit der Konzentration).

Reihen- folge	Elektrolyt	$v_s$ Angriff der gesättigten Lösung bezogen auf An- griff im dest. Wasser = 100	$c_s$ Ungef. Konzentra- tion der gesätt. Lösung bei Zimmertemperatur	$\frac{100 - v_s}{c_s}$
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3/1$	1320	14,44	negativ
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/2$	360	8,08	negativ
3	$\text{FeSO}_4/2$	162	2,82	7
4	$\text{NH}_4\text{Cl}/1$	63	5,4	10
5	$\text{MnSO}_4/2$	36	6,75	10
6	$\text{MgCl}_2/2$	2	9,8	10
7	$\text{NaN}_3/1$	19,5	7,4	11
8	$\text{KCl}/1$	50	4,0	12
9	$\text{MgSO}_4/2$	22	5,4	14
10	$\text{NaCl}/1$	19	5,4	15
11	$\text{Na}_2\text{SO}_4/2$	53	(2,5)	(19) <sup>1)</sup>
12	$\text{BaCl}_2/2$	39	3,06	20
13	$\text{K}_2\text{SO}_4/2$	76	1,16	21
14	$\text{CaSO}_4/2$	98,5	0,0299	(50) <sup>2)</sup>
15	$\text{KClO}_3/1$	0,77	0,608	163
16	$\text{As}_2\text{O}_3/6$	34	0,195	348 <sup>3)</sup>
17	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2/2$	66,5	0,0055	6100

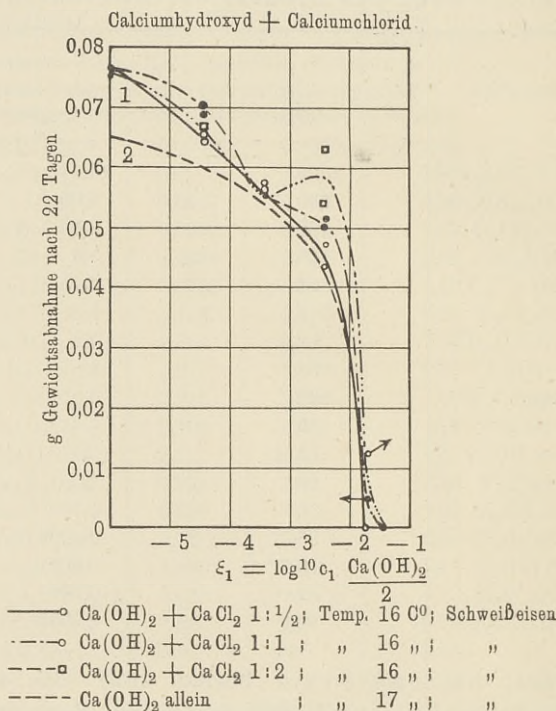
tion besitzen; Natriumhydroxyd besitzt zwar eine solche, bei  $c_h = 25 \cdot 10^4$ , d. h. bei 0,1 g NaOH in 1 Liter, doch ist sie ohne Frage auf Beimengungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zurückzuführen. Für KOH existieren leider noch keine Messungen. Fig 19 (Kurve 2), Fig. 20 (Kurve 2) und Fig. 18 (Kurve für  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) geben den Verlauf der Gewichtsabnahme als Funktion der Konzentrationen für  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , NaOH und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wieder. Es sind die Kurven sowohl für die reinen Lösungen als auch für Gemische derselben mit NaCl bzw.  $\text{CaCl}_2$  eingezeichnet. Ferner gibt Fig. 17 (Kurve 1) den Angriff für ein Gemisch von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  (1:1) wieder. Man sieht deutlich (Fig. 18), daß bei  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch den

<sup>1)</sup> Werte ungenau. — <sup>2)</sup> Ungenau, weil  $c_s$  noch innerhalb der kritischen Zone. — <sup>3)</sup> Arsenniederschlag auf Eisen.



Zusatz von NaCl die rostschützende Wirkung in eine rostfördernde umgewandelt wird, während bei den Hydroxyden die ungünstige Wirkung wesentlich geringer ist; es findet dort nur eine Schwächung der rostschützenden Wirkung, d. h. eine Verzögerung des Eintrittes des Rostschutzes, statt.

Fig. 19.



Es seien nun im Anschluß an dieses Kapitel noch zwei Fragen kurz behandelt, nämlich, ob das Eisen in Gaswasser und in Zement angegriffen wird, zwei praktische außerordentlich wichtige Fragen

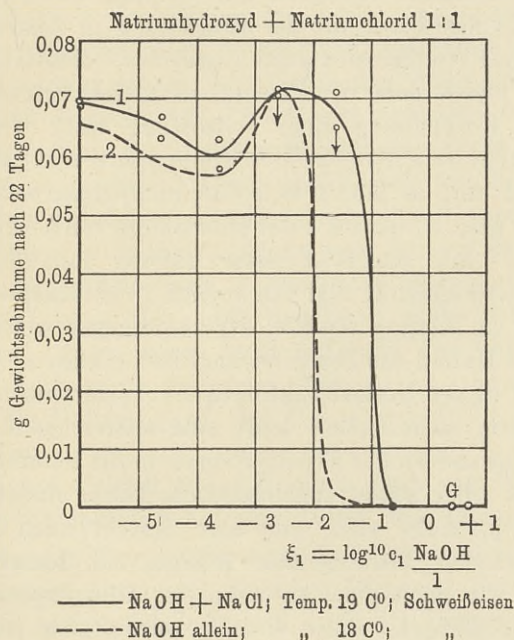
Das Gaswasser zeichnet sich dadurch aus, daß es Ammoniak- und Cyanverbindungen enthält. Nach Mugdan<sup>1)</sup> besitzt das Eisen in einer 1n-Lösung von Ammoniak ein edleres Potential als Wasserstoff, so daß ein in Lösunggehen des Eisens nicht stattfinden könnte. Wie jedoch aus Versuchen von Heyn und Bauer<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Mugdan, a. a. O.

<sup>2)</sup> Heyn und Bauer 1908.

hervorgeht, besitzt das Sperrwasser nicht eine genügende Konzentration hiervon, um einen wirksamen Rostschutz zu geben; das Eisen korrodiert zwar weniger wie in reinem Wasser, aber doch noch recht kräftig, selbst wenn der Versuch in einer Leuchtgasatmosphäre angestellt wird; diese enthält nämlich noch genügend Sauer-

Fig. 20.



stoff, um Rostbildung verursachen zu können. Außerdem tritt infolge des Vorhandenseins der Cyanverbindungen die bekannte Erscheinung der Bildung von Berlinerblau auf. Die Rost- bzw. Korrosionsgefahr ist bei Gasometern hauptsächlich an den Stellen vorhanden, welche die größtmögliche Exponiertheit für den Sauerstoff besitzen, d. h. an den Flächen der Glocke, welche sich zeitweise im Freien, zeitweise im Gaswasser befinden; an den unteren Teilen der Glocke ist die Rostgefahr an sich eine geringe. Die Gefahr der Rostbildung wird aber dadurch erhöht, daß fast alle Anstrichmittel durch ammoniakalisches Wasser außerordentlich stark — unter der typischen Erscheinung von Blasenbildung — mitgenommen werden.



Was das Verhalten von Eisen in Zement bzw. Beton anbelangt<sup>1)</sup>, so ist vor allem zu unterscheiden, ob es sich um frischen, noch abbindenden, d. h.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  absondernden Zement handelt, oder um alten, der die Abspaltung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nicht mehr zeigt. Gemäß den früheren Ausführungen ist das Eisen in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welches in reichlichen Mengen freigegeben wird, also in starker Konzentration vorhanden ist, vor dem Inlösungsgehen geschützt. Falls das Eisen vor der Einhüllung in Zement gerostet war, findet kein Weiterrosten statt (denn das Potential des Rostes ist ungefähr gleich dem des Eisens), es findet vielmehr die beachtenswerte Erscheinung einer Entrostung statt. Die aus der Atmosphäre hindurchdiffundierende Kohlensäure wirkt nämlich auf das Hydroxyd ein; es bildet sich Calciumhydrocarbonat, welches seinerseits — nach Rohland unter Mitwirkung von Alkalisulfat und etwas Gips — auf den Rost unter Bildung von Eisencarbonat und Calciumoxyd einwirkt und ihn auflöst. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Bildung von Kolloidverbindungen, welche zugleich auch das feste Haften des Zementes am Eisen erklären. Der genaue Mechanismus dieser Kolloidreaktionen ist zurzeit noch nicht genügend geklärt; insbesondere fehlt eine ausreichende Erklärung für das Hineinwandern des Eisencarbonats in die tieferen Schichten des Zementes. Bei schon abgebundenem Beton findet diese Erscheinung nicht mehr statt und hier besteht auch die Gefahr eines einsetzenden Rostangriffes infolge der Einwirkung der Kohlensäure, die nach dem Aufhören des Abbindeprozesses noch weiter hindurchdringt. Diese Gefahr würde sich jedoch leicht beheben lassen, wenn man nach mutmaßlicher Beendigung des Abbindeprozesses den Beton von außen mit einem möglichst wetterfesten Anstrich versähe. Die Korrosionsgefahr für das Eisen wird wesentlich verstärkt, wenn durch Schlacken verunreinigtes, schwefelhaltiges Zement verwendet wird<sup>2)</sup>. Was die praktische Frage anbelangt, ob das Eisen im Beton mit einem Schutzanstrich zu versehen ist, so sind sich hierüber die Fachleute bis jetzt noch nicht einig. Der Tatsache, daß das Eisen im Eisenbeton unter normalen Bedingungen entrostet wird, stehen andererseits Befunde gegenüber, bei denen Korrosionen des Eisens infolge von vaga-

<sup>1)</sup> Vgl. Rohland, Zeitschr. f. Tiefbau S. 215 (1913).

<sup>2)</sup> Rincklake, Zentralbl. f. Baugew. 1, 82. Berlin (1902).

bundierenden Strömen an den anodischen Stellen nachweisbar sind<sup>1)</sup>. Aus diesen Gründen trat z. B. Toch, als einer der ersten in Amerika, für die Behandlung des Eisens mit isolierenden Anstrichen ein<sup>2)</sup>. Berücksichtigt man die Ergebnisse der von 1907 bis 1912 angestellten Versuche des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde über das Rosten von Eisen in Mörtel unter den verschiedensten Versuchsbedingungen<sup>3)</sup>, so scheint einem die Rostsicherheit des Eisens im Beton eine unter Umständen recht fragwürdige zu sein, wenn auch bestimmte Schlüsse der Versuchsanordnung wegen — es war das Eisen nie vollständig in den Mörtel eingekleidet — noch nicht gezogen werden dürfen. Was den Rostschutz des Eisens anbelangt, so scheint ein Ölfarbenanstrich [Mennigeanstrich<sup>4)</sup>] am günstigsten, was Rostschutz und Haftfestigkeit anbelangt, die Verwendung von verzinktem Eisen am vorteilhaftesten zu sein<sup>5)</sup>. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß verrostetes Eisen in den Beton eingebaut werden darf, so ist darauf zu achten, daß das Eisen nicht schon zu stark verrostet ist, da es sonst beim Aufhören des Abbindeprozesses womöglich noch nicht genügend entrostet ist. Hierdurch würde natürlich die Haftfestigkeit des Eisens prinzipiell in Frage gestellt werden.

Es sei zum Schluß dieses Kapitels noch ein Wort über den Einfluß der Temperatur auf das Rosten des Eisens hinzugefügt. Mit zunehmender Temperatur wird die Zahl der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen größer, und zwar nicht nur, weil die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit der Temperatur wächst, sondern weil auch die Dissoziation mit der Temperatur zunimmt. Andererseits nimmt das Lösungsvermögen für Sauerstoff mit der Temperatur ab. Man hat es also bei Temperatursteigerung mit zwei entgegengesetzt wirkenden Ein-

<sup>1)</sup> Diese vagabundierenden Ströme sind im allgemeinen zu gering, um auf den Beton selbst zerstörend einwirken zu können; wohl aber wirken sie auf das eingebettete Eisen ein.

<sup>2)</sup> M. Toch, Trans. of the Americ. Electrochem. Soc. **9**, 77 (1906). Journ. of the Americ. Chemic. Soc. **25**, 761 (1903).

<sup>3)</sup> M. Gary, Deutscher Ausschuß für Eisenbeton, Heft 22 (1913).

<sup>4)</sup> Teeranstrieche haben sich nicht bewährt.

<sup>5)</sup> Die Haftfestigkeit des Eisens im Portlandzementmörtel und Eisenportlandzementmörtel wird durch den Mennigeanstrich in der ersten Zeit verringert. Nach fünf Jahren war sie jedoch nur unbedeutend geringer als beim reinem Eisen.



flüssen zu tun. Es findet daher nicht eine der Temperatur proportionale Verstärkung des Rostangriffes statt, sondern es existiert eine kritische Temperatur, bei der maximaler Rostangriff stattfindet, während bei weiterer Steigerung wieder eine Abnahme des Angriffes zu beobachten ist. Für Wasser, Natrium- und Magnesiumchloridlösungen liegt nach Versuchen von Heyn und Bauer die kritische Temperatur bei ungefähr  $80^{\circ}\text{C}$ . Bei der Siedetemperatur wird natürlich nach Austreibung des Sauerstoffes unterhalb des Wasserniveaus Rostbildung nicht eintreten können, wohl aber können Korrosionen durch Inlösunggehen des Eisens auch dort vorkommen, während an der Grenze von Luft und Wasser Rostabscheidung auftritt. Die Art und Stärke der Korrosionen unterhalb des Wasserspiegels bei siedendem Wasser hängt jedoch zu sehr von der Sorte des Eisens und den verschiedensten Umständen ab, die die Ausbildung von inneren und äußeren Lokalelementen veranlassen können, so daß irgend eine Gesetzmäßigkeit sich schwer aufstellen lassen wird. Außerdem liegt hierfür zulängliches Beobachtungsmaterial bis jetzt nicht vor.

---

## Zehntes Kapitel.

### Das Verhalten verschiedener Eisensorten.

Die Tatsache, daß das technische Eisen kein einheitlicher Körper ist, sondern sich aus einer Reihe von Gefügebestandteilen zusammensetzt, berechtigt natürlich die Frage, wie sich das Potential bei den verschiedenen Eisensorten ändert und welchen Einfluß die Zusammensetzung auf das Rosten besitzt. Unter den technischen Eisensorten unterscheidet man hauptsächlich dem Kohlenstoffgehalt nach folgende zwei Sorten:

Stahlsorten von 0 bis etwa 2 Proz. C

Speziell: Flußeisen mit durchschnittlich . . 0,04 bis 0,05 Proz. C

Schweißeisen mit durchschnittlich 0,08 bis 0,10 Proz. C

Roheisen von 2 Proz. C und mehr

Speziell: Gußeisen mit durchschnittlich 3 bis 4 Proz. C (Gehalt an freiem Graphit).

Außerdem kommen noch Legierungen mit Metallen (Silicium, Kupfer, Mangan) in Betracht, ferner Phosphorverbindungen, hauptsächlich Eisenphosphor ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), Schwefelverbindungen, freier Graphit und endlich Fehlerhaftigkeiten, insbesondere durch Blasen oder Risse bedingte Gaseinschlüsse, Schlackeneinschlüsse und Schwefelreicherungen <sup>1)</sup>. Eine Anschauung von der Zusammensetzung der drei genannten Eisensorten gibt beispielsweise nachfolgende Tabelle, welche den Arbeiten von Heyn und Bauer entnommen ist <sup>2)</sup>.

	Flußeisen Feinblech	Schweiß Eisen Feinblech	Gußeisen
Gesamtkohlenstoffgehalt . .	0,04	0,08	3,70
Graphit. . . . .	—	—	3,08
Silicium . . . . .	0,01	0,017	2,40
Mangan. . . . .	0,59	0,54	0,89
Phosphor . . . . .	0,034	0,15	0,663
Schwefel . . . . .	0,025	0,032	0,09
Kupfer . . . . .	0,162	0,204	0,074

Wie wird nun durch die Fremdbestandteile des Eisens das Potential beeinflusst? Zur Beurteilung dieser Frage ist darauf zu achten, wie diese Bestandteile sich elektrochemisch gegen das Eisen verhalten und ob es sich um eine Legierung des Eisens mit diesen Stoffen oder nur um ein Gemenge handelt.

Im allgemeinen sind, mit Ausnahme des Mangans, die in Frage kommenden Stoffe elektrochemisch edler als das Eisen. Da bei Potentialbestimmungen — falls es sich um eine Lösung handelt — das Potential unbestimmt ist und vergleichende Potentialbestimmungen von Eisen mit verschiedenem Mangan- oder sonst gleichem Kohlenstoffgehalt nicht vorliegen, so läßt sich etwas Bestimmtes im voraus nicht sagen. Soweit aber Rückschlüsse aus in geeigneter Weise angestellten Rostungsversuchen von Heyn und Bauer <sup>3)</sup> mit Eisen von verschiedenem Mangangehalt erlaubt sind, scheint das legierte Mangan einen wesentlichen Einfluß auf das Potential nicht zu besitzen; andererseits stehen diesen Versuchen

<sup>1)</sup> Eine kurze klare Übersicht über diese Verhältnisse gibt O. Kröhnke: Kurze Einführung in den inneren Gefügebau der Eisenkohlenstofflegierungen. 2. Aufl. Ferd. Dorsch, Berlin-Wilmersdorf.

<sup>2)</sup> Heyn und Bauer, a. a. O. 1908, S. 32.

<sup>3)</sup> Heyn und Bauer, a. a. O. 1908.



andere Beobachtungen<sup>1)</sup> gegenüber, die zu einem entgegengesetzten Resultat führen, so daß dieser Punkt als noch nicht genügend geklärt bezeichnet werden muß. Bemerkt sei noch, daß nach Roberts-Austen<sup>2)</sup> und auch Troost und Hautesfeuille<sup>3)</sup> der Zusatz von Mangan, Silicium und Aluminium eine erschwerte Abgabe des Wasserstoffs aus dem Eisen, zugleich aber auch eine erschwerte Aufnahmefähigkeit für denselben bewirkt, wobei von letzterer Eigenschaft Mangan allerdings im Gegensatz zu Silicium und Aluminium wieder eine Ausnahme macht.

Was von dem Mangan gesagt wurde, gilt ebenso von dem im Gegensatz zum Mangan an sich edleren Silicium; denn auch hier haben wir es der großen Löslichkeit des Siliciums wegen [nach Tammann und Guertler<sup>4)</sup> bis etwa 10 Proz. in Fe] mit Lösungen zu tun, und auch hier liegen keine direkten Potentialmessungen, sondern nur sich einander widersprechende Korrosionsbestimmungen vor. Von den Schwefel- und Phosphorverbindungen hingegen, ebenso von den Gaseinschlüssen (meistens Wasserstoff) sowie von den Schlackeneinschlüssen kann man jedoch in Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen mit Bestimmtheit sagen, daß sie, als elektrochemisch edlere Einschlüsse, die Korrosion durch Ausbildung von Lokalprozessen begünstigen. In besonderem Maße gilt dies von freiem Graphit.

Was nun endlich die Eisenkohlenstofflegierungen selbst anbelangt, so wäre es möglich, daß der eutektische Perlit (0,4 Proz. C) sowie der Cementit = Eisencarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  (bei mehr als 0,4 Proz. C) ein edleres Potential als das reine Eisen, der Ferrit aufweisen; möglich wäre aber natürlich von vornherein auch das Umgekehrte. Wenn auch hier keine direkten Potentialmessungen vorliegen, so geht doch aus in England angestellten Korrosionsversuchen hervor, daß der Cementit edler als der Ferrit und Perlit ist. Im allgemeinen scheinen die Verhältnisse durchweg so zu liegen, daß

<sup>1)</sup> Andrews, Proc. Inst. Civ. Eng. 82, 281 (1885); auch Greenwood, Steel and Iron (1896), S. 388; ferner berichtet K. Arndt, Chem.-Ztg. 36, 862, über einen stärkeren Rostangriff bei einer Eisenprobe mit 4,6 Proz. Mangan.

<sup>2)</sup> Roberts-Austen, Fifth Report, Alloys Research Comm., Inst. Mech. Eng. (1889).

<sup>3)</sup> Troost und Hautesfeuille, Ann. Chem. et Phys. 5<sup>e</sup> Sér., Vol. VII. p. 1155.

<sup>4)</sup> Tammann und Guertler, Zeitschr. f. anal. Chem. 1906, S. 53.

das reine Eisen, Ferrit, im Gefügebau des technischen Eisens der relativ unedelste Bestandteil ist. Demzufolge ist zu erwarten, daß bei Potentialmessungen mit Eisensorten von verschiedenem Kohlenstoffgehalt ein und dasselbe Potential sich einstellen wird, denn nur das unedlere Potential ist das maßgebende. Diese Voraussetzungen gelten jedoch nur, wenn unter Ausschluß von Sauerstoff gemessen wird, da sonst Komplikationen auftreten, wie gleich gezeigt werden soll.

An Material von Potentialmessungen unter Luftabschluß liegen bis jetzt nur die Experimente von Heyn und Bauer vor und auch hier fehlen leider Messungen am Gußeisen. Die vergleichenden Messungen an Fluß- und Schweiß Eisen zeigen bei Luftabschluß keinen meßbaren Unterschied, obwohl sich der Kohlenstoffgehalt bei beiden wie 1:2 verhielt<sup>1)</sup>. Es entspricht dies ja auch unseren Erwartungen. Bei Gegenwart des Luftsauerstoffs fanden Heyn und Bauer hingegen für Schweiß Eisen stets ein um  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{2}{10}$  Volt unedleres Potential als für Flußeisen, und ein noch unedleres Potential fand Schleicher<sup>2)</sup> für das Gußeisen. Man hat also bei Gegenwart von Sauerstoff augenscheinlich einen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Eisens nach unedleren Werten gerichteten Gang in den Potentialwerten. Diese Beobachtung ist in gewisser Beziehung eine wesentliche Stütze für die Lokalstromtheorie. Nimmt man nämlich noch die Beobachtung hinzu, daß die anfängliche Rostgeschwindigkeit bei Schweiß Eisen in Elektrolyten größer als bei Flußeisen ist<sup>3)</sup> und daß bei Gußeisen dieselbe noch beträchtlich stärker als bei Schweiß Eisen ist<sup>4)</sup>, so folgt daraus, daß in Elektrolyten die anfängliche Rostgeschwindigkeit um so größer ist, je kohlenstoffreicher das Eisen ist, oder je mehr es die Gelegenheit besitzt Lokalströme zu bilden. Daß aber die Rostgeschwindigkeit dem Kohlenstoffgehalt nicht proportional zu sein braucht, das zeigen Korrosionsversuche in Seewasser mit verschiedenen Stahlsorten, die im Jahre 1911 im Auftrage der British Association angestellt wurden<sup>5)</sup>. Da-

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, 1903, S. 68.

<sup>2)</sup> A. Schleicher, Metallurgie 6, 182 (1909).

<sup>3)</sup> Heyn und Bauer, ebenda.

<sup>4)</sup> Wölbling, Metallurgie 8, 613 und K. Arndt, Chem.-Ztg. 36, 682 und neuerdings auch in dem Bericht des Deutschen Gußröhren-Syndikats 1911, S. 107.

<sup>5)</sup> The Chem. Trade Journ. and Chem. Eng. 1911, S. 263.



nach muß man unterscheiden, ob man es mit Perlit im normalen Zustande (gewalzte, geglühte Stahlsorten) oder mit Perlit im Emulsionszustande (getemperte Sorten) oder endlich mit Cementit (gehärtete Sorten) zu tun hat. Bei ersteren erreicht die Korrosionsfähigkeit ihren Höhepunkt bei dem Sättigungspunkt (0,89 Proz. C), sie nimmt bei weiterem C-Gehalt dann wieder ab; bei den getemperten oder gehärteten Sorten hingegen wächst die Korrosionsfähigkeit, ohne ein Maximum zu zeigen, von 0,10 bis 0,96 Proz. C. Die Sorten mit ausgesprochenem Cementit korrodieren wesentlich stärker als die getemperten. Bei diesen macht sich ein Einfluß der Temperatur dahingehend bemerkbar, daß die Korrosionsgefahr mit steigender Herstellungstemperatur (von 400 auf 500° C) abnimmt. Es hängt dies gemäß der Lokalstromtheorie mit der dann weniger feinen Verteilung des Carbids zusammen.

Das Einsetzen des Rostprozesses ist nun dadurch charakterisiert, daß Sauerstoff verbraucht und die Lösung sauerstoffärmer wird<sup>1)</sup>. Es erklärt sich hierdurch gemäß den früheren Ausführungen die verschieden starke Verunedelung der Potentialwerte entsprechend der anfänglichen Rostgeschwindigkeit und somit auch entsprechend dem Kohlenstoffgehalt des Eisens. Die Verunedelung der Potentialwerte bei Sauerstoffanwesenheit läßt also umgekehrt einen Schluß auf das Vorhandensein von Lokalelementen zu. Zu achten ist jedoch dabei auf die Konzentration und die Art der Elektrolyten. Streng genommen gilt diese Schlußfolgerung nur für reines Wasser oder verdünnte neutrale wässrige Lösungen.

Wenn man nun die Frage stellt, ob man aus den Potentialwerten des Eisens bei Sauerstoffgegenwart auf das Rosten der betreffenden Eisensorte Schlüsse ziehen kann, so ist diese Frage in dieser allgemeinen Form nicht zu bejahen.

Erstens einmal gilt der Rückschluß aus den Potentialwerten nur für den Einleitungsprozeß des Rostens, dann aber auch nur für das Rosten unter denjenigen Bedingungen, unter denen die Potentialmessungen ausgeführt werden, nämlich in einem in reichlicher Menge vorhandenen Elektrolyten, also nicht unter Bedingungen, wie sie in der Praxis vorkommen, wo die Feuchtigkeit nur gering ist, der hinzutretende Sauerstoff aber in außerordentlich großer Menge an das Eisen herantreten kann. Endlich kann ihnen

<sup>1)</sup> Vgl. Heyn und Bauer, a. a. O.

auch nur ein qualitativer, nicht aber ein quantitativer Wert zukommen, da die Potentialunterschiede im allgemeinen zu gering sind und, wie gesagt, eben nur für den Elektrolyten gelten, in denen das Potential gemessen wird. Letzterer Punkt ist gerade von außerordentlicher Wichtigkeit. Vergegenwärtigt man sich, daß die Potentialunterschiede ja bei sonst gleichem (wasserstoffreichen) Eisen nur ein Kriterium auf die Gegenwart von Lokalelementen sind, so wird unter der Annahme, daß keine anderen störenden Einflüsse hinzukommen, die Menge des aufgelösten und — da ja Sauerstoff zugegen ist — gebildeten Rostes eine Funktion der Verunedelung des Potentials sein. Die durch diese Lokalelemente pro Zeiteinheit aufgelöste Eisenmenge wird aber ihrerseits von der Art des Elektrolyten abhängen. In sauren Lösungen, insbesondere bei Säuren, wird sich die Gegenwart von Lokalelementen in wesentlich verstärktem Maße geltend machen und man wird daher wenigstens qualitativ aus den gemessenen Potentialwerten auf die Stärke der Rostbildung bei den einzelnen Eisensorten in der Weise schließen können, daß nach einer gewissen Zeitspanne die lokalstromarmen, ein relativ edles Potential zeigenden Sorten verhältnismäßig wenig gerostet sind, die lokalstromreichen, ein relativ unedles Potential zeigenden Sorten verhältnismäßig stärker gerostet sein werden. Ein solcher Gang in der gebildeten Rostmenge zeigt sich dementsprechend auch nach den Versuchen von Heyn und Bauer<sup>1)</sup>. Hiernach verhält sich die Menge des gebildeten Rostes, richtiger der in Lösung gegangenen Eisenmengen in mit  $\text{CO}_2$  gesättigtem Wasser bei Flußeisen, Schweißeisen und Gußeisen wie folgt:

Flußeisen : Schweißeisen : Gußeisen : = 1 : 1,31 : 4,3;

während in 1 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich die Verhältniszahlen wie folgt stellen:

Flußeisen : Schweißeisen : Gußeisen : = 1 : 2 : 100.

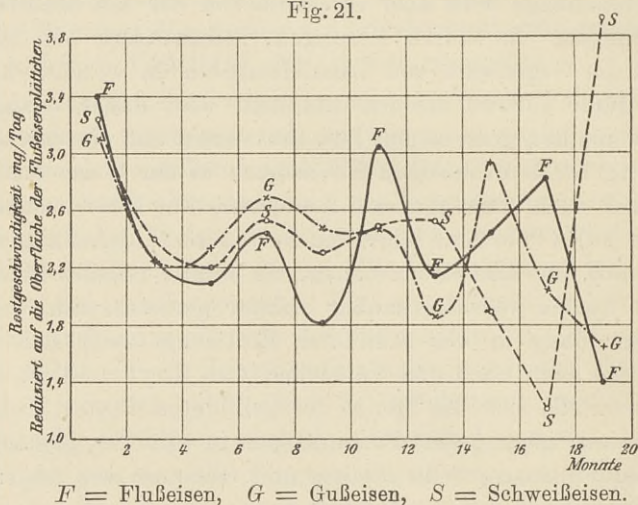
Man darf also aus der Auflösungs geschwindigkeit von Eisen in Säuren nur qualitative Rückschlüsse auf das Rosten der betreffenden Eisensorten machen; die Unterschiede in der Rostbildung sind gegen die bei der Auflösung in Säuren auftretenden Unterschiede außerordentlich gering und liegen wohl vielfach innerhalb der praktischen Fehlergrenzen. Es kommt noch ein Umstand hinzu, der für die theoretische Beurteilung der Frage, ob Flußeisen, Schweißeisen oder Gußeisen mehr rostet, von Be-

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, 1910, 73.



deutung ist, nämlich die Erscheinung, daß die Rostungsgeschwindigkeit bei allen drei Eisensorten eine außerordentlich schwankende ist. Fig. 21 veranschaulicht nach Heyn und Bauer<sup>1)</sup> dieses merkwürdige Schwanken der Rostgeschwindigkeiten, das aus sekundären Ursachen, hauptsächlich wohl durch Polarisations- und daher vorübergehenden Veredelungserscheinungen zu erklären ist. Man findet entsprechende Schwankungen auch bei Potentialmessungen. Heyn und Bauer machen mit Recht darauf aufmerksam, daß die Frage, welche von den drei Eisensorten mehr rostet, ganz willkürlich beantwortet werden kann, je nachdem, wann man den Versuch abbricht. Die vorhergehende Angabe

Fig. 21.



über die vergleichende Rostgeschwindigkeit der drei Eisensorten bezieht sich daher auch auf eine Beobachtungsdauer von etwa 20 Monaten, bei welcher der Fehler, der durch den willkürlichen Abbruch des Versuches verursacht wird, gegen die Gesamtwerte nur noch wenig ins Gewicht fällt.

Außerdem zeigt sich in der Art des Rostens zwischen Guß- und Flußeisen ein typischer Unterschied, der in der polemischen Literatur zwischen den Gußrohr- und Schmiederohrinteressenten eine wichtige Rolle spielt. Infolge des Vorhandenseins vieler kleiner Lokalelemente beim Gußeisen, der sogenannten inneren

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, 1910, 72.

Lokalelemente, die sich zwischen den Eisen- und Graphitteilchen ausbilden, ist die Rostbildung dort eine gleichmäßige, sich über die ganze Fläche des Metalles hinziehende. Beim kohlenstoffarmen Flußeisen hingegen entstehen keine inneren, dafür aber äußere Lokalelemente, d. h. Ströme zwischen relativ weit auseinanderliegenden Stellen, bei denen das Material aus irgend welchen Ursachen, hauptsächlich wohl infolge seiner Herstellungsweise, Stellen von verschiedenem Lösungsdruck besitzt. Nur zwischen diesen Stellen bildet sich der elektrische Vorgang aus und es entstehen an der

Fig. 22.



Anode alsdann tiefe, oft gefährliche, lokal begrenzte Einfressungen (Fig. 22). Es ist übrigens selbstverständlich, daß auch bei Gußeisen Erscheinungen dieser Art vorkommen können, die sich den durch die inneren Lokalströme hervorgerufenen etwaigen Anrostungen überlagern; in diesem Falle werden hauptsächlich äußere Ursachen, wie vagabundierende Ströme, oder auch etwaige Fehlerhaftigkeiten im Material verantwortlich zu machen sein. Dem Vorhandensein außergewöhnlicher Umstände ist wohl auch eine beim Gußeisen nicht allzu selten beobachtete Erscheinung, die



sogenannte Spongiose oder Graphitierung des Eisens zuzuschreiben<sup>1)</sup>, d. h. eine Erscheinung, die darin besteht, daß das Eisen schwammartig weich wird und nur noch in seiner ursprünglichen Form durch den in ihm erhalten gebliebenen Graphit bestehen bleibt, während das Eisen selbst beinahe völlig in Lösung gegangen ist. Derartige Erscheinungen treten fast immer unter den Bedingungen einer elektrolytischen Zersetzung auf, d. h. bei Anwesenheit von Säuren, starkem Graphitgehalt des Eisens (Gußeisen) und wozu möglich Anwesenheit äußerer vagabundierender Ströme. Es scheint ferner, daß vielleicht auch die lokale Entstehung von Wasserstoff für diesen in den Einzelheiten immer noch nicht vollkommen geklärten Prozeß eine Rolle spielt.

Ob es in der Praxis nun vorzuziehen ist, gußeisernes oder schmiedeeisernes Röhrenmaterial zu verwenden, diese Frage dürfte wohl, da jede Sorte gewisse Vorzüge und Nachteile hat, eine reine Vertrauenssache sei. Von seiten der Gußrohrverteidiger wird betont, daß die Gußhaut des Gußeisens eine gewisse Rostschutzgarantie vornehmlich im Vergleich zu der Walzhaut des Flußeisens in sich berge. Ohne Frage ist es richtig, daß die Gußhaut, die ja an sich rostschützend ist, fester und gleichmäßiger als die Walzhaut auf dem Eisen haftet; ob aber der hierdurch bedingte Schutz bei den stets vorkommenden Verletzungen der Oxydulschicht überhaupt praktisch ins Gewicht fällt, ist bei der mechanischen Beanspruchung der Rohre beim Transport und beim Verlegen mehr als fraglich. Der durch die Gußhaut bedingte Schutz dürfte wohl von Rohr zu Rohr verschieden, also von Zufälligkeiten wesentlich abhängig sein. Immerhin hat Arndt<sup>2)</sup>, der auf die Vorteile der Gußhaut gegenüber der Walzhaut zuerst aufmerksam machte, ohne Frage recht, wenn er darauf hinweist, daß es für die Praxis auch auf eine möglichst widerstandsfähige Hammerschlagschicht ankommt. Ob es aber richtig ist, vergleichende Rostversuche zwischen Guß- und Flußeisen mit frischen, noch mit Hammerschlag überzogenen Exemplaren anzustellen, darüber kann man sehr verschiedener Meinung sein, denn die vielfach nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten, die in leicht über-

---

<sup>1)</sup> O. Kröhnke, Metallurgie VII. Heft 21 gibt die bisherige Literatur über Graphitierungserscheinungen an.

<sup>2)</sup> K. Arndt, l. c., Bericht d. Deutsch. Gußröhren-Syndikats 1911. Desgl. Metall. 7, 627.

sehbaren Verletzungen der Oxydulschicht bestehen, bringen einen Faktor herein, der den Wert der Resultate sehr beeinträchtigt. Nur dem durchschnittlichen Resultate einer großen Reihe von vergleichenden Versuchen wird man daher einen für die Praxis beweisenden Wert beilegen können, sofern überhaupt derartige Versuche, da sie ja die mechanische Beanspruchung beim Transport und Verlegen usw. unberücksichtigt lassen, eine Parallele mit den für die Praxis zu erwartenden Resultaten zulassen. Außerdem entscheiden aber diese Versuche auch nie die Frage, auf die es theoretisch ankommt, ob das Gußeisen an sich mehr oder weniger als das Flußeisen rostet. Soweit aus solchen Versuchen Schlüsse für diese Frage überhaupt zu ziehen sind, darf man annehmen, daß in feuchter Luft (Versuchsdauer 80 Tage) das Gußeisen augenscheinlich weniger als das Flußeisen rostet, während in feuchtem Sand das Umgekehrte der Fall ist. Was die Anfangsgeschwindigkeit des Rostens (während ungefähr des ersten Tages) bei mit Hammer Schlag bedecktem Eisen anbelangt, so ist dieselbe beim Gußeisen, verglichen mit der späteren Rostungsgeschwindigkeit, relativ stark, wenn auch, absolut genommen, nicht stärker als beim Flußeisen. Bei Versuchen von Kröhnke<sup>1)</sup> hingegen, welcher vom Hammer Schlag befreite Röhren verwandte, war die Anfangsgeschwindigkeit des Rostens beim Gußeisen sogar wesentlich stärker als beim Flußeisen. Arndt<sup>2)</sup> sucht diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß er dem Gußeisen zwar eine größere Rostneigung zuschreibt, aber auch die Fähigkeit, durch einen außerordentlich festen Rostüberzug das Eisen vor dem Weiterrosten zu schützen.

Nach der vorhandenen Literatur zu urteilen, kommen in der Praxis bei beiden Eisensorten immer wieder Fälle vor, wo das Material in überraschender Weise enttäuscht und wo die Ursachen der Korrosion vielfach rätselhaft erscheinen. Die Ursachen derartiger Fälle sind fast nur bei Kenntnis aller äußeren Nebenumstände zu ergründen und beruhen meistens auf dem Vorhandensein von vagabundierenden elektrischen Strömen<sup>3)</sup>, dem Angriff besonderer chemischer Agenzien usw.

<sup>1)</sup> O. Kröhnke, Metallröhrenindustrie 3, 2 (1910). — <sup>2)</sup> K. Arndt, Metallurgie 7, 627. — <sup>3)</sup> Auf die durch vagabundierende Ströme hervorgerufenen Korrosionserscheinungen hier einzugehen, würde zu weit führen; es sei verwiesen auf Fr. Besig, Erdströme und Rohrleitungen. Verh. d. Deutsch. Vereins f. Gas- u. Wasserfachmänner 1912, S. 399.



In Anbetracht der Lokalstromtheorie ist verschiedentlich der Vorschlag gemacht worden, möglichst reines Eisen herzustellen, in der Erwartung, daß dieses nicht rostet. Eine schwere Enttäuschung in dieser Hinsicht war das Elektrolyteisen, das zwar von Kohlenstoff so gut wie ganz frei, dafür aber außerordentlich wasserstoffreich ist. Derartiges Eisen enthält, je nach der Stromdichte, mit der es abgeschieden wurde, auch je nach der Dicke seiner Schicht, zwischen 0,01 und 0,1 Proz. Wasserstoff<sup>1)</sup> und besitzt ein mit steigendem Wasserstoffgehalt zunehmendes unedles Potential<sup>2)</sup>. Es ist demnach aus im Kapitel 4 ausgeführten Gründen außerordentlich rostungsfähig. Ein anderer Vorschlag zur Erzielung besonders reinen Eisens ist von Cushman mit der Herstellung von Eisen unter Anwendung außerordentlich hoher Temperaturen gemacht worden<sup>3)</sup>. Es ist dies eine Sorte Ingot-Iron, welche nur noch durchschnittlich 0,008 bis 0,02 Proz. C, 0,015 bis 0,02 Proz. Mn, 0,002 bis 0,006 Proz. Si, 0,014 bis 0,019 Proz. S und 0,001 bis 0,005 Proz. P enthält. Dieses Eisen wird von Säuren infolge der geringen Ausbildung von Lokalströmen nur relativ schwach angegriffen; für die Frage des Rostens dürfte aber dasselbe wie für das Flußeisen gelten, nämlich die Gefahr der Ausbildung äußerer Lokalströme.

Endlich sei noch kurz die Frage gestreift, ob das Zusammenreffen von Guß- und Flußeisen und das Zusammentreffen von Eisen mit anderen Metallen Korrosionen hervorbringen kann. Nach Heyn und Bauer<sup>4)</sup> bildet in Wasser die Berührung von Flußeisen mit Gußeisen einen wesentlichen Schutz für das Flußeisen. Der Angriff des Flußeisens in Wasser wurde um 50 Proz. bei übergeleiteter und 28 Proz. bei durchgeleiteter Luft gemindert. Bei höherer Temperatur (60° C) betrug die Verminderung des Rostangriffes nur 16 Proz. beim Flußeisen. Der Schutz des Flußeisens geht dabei auf Kosten des Gußeisens, das um so mehr rostet. Hieran anknüpfend sei auch bemerkt, daß bei Berührung von überhitztem und nicht über-

---

<sup>1)</sup> Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 410 (1908) u. Förster, Abh. d. D. Bunsen-Ges. Nr. 2, S. 65.

<sup>2)</sup> Th. Richards und Behr, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 301 (1907).

<sup>3)</sup> A. S. Cushman, Proc. of the Americ. Soc. for Testing Materials XI, 387 (1911). Näheres, auch über die Schwierigkeiten der Herstellung dieses Eisens daselbst.

<sup>4)</sup> Heyn und Bauer 1908, S. 20 ff.

hitztem Eisen gleicher Zusammensetzung unter Wasser das überhitzte Metall weniger angegriffen wird als das nicht überhitzte.

Die Berührung von Eisen mit Kupfer verstärkt den Rostangriff unter Wasser um etwa 25 Proz., bei künstlichem Seewasser um etwa 47 Proz., die Berührung mit Nickel um 14 bis 19 Proz. Die Berührung mit Zink hingegen vermindert, gemäß der Stellung des Zinks in der Spannungsreihe, den Rostangriff des Eisens.

Es ist jedoch zu beachten, daß diese Angaben nur für das Rosten des Eisens unter Wasser gelten. In allen praktischen Fällen, in denen nicht bei den Versuchsbedingungen ähnliche Verhältnisse vorliegen, wo es beispielsweise an den beide Metallsorten gleichmäßig verbindenden Elektrolyten mangelt, werden diese Einflüsse bedeutend geringer werden, wenn nicht überhaupt verschwinden. Exakte Versuche in dieser Hinsicht liegen nicht vor und lassen sich auch kaum anstellen.

---

## Elftes Kapitel.

### Prüfung auf Rostangriff.

Bei den Methoden der Prüfung auf Rostangriff ist zwischen zwei Dingen streng zu unterscheiden, nämlich ob man verschiedene Eisensorten unter derselben Bedingung oder dieselbe Eisensorte unter verschiedenen Bedingungen prüfen will.

a) Prüfung verschiedener Eisensorten unter derselben Bedingung. Wenn man verschiedene Eisensorten auf ihre Angreifbarkeit hin prüfen will, so muß man sich dessen bewußt sein, daß die erhaltenen Vergleichsresultate nur für die gewählte Versuchsbedingung gelten. Eine Verallgemeinerung auch auf andere Bedingungen führt fast immer zu Fehlschlüssen. Man muß sich also entscheiden, welche Versuchsbedingungen einem für den jeweiligen Fall am geeignetsten erscheinen. Es sind nun zwei typische Fälle vorhanden, die der Praxis in den meisten Fällen entsprechen, nämlich erstens das Eisen in Berührung mit der Luft (Atmosphäre) und zweitens das Eisen in Berührung mit Wasser oder einem anderen Elektrolyt rosten zu lassen. Von allen etwa in der Praxis vorkommenden Komplikationen, etwa dem Vorhanden-



sein besonderer Dämpfe oder Gase in der Atmosphäre, oder von besonderen Säuren und Salzen in den Elektrolyten soll vorderhand abgesehen werden, obwohl die Versuchsbedingungen von Fall zu Fall danach abzuändern sind.

Das Richtigeste wäre es natürlich, die betreffenden Eisensorten in der Praxis selbst zu probieren; die Schwierigkeit, welche die Resultate dabei jedoch stets unsicher macht und ihnen oft jeden wissenschaftlichen Wert nimmt, liegt in den vielfach unkontrollierbaren und zufälligen Einflüssen, welche hinzukommen und die Vergleichsstücke in verschiedener Weise beeinflussen können. Der Wert der Laboratoriumsversuche besteht darin, daß man für eine gleiche Beanspruchung der Versuchsstücke sorgen kann; die Bedingungen dabei denen der Praxis möglichst ähnlich zu wählen, ist Sache des Experimentators.

Wählen wir den Fall der Prüfung auf Korrosionsgefahr in der Atmosphäre, so sind zwei Möglichkeiten für eine quantitative vergleichende Prüfung gegeben. Erstens den Gewichtsverlust des Eisens nach einer bestimmten Zeit festzustellen, eine Methode, die von einer Menge von Beobachtern als die am nächsten liegende angewandt worden ist, und zweitens die Menge des verbrauchten Sauerstoffs festzustellen<sup>1)</sup>; diese letztere Methode stammt von Kröhnke<sup>2)</sup> und wurde von Arndt und anderen vielfach verwendet und weiter ausgebildet.

Die Methode der Gewichtsbestimmung hat den Nachteil, daß man den Rost durch Abkratzen vor der Wägung entfernen muß. Eine derartige Operation bringt es mit sich, daß womöglich auch das metallische Eisen dabei angegriffen oder der Rost stellenweise nicht vollständig entfernt wird. Es empfiehlt sich daher nach dem Vorschlage von Krefting<sup>3)</sup> den Rost durch Behandlung des Eisens mit feinem Zinkstaub und Natronlauge unter Erwärmen durch Reduktion zu entfernen. Bei einer derartigen Vorsichtsmaßregel dürfte die Methode der Gewichtsverlustbestimmung allen Anforderungen entsprechen und genaue und gute Resultate geben.

---

<sup>1)</sup> 1 g Fe braucht zur Oxydulbildung  $\frac{2}{7}$  g O<sub>2</sub>, zur weiteren Bildung des Oxydes  $\frac{1}{7}$  g O<sub>2</sub>, also im ganzen  $\frac{3}{7}$  g O<sub>2</sub> = 300 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> bei 0° und Atmosphärendruck (Arndt, Ber. d. Deutsch. Gußröhren-Syndikats 1911, S. 91).

<sup>2)</sup> O. Kröhnke, Metallröhrenindustrie 3, 1 (1910).

<sup>3)</sup> A. Krefting, Videnskabs-Selskabs Förrhandlinger 1892, Nr. 13.

Die Methode der Sauerstoffabsorption, d. h. der quantitativen Messung des während des Rostens verbrauchten Sauerstoffs, besitzt verschiedene Nachteile, auf die besonders Arndt<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht hat. Die Absorptionsmessungen haben das Mißliche, daß man das Eisen in ein abgeschlossenes Gefäß bringen muß; je nach dem mehr oder weniger starken anfänglichen Einsetzen des Rostprozesses ist alsdann bald der Sauerstoffdruck bzw. der Partialdruck des Sauerstoffs, wenn man Luft wählt, in den einzelnen Gefäßen ein verschiedener, und die Versuchsbedingungen weichen bald voneinander ab. Wölbling hat daher zur Minderung dieses Fehlers empfohlen, immer von Zeit zu Zeit neuen Sauerstoff in abgemessenen Mengen hinzuzulassen<sup>2)</sup>. Außerdem liegt ein Fehler der Methode darin, daß der entstandene Rost und, falls das Eisen noch mit einer Gußhaut bzw. Walzhaut bedeckt war, auch diese Sauerstoff absorbiert bzw. okkludiert. Nicht stichhaltig scheint indes der Vorwurf zu sein, daß die Sauerstoffmethode nicht zwischen dem zur Oxydulbildung und dem zur weiteren Oxydbildung verbrauchten Sauerstoff unterscheide; kommt es doch darauf an, die Korrosion des Eisens und nicht die gebildete Menge des Oxydes zu bestimmen!

In Rücksicht darauf, daß jede Prüfung nur immer für die entsprechende angewandte Versuchsbedingung maßgebend ist, hat Arndt zur Prüfung der Rostbildung speziell bei gußeisernen und flußeisernen Röhren als Versuchsbedingung die Einbettung der Röhren in verschiedenkörnigen und verschieden feuchten Sand unter Benutzung der Absorptionsmethode angewandt. Es ist zwar selbstverständlich, daß die unter diesen Bedingungen gefundenen Resultate die Fehlerhaftigkeit der Absorptionsmethode nur verstärken können und den einzelnen erhaltenen Resultaten der mit einer solchen Versuchsanordnung zusammenhängenden Zufälligkeiten<sup>3)</sup> wegen eine strenge Bedeutung nicht zukommen kann; immerhin ist jedoch anzunehmen, daß bei einer großen Anzahl von in dieser Art angestellten Versuchen den wahren, für die Prüfung von Röhren in Frage kommenden Verhältnissen in erster Annäherung Rechnung getragen wird.

<sup>1)</sup> K. Arndt, Bericht d. Deutsch. Gußröhren-Syndikats 1911, S. 91.

<sup>2)</sup> Wölbling, Metallurgie 8, 613.

<sup>3)</sup> Es ist beispielsweise der Druck, unter dem der Sand gegen das Eisen gepreßt wird, nicht definiert (Lokalelemente durch Gasokklusion).



Handelt es sich darum, vergleichende Zahlen über die Rostungsgeschwindigkeit verschiedener Eisensorten in Wasser zu finden, so ist die gegebene Methode dazu, die verschiedenen Stücke in verschiedene gleich große Gefäße mit demselben Wasser zu hängen und die Gewichtsverluste nach bestimmter Zeit festzustellen. Es ist darauf zu achten, daß die Versuchsstücke vollkommen isoliert aufgehängt werden, gleich groß sind und gleich tief in das Wasser eintauchen; eventuell sind noch bei kleinen Abweichungen zwischen den Oberflächen Reduktionen auf ein und dieselbe Oberfläche vorzunehmen. Wenn man statt des Wassers einen Elektrolyten benutzt, ist streng darauf zu achten, daß derselbe in jedem Gefäß die gleiche Konzentration besitzt.

Alle diese Prüfungsmethoden haben den Nachteil, daß sie Geduld erfordern und nicht gleich Resultate geben. Es wäre daher sehr schön, wenn man aus den Potentialwerten der einzelnen Eisensorten Schlüsse auf ihre Korrosionsfähigkeit ziehen könnte. Wie in dem vorhergehenden Kapitel ausgeführt wurde, ist dies leider quantitativ nicht möglich, qualitativ auch nur für solche Bedingungen, die denen der Potentialbestimmung gleich sind, nämlich für das Rosten des Eisens unter Wasser, bzw. in Elektrolyten.

b) Prüfung ein und derselben Eisensorte unter verschiedenen Bedingungen. Stellt man sich diese Aufgabe, so bleibt nichts anderes übrig, als den jeweiligen Anforderungen gemäß die Versuchsbedingungen zu ändern.

Man wird dabei sowohl bei gasförmiger als auch bei flüssiger Umgebung des Eisens zweckmäßig nur die Methode des Gewichtsverlustes anwenden. Umgibt man nämlich beispielsweise das Eisen mit einer säurehaltigen Atmosphäre, so ist man gezwungen, den Sauerstoffgehalt des Gemenges zu bestimmen; außerdem vermögen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säure und Feuchtigkeit Verhältnisse einzutreten, bei denen das Eisen ohne Bildung von Rost in Lösung geht, ohne daß also eine Sauerstoffabsorption stattfindet.

Umgibt man das Eisen mit verschiedenen Elektrolyten oder mit denselben Elektrolyten verschiedener Konzentration, so muß man auch hier die Gewichtsverlustmethode anwenden. Ein quantitativer Rückschluß aus den Potentialbestimmungen ist hier in keinem Falle zulässig. Es hängt ja die Stärke der Rostbildung

nicht nur von der jeweiligen  $\text{Fe}^{++}$ -Ionenkonzentration der Lösung, sondern auch von dem Sauerstoffgehalt derselben ab, der ja beispielsweise mit zunehmender Konzentration abnehmen kann; der Sauerstoff macht sich aber beim Potential nur relativ wenig bemerkbar. Wohl kann aber die Frage, ob das Eisen überhaupt in den betreffenden Elektrolyten nicht rosten kann, durch Potentialmessungen entschieden werden; es kann nämlich dann nicht in Lösung gehen, d. h. rosten, wenn das Potential des Wasserstoffs in den betreffenden Elektrolyten weniger edel als das des Eisens ist. Bei neutralen Lösungen ist nun das Potential des Wasserstoffs als konstant anzunehmen; es hängt daher die Frage, ob das Eisen in Lösung gehen kann, lediglich davon ab, zu bestimmen, ob das Potential des Eisens gegen die Kalomelelektrode edler als das des Wasserstoffs ist. Das Potential von Wasserstoff können wir in neutralen Lösungen nach Smale<sup>1)</sup> zu  $= -0,25 \text{ Volt}$  ansetzen. Wenn wir also Potentiale für das Eisen finden, welche unedler als  $-0,25 \text{ Volt}$  sind, so können wir mit Bestimmtheit sagen, daß das Eisen korrodiert<sup>2)</sup>; ob dann Rost tatsächlich gebildet wird, hängt von der gleichzeitigen Anwesenheit von Sauerstoff ab.

Entsprechend dieser Betrachtung fanden Heyn und Bauer<sup>3)</sup> empirisch, daß bei Potentialen unterhalb (edler) von  $-0,2 \text{ Volt}$  das Eisen vor dem Rosten geschützt sei; dieser Punkt fällt bei den neutralen Lösungen mit der beobachteten Schwellenkonzentration zusammen. Hat man es jedoch nicht mit neutralen Lösungen zu tun sondern mit Säuren oder Basen, so muß man die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration jedesmal bestimmen oder aus der Konzentration der Säure oder Base berechnen. Es kommt hier der Fall vor (beispielsweise in konzentrierten Laugen), daß das Eisen ein unedleres Potential als  $-0,25 \text{ Volt}$  besitzen kann, der Wasserstoff dafür aber ein noch unedleres Potential annimmt; in diesem Fall tritt also kein Inlösengehen des Eisens ein, obgleich es unedler als  $-0,25 \text{ Volt}$  ist, ein Fall, mit dessen Erklärung Heyn und Bauer bei ihrer empirischen Auffindung des Wertes von  $-0,2 \text{ Volt}$  Schwierigkeiten hatten. Man sieht aus alledem, daß bei Beobachtung derselben

1) Smale, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 385.

2) Liebreich, VIII. Internat. Kongreß f. angewandte Chemie XII, 153.

3) Heyn und Bauer, 1903, S. 54.



Eisensorte in verschiedenen Elektrolyten oder in demselben Elektrolyt verschiedener Konzentration die Potentialmessungen immerhin von qualitativer Bedeutung sind. Quantitative Schlüsse kann man aber nicht aus der Bestimmung des Potentials ziehen<sup>1)</sup>.

Noch erwähnt sei, daß der Grenzwert von  $-0,25$  Volt ebenso für C-armes wie für C-reiches Eisen gilt, nur daß eben bei C-armem Eisen (Flußeisen), welches an sich ein etwas edleres Potential als C-reiches Eisen (Gußeisen) in neutralen Lösungen zeigt, der Wert von  $-0,25$  Volt schon leichter erreicht werden kann. Ist die Annahme richtig (vgl. Kap. 10), daß der Unterschied im Potential zwischen beiden Eisensorten nur durch die größere Sauerstoffkonzentration in der Umgebung des C-armen Eisens hervorgerufen wird, und berücksichtigt man, daß in Säuren die Sauerstoffkonzentration angenähert  $= 0$  gesetzt werden kann, also C-armes und C-reiches Eisen in Säuren das gleiche Potential, nämlich das des reinen Eisens haben, andererseits der Lokalströme wegen das C-reiche Eisen sich in Säuren bedeutend schneller auflöst, so zeigt dieser Fall recht deutlich, daß quantitative Schlüsse aus den Potentialbestimmungen außerordentlich verfehlt sind.

---

## Zwölftes Kapitel.

### Methoden des Rostschutzes.

Die Methoden, durch die man das Eisen vor dem Rosten zu schützen sucht, lassen sich in drei Klassen teilen; entweder sucht man die Neigung des Eisens selbst zur Rostbildung durch Herstellung besonderer Sorten zu mindern, oder man sucht das Eisen an seiner Oberfläche so zu verändern, daß es sich mit einer schwer angreifbaren Schutzschicht überzieht, oder endlich — und dies ist die verbreitetste Methode — man sucht das Eisen mit künstlichen Schutzüberzügen zu überziehen. Die scharfe Trennung in diese drei Klassen ist oft schwer, da die eine in die andere bisweilen übergreift.

---

<sup>1)</sup> Zum mindesten müßte man hierzu die jeweilige Sauerstoffkonzentration genau kennen. Aber auch dann wäre ein quantitativer Ansatz noch äußerst schwierig.

1. Eisensorten von verminderter Angreifbarkeit. In neuerer Zeit ist in Amerika vorgeschlagen worden, dem Eisen Kupferzusätze beizumengen. Die über derartiges Eisen in Amerika bis jetzt gesammelten Erfahrungen sollen günstige sein. Es handelt sich hier nach Buck<sup>1)</sup> um Legierungen des Kupfers mit dem Eisen. Nur so ist auch die geringere Angreifbarkeit des Metalles, wenn eine solche tatsächlich vorliegt, zu erklären. Wenn es sich um ein Gemenge handelte, so würde die Rostbildungsmöglichkeit durch den Cu-Zusatz nur verstärkt werden, da Cu edler als Fe ist. Bei Legierungen (vgl. S. 32) ist jedoch der Fall möglich, daß diese edler als die ursprünglich edlere Komponente sind. Es wäre in dieser Hinsicht eine systematische Prüfung der verschiedensten Eisenlegierungen sehr wünschenswert.

Den entgegengesetzten Weg hat Cushman<sup>2)</sup> gewählt; er will eine geringere Angreifbarkeit durch Herstellung möglichst reinen Eisens erzielen. Derartiges Eisen (Ingot-Iron) hat den Vorzug, eine geringere Angreifbarkeit Säuren gegenüber zu besitzen (vgl. S. 82).

2. Veränderungen des Eisens an seiner Oberfläche. Daß die auf dem Eisen sitzende Oxydulschicht (Walz- oder Gußhaut) einen außerordentlich guten Rostschutz bieten würde, wenn sie gleichmäßig und fest auf dem Eisen haftete, ist hinreichend bekannt. Der Umstand, daß diese Voraussetzung kaum je erfüllt ist und dann diese Schutzdecke verhältnismäßig leicht infolge der sprengenden Wirkung des sich an den verletzten Stellen bildenden Rostes in zunehmendem Maße abplatzt, macht den praktischen Nutzen der Walz- oder Gußhaut illusorisch. Man muß im Gegenteil zweckmäßig die Oxydulschicht rasch entfernen, um nicht Gefahr zu laufen, daß mit der Oxydulschicht auch ein etwa aufgebrachtener Schutzanstrich mit abblättert. Das Vorhandensein der Walz- bzw. Gußhaut ist daher eher lästig als nutzbringend.

Von Hanaman<sup>3)</sup> ist der Vorschlag gemacht worden, die Bildung von Nitridschichten, welche beim Erhitzen von Eisen über 600°C in Stickstoff oder Ammoniakgas entstehen, zum Rostschutz des Eisens zu verwerten. Daß derartig behandeltes Eisen keine

<sup>1)</sup> Buck, D. M. Journ. of Ind. and Eng. Chem. 5, 447.

<sup>2)</sup> Cushman, a. a. O.

<sup>3)</sup> F. Hanaman, Über Rostversuche mit nitriertem Eisen (Dr. Ing.-Arbeit). Berlin, Emil Ebering, 1913.



Neigung zur Rostbildung zeigt, ist eine seit langem bekannte Tatsache, leider wird jedoch auf diese Weise nur ein Rostschutz und kein Säureschutz bewirkt. Ein Vorzug einer solchen Nitrierung gegenüber der Oxydulschicht liegt darin, daß der Stickstoffgehalt des Eisens langsam nach tieferen Schichten abnimmt, also keine eigentliche Schicht vorhanden ist, so daß ein Abplatzen des nitrierten Eisens wohl nicht zu erwarten sein dürfte. Publikationen über praktische Erfahrungen liegen bis jetzt noch nicht vor. Ob dieses Verfahren überhaupt praktisch durchführbar ist, muß dem Techniker überlassen bleiben zu entscheiden.

3. Schutzüberzüge. Von Schutzüberzügen pflegt man zwei Arten anzuwenden, nämlich einmal Schutzüberzüge von Metallen und zweitens Schutzanstriche mit Farben.

Was die ersteren anbelangt, so eignet sich infolge der Stellung des Eisens in der Spannungsreihe vorzugsweise das Zink zu diesem Zwecke, während Kupfer und Zinn als edlere Metalle dazu ungeeignet sind. Man unterscheidet hauptsächlich vier Verfahren der Verzinkung, nämlich das Heißbadverfahren (Tauch- und Walzverfahren), welches darin besteht, daß das gut gereinigte Eisen in flüssiges geschmolzenes Zink getaucht wird, das Spritzverfahren, das elektrolytische Verfahren und die Sherardisierung. Letztere unterscheidet sich dadurch von den anderen, daß hier eine oberflächliche Zink-Eisenlegierung hergestellt wird, welche eine wesentlich besser haftende Verzinkung ermöglicht als dies bei den anderen Verfahren geschehen kann<sup>1)</sup>. Die Methode besteht darin, daß die Eisenteile in einem Gemenge von Zinkstaub und Sand erhitzt werden, wobei durch Rotation des Behälters für ein festes Anpressen der Einbettungsmasse an das Eisen gesorgt wird. Das Sherardisierungsverfahren wird heutzutage häufig angewendet und ist den anderen Verzinkungsmethoden überlegen. Die Lebensdauer einer sherardisierten Zinkschicht ist natürlich infolge der Oxydation des Zinks immerhin eine begrenzte und hängt von den äußeren Umständen ab.

Die beiden anderen Verzinkungsverfahren haben den Nachteil, daß die Verzinkung, ähnlich der Walzhaut, vom Eisen abgesprengt werden kann, sobald die Verzinkung an irgend einer

---

<sup>1)</sup> Über die gegenseitigen Vorzüge und Nachteile des Heißbad- und elektrolytischen Verfahrens s. O. Kröhnke, Gesundheitsingenieur, 1911, Nr. 40.

Stelle lädiert ist. In der Praxis geht die hierdurch verursachte Zerstörung des Zinks im allgemeinen schneller vor sich als die Zerstörung durch Oxydation. Daß die Zinkschicht, obgleich sie unedler als das Eisen ist, abplatzt, hängt einerseits mit der sprengenden Wirkung des Rostes zusammen, andererseits ist die Rostbildung durch die Entstehung von Wasserstoff und dadurch einsetzende entgegengesetzt gerichtete Lokalströme bedingt. Der Schutz durch das unedlere Zink ist daher im Grunde illusorisch; er würde nur vorhanden sein, wenn Zink und Eisen zugleich von einer Lauge benetzt würden [vgl. S. 84<sup>1)</sup>].

Außer der Verzinkung wird auch noch in vielen Fällen Eisen verzinkt, vernickelt oder verkupfert (letzteres bei Telephondrähten, der guten elektrischen Leitfähigkeit des Kupfers wegen). Derartige Metallüberzüge bieten selbstverständlich nur einen Schutz, solange sie das Eisen vollkommen bedecken; bei teilweiser Zerstörung oder Abplatzen sind sie geeignet, die Korrosion zu beschleunigen.

Die zweite Möglichkeit, Eisen durch Überzüge zu schützen, besteht in der Aufbringung von Farbanstrichen auf das Eisen. Es ist dies bekanntlich die verbreitetste und älteste Art des Rostschutzes. Die besonderen bei Anstrichen obwaltenden Verhältnisse machen ein näheres Eingehen auf diese nötig.

Der ursprüngliche Gedanke bei der Verwendung von Anstrichen war der, das Eisen von seiner Umgebung abzuschließen, also undurchdringliche Überzüge, ähnlich der Verzinkung, zu erzielen. Vorausgesetzt, daß die Farbanstriche tatsächlich undurchlässig wären, würde ein Vorzug der Farbanstriche gegen die Verzinkung in rostschützender Hinsicht darin bestehen, daß ersterer bei geeigneter Zusammensetzung als chemisch relativ indifferenter Körper der Zerstörung unter dem Einfluß bestimmter äußerer Bedingungen, beispielsweise säurehaltiger Dämpfe, längere Zeit als Zink standhalten wird. Nun ist aber die Voraussetzung, daß eine Farbschicht für Feuchtigkeit und Gase bzw. Dämpfe undurchlässig ist, nicht erfüllt, wenn auch derartige Behauptungen bisweilen aufgestellt werden<sup>2)</sup>. Je nach der Art des Anstriches

<sup>1)</sup> Vgl. auch Heyn und Bauer, Mitt. d. Königl. Mat. Prüfungsamtes 1912, S. 101.

<sup>2)</sup> Über die Durchlässigkeit von Farben vgl. Cushman und Gardner, The Corrosion and Preservation of Iron and Steel, 1910, S. 173 ff.



bzw. nach der Zusammensetzung desselben kann der Grad der Durchlässigkeit schwanken. Als relativ undurchlässig gelten Anstriche, die gelösten Kautschuk enthalten.

Es ist also anzunehmen, daß Feuchtigkeit und Sauerstoff in von den äußeren Umständen abhängendem mehr oder weniger starkem Maße bis zum Eisen dringen und dort Rostbildung verursachen. Die außerordentlich oft zu beobachtende Erscheinung, daß das Eisen unter dem intakten Anstrich Rost zeigt, welcher bei weiterem Fortschritt die Farbschicht absprengt und den ganzen Anstrich illusorisch macht, ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein derartiger Verhältnisse. Interessant ist nun, daß bei Leinölfarben die Pigmente den eintretenden Rostprozeß in oft recht bedeutender Weise beeinflussen können und zwar in zweierlei Hinsicht. Einmal enthalten die Pigmente vielfach lösliche Verunreinigungen oder von der Herstellung herrührende Säurespuren, welche den Elektrolyten, d. h. die Feuchtigkeit, beeinflussen und rostfördernd wirken. Hierauf hat Cushman<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht, der das Rosten von Eisen in Wasser untersuchte, das als Bodenkörper die entsprechenden Pigmente enthielt; er teilt die Pigmente seinen Versuchen entsprechend in rostverzögernde, indifferente und rostfördernde Pigmente ein. Nachstehende Tabelle gibt auszugsweise eine Übersicht über die Klassifizierung einiger der bekanntesten Pigmente.

Rostverzögernde Pigmente	Indifferente Pigmente	Rostfördernde Pigmente
Zinkoxyd	Bleiweiß (Fällungsver- fahren)	Lampenruß
Zinkchromat	Lithopone	Baryumsulfat
Chromgrün	Eisenoxyd, natürl.	Ocker
Bleiweiß (holländisches Verfahren)	Venezianisches Rot	Helles Eisenoxyd (künstliches ?)
Rebenschwarz	Eisenglimmer	Carbon-Black
Ultramarin	Kreide	Graphit
	Gipsspat (Calcium- sulfat)	Preußisch Blau (gewisse Sorten sind jedoch auch rostverzögernd).
	Kaolin	
	Asbest	
	Amerik. Vermilion	

<sup>1)</sup> Cushman und Gardner, The Corrosion and Preservation of Iron and Steel, 1910, S. 163 ff.

Außerdem vermögen aber die Pigmente auch noch auf andere Weise den Rostprozeß zu beeinflussen, nämlich dadurch, daß sie gegen das Eisen Potentialdifferenzen aufweisen <sup>1)</sup>. So ergaben sich in schwach saurer KCl-Lösung (1 cm<sup>3</sup> 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1,5 Liter neutraler 1/10 n-KCl-Lösung) folgende Potentialdifferenzen für einige Pigmente gegen frisches Eisen:

Zinkoxyd . . . . .	+ 0,150 Volt
Bleiweiß . . . . .	+ 0,095 „
Bleimennige . . . .	+ 0,075 „
Eisenoxyd . . . . .	+ 0,090 „

Für Eisen mit Oxydulschicht waren die Potentialdifferenzen um 0,02 bis 0,04 Volt größer.

Diese Werte zeigen, daß das Eisen um rund 1/10 Volt unedler als die Pigmente ist. Auf welche Weise sich die Pigmente elektromotorisch betätigen, ist noch nicht entschieden; es liegen verschiedene Reaktionsmöglichkeiten vor; möglich ist aber auch, daß sie als Sauerstoffelektroden wirken.

Nimmt man diese beiden Einflüsse der Pigmente auf den Rostprozeß zusammen, so ergibt sich hieraus, daß die Pigmente für die Einleitung des Rostprozesses unter Anstrichen von großer Bedeutung sein können; vorausgesetzt ist natürlich, daß genügend Feuchtigkeit zur Ausbildung der Lokalströme vorhanden ist und daß die Pigmente nicht etwa vollkommen durch das sie umgebende Öl isoliert sind. Was erstere Voraussetzung anbelangt, so hängt ihre Erfüllung von den äußeren Umständen ab, nämlich ob viel Feuchtigkeit vorhanden ist, ferner von der Durchlässigkeit und Wasseraufnahmefähigkeit des Anstrichmaterials; endlich ist auch bei Leinölfarben in Betracht zu ziehen, daß das Leinöl bei seinem Trockenprozeß Wasser abspaltet und schon auf diese Weise für das Vorhandensein eines Elektrolyten zwischen Farbe und Leinöl sorgt. Was die zweite Voraussetzung anbelangt, so geht aus Versuchen von Kröhnke <sup>2)</sup>, Ragg<sup>3)</sup> u. a. hervor, daß diese Voraussetzung erfüllt ist, daß nämlich eine vollkommene Isolierung des Pigmentteilchens durch das Vehikel nicht stattfindet. So läßt

<sup>1)</sup> Liebreich, 8. Internat. Kongr. f. angew. Chem. **12**, 149 (1912).

<sup>2)</sup> O. Kröhnke, Das Verhalten der Anstriche gegen chemische Einwirkungen. 2. Mitt., S. 8. Leipzig, Leineweber (1910).

<sup>3)</sup> M. Ragg, Jahrb. d. Schiffsbautechn. Ges. **6**, 389 (1905).



sich beispielsweise bei einer Zinkoxyd-Leinölfarbe in schwach angesäuerter Lösung Zink in reichlicher Menge nachweisen; bei Verwendung von metallischem Zink in einer Leinölfarbe vermag sich das Zink ungestört elektromotorisch zu betätigen.

Aus alledem geht hervor, daß Farbanstriche kein vollkommener Schutz gegen Rostbildung sind, und daß sie unter Umständen durch die Entstehung von Lokalströmen geradezu Gefahren für das Eisen in sich bergen<sup>1)</sup>. Diese Lokalströme bilden jedoch wahrscheinlich nur den einleitenden Prozeß für die Rostbildung unter Anstrichen. Es ist nämlich nach Beobachtungen von Walker und Lewis<sup>2)</sup> und auch von Slade<sup>3)</sup> wahrscheinlich, daß der bei der Betätigung des Lokalelementes entstehende Wasserstoff bald die überwiegende Ursache für das Weiterrosten des Eisens ist. Die Anstrichschicht vermag ohne Frage Wasserstoff stark zu absorbieren, und Walker und Lewis erklären durch diese Fähigkeit der Anstriche, Wasserstoff zu absorbieren, die Beobachtung, daß zwischen lackiertem und unlackiertem Eisen elektrische Ströme fließen, die auf dem ungestrichenen Eisen Korrosionen hervorrufen. Eine aus irgendwelchen Ursachen entstehende Wasserstoffbildung ist bei Anstrichen infolge der erwähnten Eigenschaft der Anstriche, den Wasserstoff außerordentlich stark festzuhalten, äußerst gefährlich. Auf dieselbe Weise erklärt es sich auch, daß dem Eisen gegenüber indifferente Pigmente, wie z. B. Quarz oder Glimmer, welche an sich außerordentlich unangreifbar sind, unter geeigneten Bedingungen starke Rostbildung hervorrufen können. So rufen Farben mit solchen Pigmenten (Glimmerfarben usw.) in einer Atmosphäre von heißem Wasserdampf infolge des Auftretens von Lokalströmen außerordentlich starke lokale (punktartige) Rosterscheinungen auf dem Eisen hervor, die dann durch den sich dort okkludierenden Wasserstoff in starkem Maße gefördert werden<sup>4)</sup>.

1) Liebreich, l. c.

2) W. H. Walker und W. K. Lewis, Journ. of Ind. and Eng. Chem. 1, 754 (1909).

3) W. C. Slade, ebenda 4, Nr. 3 (1912).

4) Daß die Glimmerteilchen sich nicht etwa schuppenartig aufeinanderlegen und auf diese Weise vor dem Eindringen der Feuchtigkeit schützen, eine Behauptung, die fälschlich vielfach aufgestellt wurde, zeigte Spennrath (Verh. d. Vereins z. Förderung d. Gewerbeff. 1895, S. 245).

Graphit wirkt natürlich in demselben Sinne<sup>1)</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur und Bedingungen, unter denen die Gefahr der Ausbildung von Lokalströmen verhältnismäßig gering ist, d. h. in nicht allzu feuchter Atmosphäre machen sich diese Erscheinungen allerdings relativ wenig bemerkbar.

In Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse fragt es sich, in welcher Art und Weise man die vorhandene Gefahr der Entstehung von Lokalströmen mindern kann. Die Antwort hierauf ist durch das im Kap. 9 erörterte Verhalten des Eisens in elektrochemischer Hinsicht gegeben. Das Eisen muß nämlich unter solche Bedingungen gebracht werden, unter denen es nicht in Lösung geht, oder es muß für einen völligen Ausschluß des Sauerstoffs gesorgt werden. Letztere Bedingung ist praktisch bei Anstrichen der erwähnten Eigenschaften der Farbschichten wegen außerordentlich schwierig, wenn nicht gar unmöglich zu erreichen; außerdem aber wird durch den Ausschluß des Sauerstoffs zwar immer die Rostbildung, nicht aber unter gewissen Bedingungen die Korrosion des Eisens verhindert.

Was die erstere Bedingung nun anbelangt, nämlich die Verhinderung des Inlösungsgehens, so liegen hier die praktischen Verhältnisse aussichtsreicher. Im Kap. 8 wurde gezeigt, daß es zwei typische Möglichkeiten gibt, das Eisen am primären Auflösungsprozeß zu hindern, nämlich die Passivierung in stark oxydierenden und die Passivierung in  $H^+$ -Ionenarmen Elektrolyten. Vertreter der ersten Klasse sind die Chromsäure und gewisse Chromsalzlösungen, die der zweiten die Laugen. Die Wirkung beider Arten von Passivierungsmitteln hängt von der Konzentration ab. Bei den Chromverbindungen nimmt die schützende Wirkung mit der Konzentration zu und ist am stärksten bei ganz starken Konzentrationen; bei den Laugen erreicht sie ihren Höhepunkt bei mittleren Konzentrationen. Die Gefahr des Entstehens von elektrolytischen Lokalprozessen ist bedingt durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit. Läßt man nun das entweder vom Leinöl sich abspaltende Wasser oder die durch die Farbschicht hindurchdringende Feuchtigkeit zugleich auf in der Farbe enthaltene Chromverbindungen oder auf alkalische, beim Zutritt von Wasser Laugen abspaltende Verbindungen einwirken, so wird der Elektrolyt dadurch ein

<sup>1)</sup> Vgl. auch W. H. Walker, Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 584.



derartiger, daß er das Eisen passiviert<sup>1)</sup>. Hiermit ist qualitativ das Prinzip eines Rostschutzes auf elektrochemischem Wege gegeben. Die quantitativ geeigneten Verhältnisse zu finden ist Sache der Technik<sup>2)</sup>. Ein Nachteil, welchen die Chromverbindungen in Hinsicht auf ihre Zuverlässigkeit gegenüber den Laugen besitzen, liegt in der Umkehrung der rostschützenden Wirkung in eine rostfördernde bei Vorhandensein von Verunreinigungen, d. h. anderer wasserlöslicher Salze (vgl. Kap. 8 und 9). Bei den Laugen ist die Wirkung derartiger Verunreinigungen relativ gering; bei ihnen wird die Konzentrationsgrenze ihrer rostschützenden Wirksamkeit nur etwas verschoben. Eine Umkehrung der rostschützenden in eine rostfördernde Wirkung tritt aber bei ihnen nicht ein.

Der Zusatz der Chromverbindungen war zuerst in Amerika von Wood<sup>3)</sup> und dann von Cushman und Gardner<sup>4)</sup> empfohlen worden, die Verwendung der laugenabspaltenden Verbindungen wurde hauptsächlich in Deutschland vertreten<sup>5)</sup>. Neuerdings tritt aber auch Gardner<sup>6)</sup> für die Vorzüge der letzteren ein; er hebt hervor, daß sich eigentlich nur diejenigen Chromverbindungen als rostschützend erwiesen haben, die zugleich basisch sind und empfiehlt deshalb als praktischer die Verwendung stark basischer bzw. alkaliabspaltender Pigmente. Zugleich macht Gardner bei den Chromverbindungen auf einen Punkt von Bedeutung aufmerksam, nämlich daß nur solche Chromverbindungen Wirksamkeit besitzen, welche wasserlöslich sind. Es ist dieser Umstand, der aus der Art und Weise, wie die Chromverbindungen passivierend wirken, wenn auch nicht mit Sicherheit, so doch mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, von Bedeutung für alle Versuche, eine Passivierung durch wasserunlösliche Chromverbindungen hervorzubringen, Vorschläge, an denen es in neuerer Zeit nicht ge-

---

1) Der Farbe direkt Chromsäure oder direkt Laugen beizumengen verbietet sich aus leicht ersichtlichen technischen Gründen.

2) Auf die ökonomische Seite der Frage, d. h. die Verteuerung der Farben, beispielsweise beim Zusatz von Chromverbindungen, soll hier nicht eingegangen werden.

3) Wood, Amer. Soc. Mech. Eng. Trans. **16**, 671 (1895).

4) Cushman und Gardner, The Conservation and Preservation of Iron and Steel 1910.

5) Liebreich, l. c.

6) H. A. Gardner, Powerful Influence of Basic Pigments in Protecting Metals etc. Engineering Record, Juli 1913.

fehlt hat<sup>1)</sup>. Außer Gardner hat auch Walker<sup>2)</sup> die zweckmäßige Verwendung von basischen Pigmenten neuerdings hervorgehoben. Im Einklang mit schon früher in Deutschland vertretenen Ansichten (Verf.) empfiehlt er jedoch die Verwendung der alkalisierenden Pigmente nur zum Grundanstrich (d. h. dem ersten, direkt mit dem Eisen in Berührung kommenden Anstrich), während die weiteren Deckanstriche (d. h. zweiter und dritter Anstrich) zweckmäßig mit neutralen, möglichst wetterbeständigen Pigmenten auszuführen sind. Er kommt somit zu einem schon früher von anderer Seite<sup>3)</sup> hervorgehobenen Unterschied zwischen Rostschutz und Dauerhaftigkeit (Wetterbeständigkeit).

Unter Dauerhaftigkeit einer Farbe ist nämlich zweckmäßig die relative Zeit zu verstehen, die ein Farbanstrich hält, ohne Zeichen der Zerstörung zu zeigen. Es ist die Dauerhaftigkeit natürlich eine Funktion des Pigments und Vehikels. Da aber unter gleichen Verhältnissen und bei gleichen Vehikeln, z. B. Leinöl, die verschiedenen Pigmente auch verschieden dauerhafte Anstriche liefern, so kann man ohne Frage auch von der Dauerhaftigkeit eines Pigmentes sprechen. Unter Rostschutz einer Farbe hingegen ist die Fähigkeit der Farbe zu verstehen, während ihrer Lebensdauer, d. h. so lange ihre Wetterbeständigkeit oder Dauerhaftigkeit währt, die Entstehung von Rost unter dem Anstrich zu verhindern. Überall da also, wo die äußeren Bedingungen des Rostens äußerst gering sind, also z. B. in sehr trockener Atmosphäre, kommt es mehr auf die Dauerhaftigkeit als auf den Rostschutz an. In solchen Fällen wird nämlich die elektrochemische Rostbildung verschwindend klein werden und deutliche Rostbildung erst nach Zerstörung des Pigmentes auftreten. Überall da jedoch, wo die äußeren Bedingungen des Rostens günstige und geeignet sind, die elektrochemische Rostbildung zu unterstützen, wie z. B. in feuchter Atmosphäre, wird es mehr auf den Rostschutz als auf die Dauerhaftigkeit der Farbe ankommen.

Auf welche Weise ein Rostschutz der Pigmente erzielt werden kann, ist schon vorher hervorgehoben worden. Was die Dauer-

<sup>1)</sup> Ob etwaige Verbindungen des Chroms mit dem Leinöl auf die Wasseraufnahmefähigkeit oder sonstige Eigenschaften der Leinölschicht günstig wirken, ist natürlich eine Frage für sich.

<sup>2)</sup> W. H. Walker, Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 584.

<sup>3)</sup> Liebreich und Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1913, Heft 7.



haftigkeit der einzelnen Pigmente anbelangt, so ist ihr Wert hinsichtlich dieser Eigenschaft ein recht verschiedener. Nebenstehende Tabelle <sup>1)</sup> gibt einen vergleichenden Überblick über die Dauerhaftigkeit der bekanntesten Pigmente. Die Dauer der Versuche zur Zeit der Beurteilung betrug nicht ganz drei Jahre. Die größte Dauerhaftigkeit ist mit dem Prädikat 10 bezeichnet; alle anderen Bewertungen sind auf diese Zahl bezogen. Die einzelnen Pigmente wurden unter Aufsicht der American Society for Testing Materials mit dreimaligem Anstrich eines jeden bis zur Streichfähigkeit in reinem Leinölfirnis angerührten Pigmentes auf vollkommen rostfreien Tafeln aufgetragen und es wurde sowohl beim Aufbringen des Anstriches als auch in der Art der Befestigung der Tafeln jede erdenkliche Vorsichtsmaßregel beobachtet <sup>2)</sup>. Die Versuche wurden in Atlantic City an der nordamerikanischen Ostküste, unweit vom Meere, ausgeführt. Die Beanspruchung entspricht der für ein normales Seeklima typischen.

Die Anstriche sind in drei Serien auf drei Arten von Eisenplatten aufgetragen und zwar auf Platten von Bessemer Stahl mit 0,08 Proz. C, 0,35 Proz. Mn, 0,08 Proz. P und 0,05 Proz. S (Serie 1); auf reinem Eisenblech mit 0,03 Proz. C, Spuren von Mn, 0,005 Proz. P und 0,024 Proz. S (Serie 2) und auf Martinstahl mit 0,16 Proz. C, 0,44 Proz. Mn, 0,02 Proz. P und 0,024 Proz. S (Serie 3 <sup>3)</sup>). Trotz des dreimaligen Anstriches spielt bei den Resultaten auch der Rostschutz der Pigmente eine gewisse Rolle. Die deutliche Zerstörung durch Rostbildung infolge von Lokalaktionen hat sich bei einigen der Pigmente, insbesondere bei Graphit und Glimmer bemerkbar gemacht <sup>4)</sup>, aber auch bei Eisenoxyd ist eine für dieses Pigment typische Zerstörungerscheinung aufgetreten; es bilden sich nämlich lauter ganz feine punktförmige Roststellen, eine Erscheinung, welche auch Ocker, Lampenruß, Zinkchromat und

<sup>1)</sup> Cushman, Intern. Assoc. for Testing Materials, VI. Kongreß, New-York 1912. Bd. XXIV, S. 1 (Official Report).

<sup>2)</sup> Die Beobachtung und Beurteilung geschah von vier voneinander unabhängigen Beobachtern: W. H. Walker, P. H. Walker, H. A. Gardner und C. Chapman.

<sup>3)</sup> Ich verdanke diese Angaben der freundlichen Mitteilung des Herrn Gardner.

<sup>4)</sup> Vgl. H. A. Gardner, Bull. 32 der Paint Manufacturers Association of the United States. Notes on a Recent Study of the Atlantic City Steel Paint Tests. Philadelphia 1912.

Pigment	W. H. Walker	P. H. Walker	H. A. Gardner	C. Chapman	Durchschnitt
Amerikan. Vermilion (basisches Bleichromat)	10	10	10	10	10
Chromgrün . . . . .	10	10	10	9 $\frac{1}{2}$	9,8
Zink- und Bleichromat gemischt . . . . .	10	9 $\frac{1}{2}$	10	9 $\frac{1}{2}$	9,7
Zinkchromat . . . . .	9	9	10	9 $\frac{1}{2}$	9,5
Magnet. Eisenoxyd (schwarz) . . . . .	9	9 $\frac{1}{2}$	10	9 $\frac{1}{2}$	9,5
Bleisulfat (White Lead). . . . .	9	9 $\frac{1}{2}$	9	8 $\frac{1}{2}$	9,0
Preußisch Blau Nr. 1 . . . . .	9	9 $\frac{1}{2}$	9 $\frac{1}{2}$	9	9,0
Bleisulfat (Blue Lead). . . . .	9	9 $\frac{1}{2}$	9	8 $\frac{1}{2}$	9,0
Rebenschwartz . . . . .	9	8 $\frac{1}{2}$	9	9	8,8
Preußisch Blau Nr. 2 . . . . .	8	9 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8,5
Orange (mineral.). . . . .	9	9	9	6 $\frac{1}{2}$	8,3
Bleimennige . . . . .	9	9	9	6 $\frac{1}{2}$	8,3
Eisenoxyd (Eisenmennige). . . . .	8 $\frac{1}{2}$	9	8	7	8,1
Venez. Rot (Eisenoxyd, künstl.) . . . . .	7	9	7	9	8,0
Bleichromat . . . . .	7	7 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	8	7,7
Carbon-Black . . . . .	7	8 $\frac{1}{2}$	5	8 $\frac{1}{2}$	7,2
Graphit (natürl.) . . . . .	6	9	4	9 $\frac{1}{2}$	6,8
Brauner Glimmer . . . . .	5	7 $\frac{1}{2}$	6	8	6,3
Lampenruß . . . . .	5	7 $\frac{1}{2}$	5	8	6,3
Kaolin (China Clay) . . . . .	6	6	7	6 $\frac{1}{2}$	6,3
Graphit (künstl.) . . . . .	5	7 $\frac{1}{2}$	5	8	6,3
Ocker (französ.), gelb . . . . .	5	7	2	8	5,5
Asbestine (Magnesium-Silicat). . . . .	5	4 $\frac{1}{2}$	6	5	5,1
Zink- und Bleiweiß gemischt . . . . .	3	4	5	7	4,7
Bleiweiß (Fällungsverfahren) . . . . .	4	4	3	6	4,2
Bleiweiß (holl. Verfahren). . . . .	2	3	3	5	3,7
Lithopone . . . . .	2	1 $\frac{1}{2}$	2	3 $\frac{1}{2}$	2,2
Schwerspat (gefällt) . . . . .	2	1 $\frac{1}{2}$	2	2	1,8
Gips (Calciumsulfat) . . . . .	1	1	1	3	1,7
Zinkoxyd . . . . .	1	1 $\frac{1}{2}$	1	2 $\frac{1}{2}$	1,5
Schwerspat (natürl.) . . . . .	1	1	1	0	0,7
Kreide. . . . .	0	0	0	0	0
Ultramarin. . . . .	0	0	0	0	0
Drimaliger Anstrich von Leinölfirnis ohne Pigmente . . . . .	1	0	1	4	1,5
Einmaliger Anstrich von Chromresinat in Öl	1	0	0	2	0,7
Teeranstrich über Bleimennige . . . . .	4	8	2	7	5,2



Bleichromat, letztere allerdings in verschwindendem Maße, zeigen. Die anderen Pigmente zeigen hauptsächlich die Erscheinung des Abstäubens oder Abplatzens, letzteres insbesondere in Richtung der Pinselstriche. Die Pigmente, welche mit einem Prädikat geringer als 5 bewertet sind, waren bei der Untersuchung nach vierjähriger Versuchsdauer überhaupt ganz oder wenigstens zum großen Teil verschwunden, während bei den Pigmenten oberhalb der Bewertung 8,5 Rosterscheinungen zu dieser Zeit noch nicht bemerkbar waren; auch zeigten diese Pigmente die Eigenschaft, daß von einer künstlich freigelegten Stelle, die an jeder Tafel angebracht war, der Rost nicht mehr weiter um sich griff<sup>1)</sup>.

Es sei noch bemerkt, daß Perry<sup>2)</sup> den mit der Praxis in vielen Fällen gut übereinstimmenden Standpunkt vertritt, daß durch gleichzeitige Verwendung verschiedener Pigmente von möglichst verschiedener Korngröße die Dauerhaftigkeit und Undurchlässigkeit der Anstriche in günstigem Sinne beeinflußt wird (vgl. z. B. vorhergehende Tabelle).

Eine sehr naheliegende Frage ist nun die, ob nicht durch Verwendung anderer Vehikel als des Leinöls die Dauerhaftigkeit der Farben erhöht und auch Haftfähigkeit und Durchlässigkeit verbessert werden können. In dieser Hinsicht eignet sich in vorzüglicher Weise das Holzöl, welches in außerordentlich wasserundurchlässiger und harter Schicht trocknet<sup>3)</sup> und außer dieser Eigenschaft auch eine außergewöhnlich starke Haftfähigkeit aufweist. Die Verwendbarkeit des Holzöls hängt im wesentlichen von seiner geschickten Zubereitung ab, und sein technischer Wert für die Rostschutzfarbenfabrikation läßt sich durch geeignete Verfahren außerordentlich steigern. Insbesondere zusammen mit Leinöl ist es geeignet, hervorragend wetterbeständige Anstriche zu liefern. Die vorzüglichen Eigenschaften des Holzöls dürfen heutzutage als

---

<sup>1)</sup> Man ersieht hieraus, wie verschieden wertvoll die Pigmente sich unter gleichen Bedingungen zeigen und es wäre außerordentlich erwünscht, wenn bei der Wahl des Anstrichmaterials nicht nur auf die momentane Billigkeit des Materials, sondern auch auf seinen dauernden Wert Gewicht gelegt würde. Auch würde eine weitgehende Verwendung der geeigneten Pigmente eine Verbilligung sicherlich in die Wege leiten.

<sup>2)</sup> R. S. Perry, Physical Characteristics of a Paint Coating. Paint Manufacturers Association of the United States. Philadelphia 1907.

<sup>3)</sup> Über den Mechanismus des Trockenprozesses beim Holzöl s. Fahrion, Farben-Ztg. 1912, S. 2691.

allgemein anerkannt gelten<sup>1)</sup> und der Glaube, daß es ein Verfälschungsmittel des Leinöls darstelle, dürfte wohl heutzutage allgemein aufgegeben sein. Im Gegensatz zum Holzöl ist die allgemeine Verwendbarkeit anderer Öle zur Farbenfabrikation eine recht fragwürdige, wenn auch die Zumischung anderer Öle, beispielsweise nicht trocknender Öle, wie der in Amerika viel verwandte Menhaden-Tran, unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln (geeignete Trockenmittel und nicht zu hohe Prozentsätze) für viele Spezialfälle sogar von Vorteil sein kann<sup>2)</sup>. Es ist insbesondere das Verdienst Tochs, einer generellen Verurteilung der Verwendbarkeit der nicht trocknenden und schwerer trocknenden Öle zur Farbenfabrikation durch eine kritische sachgemäße Beurteilung entgegengetreten zu sein. Vor einer kritiklosen und nur skrupelloser unlauterer Verbilligung dienenden Verwendung dieser Öle kann natürlich nicht genug gewarnt werden.

Legt man sich nun die Frage vor, wie man Eisen zweckmäßig zu streichen hat, so geht aus dem vorher Ausgeführten hervor, daß man einen Unterschied zwischen der Farbe zu machen hat, mit der man das Eisen grundiert (erster Anstrich) und den weiteren Deckanstrichen (zweiter und dritter Anstrich). Der erste Anstrich hat die Aufgabe, rostschtzend, die weiteren, möglichst wetterbeständig zu sein. Es ist dies Prinzip in Deutschland vom Verfasser und in Amerika etwas später von W. H. Walker<sup>3)</sup>, A. S. Cushman<sup>4)</sup> und H. A. Gardner<sup>5)</sup> vertreten worden. Die Mittel, dies zu erreichen, sind für den Grundanstrich entweder die Verwendung von chromhaltigen oder von stark basischen<sup>6)</sup>, am

1) Vgl. hierüber z. B. Seeligman-Zicke, Handb. der Lack- und Firnisindustrie, Berlin 1910, u. a. m.

2) Vgl. M. Toch, The Newer Paint Materials. The Decorator, London, Nov. 22, 1910. Journ. of the Soc. of Chem. Ind. **31**, Nr. 12 (1912); auch H. A. Gardner, Journ. of the Franklin Inst. 1911, S. 55.

3) W. H. Walker, l. c.

4) A. S. Cushman, Intern. Assoc. for Testing Materials 1912, l. c.

5) H. A. Gardner, The Influence of Basic Pigments usw., l. c.

6) Die rostschtzende Wirkung der basischen Pigmente beruht auf der geringen Verseifung, die sie mit dem Leinöl eingehen und der damit zusammenhängenden Alkaliabspaltung. Zugleich kommt die durch die geringe Verseifung bedingte Geschmeidigkeit und gute Deckkraft des Anstriches fördernd hinzu. Hierauf beruhen die vielfach hervorgehobenen guten Eigenschaften der Bleimennige; nicht so vorteilhaft zeigen sich die weniger basischen Pigmente wie Bleicarbonat und Zinkoxyd, welche außerdem noch eine geringere



besten Laugen abspaltenden Farben. Daß dabei die letzteren den ersteren überlegen sind, wurde schon vorher ausgeführt.

Für den Deckanstrich (zweiter und dritter Anstrich) empfiehlt es sich, möglichst dauerhafte Pigmente zu wählen. Walker<sup>1)</sup> empfiehlt, für den zweiten Anstrich Lampenruß und für den dritten Graphit und Lampenruß zu nehmen. Auch werden Holzölfarben mit geeigneten Pigmenten, endlich auch Glimmerfarben hierzu geeignet sein. Die Wahl der Pigmente sowie des Öles wird natürlich dem Zweck, dem die Farbe dienen soll, jedesmal entsprechen müssen und man kann annehmen, daß bei jedesmaliger geeigneter Zusammensetzung und Einhaltung des Prinzips im Grundanstrich für den Rostschutz, im Deckanstrich für möglichste Dauerhaftigkeit gegen die äußeren Einflüsse (beispielsweise Wetterbeständigkeit) zu sorgen, der unter den gegebenen Verhältnissen bestmögliche Schutz des Eisens gewährleistet ist. Farben, die den Einflüssen der Atmosphäre ausgesetzt sind, müssen natürlich anders hergestellt werden wie solche, welche dauernd unter Wasser sind; erstere müssen relativ weich, letztere möglichst hart (lackartig) gehalten werden. Dies gilt sowohl für die Grundierungsfarbe als auch für die Deckfarbe. Überhaupt lassen sich bestimmte Eigenschaften, welche Farben besitzen müssen, nicht generell angeben, wenn nicht die Verwendung gleichzeitig angegeben wird<sup>2)</sup>. Alle diesbezüglichen, auch oft von behördlicher Seite gestellten Anforderungen, denen Farben allgemein genügen sollen, sind deshalb, wenn sie in genereller Weise gegeben sind, unzweckmäßig und oft direkt falsch. Jeder Fall, in dem Eisen vor Rost zu

---

Ölaufnahmefähigkeit als die Bleimennige besitzen. Die Basizität reicht selbst bei den stark basischen Pigmenten an sich zu einer rostschützenden Wirkung noch nicht aus; es ist daher zur Erzielung einer solchen eine Erhöhung der Alkalität im Falle des Durchdringens von Feuchtigkeit immer notwendig. — Betreffs der Bleimennige sei noch bemerkt, daß sich die vielfach schlechten Erfahrungen mit dieser meistens dadurch erklären, daß sie unter Wasser oder in sehr feuchter Umgebung verwandt wurde; es bilden sich unter solchen Bedingungen, insbesondere in Seewasser, Lokalaktionen aus, die zur Abscheidung von metallischem Blei und damit zugleich zur Hervorrufung ganz gefährlicher Korrosionen führen können (Jahresber. d. chem. Techn. 1889, S. 261).

<sup>1)</sup> Walker, l. c.

<sup>2)</sup> Auch hängt hiervon die Frage ab, ob ein Öl- oder Teeranstrich vorteilhafter ist. Vergleiche in dieser Hinsicht O. Kröhnke, Über Schutzanstriche eiserner Röhren. 1. und 2. Mitteilung. Leipzig (1910).

schützen ist, erfordert seine spezielle Behandlung und es sollte der Beurteilung der den Anstrich übernehmenden Firma überlassen werden, welche Zusammensetzung sie für den speziellen Fall für geeignet hält. Allgemeine universelle Rostschutzfarben wird es nie geben und das Verlangen, solche zu finden, werden auch solche, die mit der Materie Bescheid wissen, nie stellen.

Von Bedeutung ist ferner noch die Frage, ob es richtiger ist, das Eisen mit möglichst vielen oder möglichst wenigen Anstrichen zu versehen. Im allgemeinen hielt man diese Frage für von sekundärer Bedeutung. Ein eigentümliches Licht auf diese Frage wirft nun die Erscheinung, daß mit zunehmender Anzahl der Anstriche die elektrolytische Rostbildung unter dem Eisen außerordentlich zunimmt<sup>1)</sup>, und zwar zeigt sich diese Erscheinung unabhängig von den in Leinöl zur Verwendung gelangenden Pigmenten. Bei der Verwendung von Alkali abspaltenden Grundierungsfarben tritt diese Erscheinung jedoch nicht auf, ein Umstand, der mit Sicherheit darauf schließen läßt, daß die Ursache dieses auffallenden Einflusses der Anstrichzahl auf die Rostbildung elektrochemischer Natur ist. Auf die einzelnen Erklärungsvorschläge für diese Erscheinung einzugehen würde hier zu weit führen<sup>2)</sup>. Praktisch ergibt sich daraus die Konsequenz, daß überall da, wo die Bedingungen zur Ausbildung elektrochemischer Vorgänge günstig sind, d. h. in sehr feuchter Luft oder unter Wasser tunlichst ein oder höchstens zwei Anstriche aufgetragen werden, während in trockener Atmosphäre ein dreimaliger Anstrich zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit vorteilhafter sein wird.

Auf die Tatsache, daß es keine Universalfarbe geben kann, sollte auch bei der Prüfung von Rostschutzfarben mehr Rücksicht genommen werden. Auch hier ist zu berücksichtigen, ob man eine Farbe auf Rostschutz oder Beständigkeit gegen äußere Einflüsse prüft, und welchen äußeren Einflüssen die Farbe standhalten soll. Die sichersten Resultate bei Prüfungen geben natürlich Dauerversuche, die unter den entsprechenden Verhältnissen angestellt werden. Um ein schnelleres Resultat zu erzielen, sind eine Reihe von Laboratoriumsproben vorgeschlagen worden. Um auf den

<sup>1)</sup> Liebreich und Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 94 (1912) und **19**, 295 (1913).

<sup>2)</sup> Liebreich und Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 295 (1913); Pfeleiderer, Zeitschr. d. V. D. Ing. 1913, S. 221.



Rostschutz zu prüfen, eignet sich wohl am besten eine von Loesner angegebene Prüfungsmethode, nämlich die Farben auf dünne Eisenplatten zu streichen und dann unter genügendem Luftzutritt der Einwirkung von heißem Wasserdampf während einer bestimmten Zeit auszusetzen. Zu berücksichtigen ist jedoch hierbei, daß diese Probe nur für Farben mit ähnlichen flüssigen Bestandteilen, also z. B. Leinölfarben, gilt, während der Vergleich einer Leinölfarbe mit einer Lackfarbe infolge der Widerstandsfähigkeit der letzteren gegen Wasserdampf zu falschen Schlüssen führen würde. Nicht ungeeignet und von diesem Fehler frei ist eine sowohl von Cushman und Gardner als auch von Perry vorgeschlagene Methode<sup>1)</sup>, die Pigmente zu extrahieren und dann als angefeuchtete Paste auf hochglanz poliertem Stahl (Rasiermesser) auszubreiten. Es muß natürlich dafür gesorgt sein, daß die Pigmente gleichmäßig feucht gehalten werden. Die vielen Prüfungsmethoden auf Widerstandsfähigkeit gegen bestimmte äußere Einflüsse zu erörtern, würde hier zu weit führen. Eine praktisch geeignete Auswahl dieser Prüfungsmethoden gibt Bandow<sup>2)</sup> an (vgl. auch Hinrichsen, Das Materialprüfungswesen, 1912).

Wesentlich zur Erzielung eines sicheren Rostschutzes, d. h. um ein Abblättern des Anstriches und ein Weiterrosten unter dem Anstrich zu verhüten, ist die Entrostung des Eisens vor Aufbringung des Anstriches. Die hierzu angewandten Mittel sind teils physikalischer, teils chemischer Natur. Unter ersteren ist das Sandstrahlgebläse zu nennen. Dies ist, wenn es sich nur um Entrostung und nicht um Entfernung alter Farbreste<sup>3)</sup> handelt, in technischer Hinsicht ein ideales Entrostungsmittel, wofern die örtlichen Umstände seine Anwendung erlauben. In der Praxis wird indes fast ausschließlich durch Kratzen und Bürsten der Rost oberflächlich zu entfernen gesucht. Diese zeitraubende und daher oft äußerst nachlässig ausgeführte, stets aber ungenügende Manipulation ist im Grunde ohne jeden Wert und dient mehr dazu, das Gewissen zu beruhigen als ihren Zweck zu erfüllen. Auch rotierende Drahtbürsten vermögen keine radikalen Vorteile zu

---

<sup>1)</sup> Cushman und Gardner, The Corrosion and Preservation of Iron and Steel, p. 243.

<sup>2)</sup> E. Bandow, Chem. Zeitung 1905, S. 989.

<sup>3)</sup> Der Sandstrahl greift weiche Gegenstände nicht, oder nur relativ wenig an.

bringen, wenn sie natürlich auch schneller und gründlicher arbeiten. Die Mittel chemischer Natur zur Entfernung des Rostes, welche in der Praxis angewandt werden, laufen alle auf ein Abbeizen des Rostes hinaus. Sie sind sämtlich der späteren Nachrostungsgefahr unter dem Anstriche wegen als gefährlich zu bezeichnen. Mittel zur Reduktion des Rostes (vgl. S. 84) können aus praktischen Gründen nur bei kleinen Gegenständen angewandt werden.

Es ist also entschieden ein Bedürfnis für eine gute und sichere, aber auch praktische Entrostungsmethode vorhanden und man muß leider immer mit dem Vorhandensein von Rost bei dem Anstrich in der Praxis rechnen; aus diesem Grunde verdient ein Vorschlag Beachtung, den Jäger<sup>1)</sup> gemacht hat, nämlich durch geeignete, möglichst dünnflüssige Fixiermittel den Rost zu fixieren, was durch die relativ dickflüssigen Farben nicht geschehen kann. Es wird dadurch die Haftfestigkeit des Anstriches ohne Frage erhöht, ohne daß aber dadurch etwa die elektrochemische Wirksamkeit der rostschützenden Grundierungsfarben (alkalische oder Chromfarben) vollkommen gehindert würde. Denn alle diese Grundierungsmittel sind natürlich noch in hohem Grade für Luft und Feuchtigkeit durchlässig. Neuerdings hat man auch Grundierungsmittel mit Chromgehalt vorgeschlagen<sup>2)</sup>.

Endlich sei noch ein Mittel zur Rostverhütung erwähnt, dessen Anwendung sich ganz besonders da eignet, wo sich Eisen in ruhendem Wasser befindet (z. B. bei Gasometern); es beruht auf einer Verminderung des Sauerstoffgehaltes des Wassers und zwar durch Ausbreitung von Kohlepulver auf der Oberfläche des Wassers. (Auch das Hereinhängen von Säcken mit Kohle in das Wasser hat eine ähnliche Wirkung.) Die Kohle hat nämlich in besonderem Maße die Fähigkeit, Gase zu okkludieren, eine Eigenschaft, von der im Laboratorium, insbesondere zur Absorption von Gasresten im Vakuum, vielfach Gebrauch gemacht wird.

---

<sup>1)</sup> P. Jäger, Der Brückenbau 3, 104 (1914).

<sup>2)</sup> So weit sich bei jedem Mangel exakt wissenschaftlicher Darlegungen ein diesbezüglicher Vorschlag Eberhards beurteilen läßt, scheint, wie dies auch aus der sehr zutreffenden Kritik in der Technischen Rundschau Nr. 31, 1914 hervorgeht, hier ein bedauerliches Mißverständnis von an sich wissenschaftlich wohl begründeten Prinzipien vorzuliegen.



Nach Untersuchungen von Heyn und Bauer<sup>1)</sup> vermag die Anwendung dieses Mittels den Rostangriff auf den vierten bis fünften Teil herunterzudrücken. Im Gegensatz hierzu vermag das Abdecken der Wasseroberfläche mit Ölen, ein dem vorigen verwandter Gedanke, keinen Erfolg zu geben, da die Öle ein großes Lösungsvermögen für Sauerstoff besitzen und diesen auch an das darunter befindliche Wasser weitergeben.

---

<sup>1)</sup> Heyn und Bauer, Mitt. d. Kgl. Material-Prüf.-Amtes 1908, S. 8.



## Autorenregister.

---

- |   |   |  |
|---|---|--|
| <p><b>Abegg-Auerbach-Luther</b> 13, 29.<br/> <b>Allen</b>, St. 25.<br/> <b>Andrews</b> 74.<br/> <b>Arndt</b>, K. 74, 75, 80, 81, 84, 85.<br/> <b>Auerbach s. Abegg.</b></p> <p><b>Bandow</b>, E. 104.<br/> <b>Bauer</b>, O. 13, 14, 17, 20, 40 ff. bis 55, 61 ff. bis 68, 72 ff. bis 78, 82, 87, 91, 106.<br/> <b>Behr</b>, G. E. 14, 15, 22, 82.<br/> <b>Bent</b>, N. 59.<br/> <b>Besig</b>, Fr. 81.<br/> <b>Bonnert</b> 24, 25.<br/> <b>Börnstein s. Landolt-Börnstein.</b><br/> <b>Buck</b>, D. M. 89.</p> <p><b>Calvert</b>, G. 3.<br/> <b>Carlson</b>, T. 58.<br/> <b>Cederholm</b>, A. M. 59.<br/> <b>Chapman</b>, C. 98, 99.<br/> <b>Charpy</b> 24, 25.<br/> <b>Coehn</b> 42.<br/> <b>Cushman</b>, A. S. 3, 8, 59, 82, 89, 91, 92, 96, 98, 101, 104.</p> <p><b>Dunstan</b>, W. R. 3, 7.<br/> <b>Dill</b>, C. 13.</p> <p><b>Eberhard</b> 105.</p> | <p><b>Fahrion</b> 100.<br/> <b>Finkelstein</b>, A. 13.<br/> <b>Förster</b>, F. 14, 15, 18 ff. bis 22, 25, 26, 27, 33, 36, 47, 50, 82.<br/> <b>Fraunberger</b> 13, 14, 17.<br/> <b>Fredenhagen</b> 17, 22, 26.<br/> <b>Friend</b>, I. N. 4.</p> <p><b>Gardner</b>, A. H. 4, 8, 59, 91, 92, 96, 97, 98, 101, 104.<br/> <b>Gary</b>, M. 71.<br/> <b>Giorgis</b> 5.<br/> <b>Goerens</b>, T. 25, 30.<br/> <b>Goldschmidt</b>, F. 13, 17, 38.<br/> <b>Grave</b>, E. 21, 25.<br/> <b>Greenwood</b> 74.<br/> <b>Greinacher</b> 26.<br/> <b>Gürtler</b> 74.</p> <p><b>Haber</b>, F. 4, 13, 17, 19, 38, 82.<br/> <b>Hallwachs</b> 26.<br/> <b>Hanaman</b>, F. 89.<br/> <b>Hautefeuille</b> 74.<br/> <b>Heyn</b>, E. 13, 14, 17, 20, 40 ff. bis 55, 61 ff. bis 68, 72 ff. bis 78, 82, 87, 91, 106.<br/> <b>Hinrichsen</b> 104.<br/> <b>Hittorf</b> 16.</p> <p><b>Jäger</b>, P. 105.</p> <p><b>Kohlrausch</b> 12.</p> | <p><b>Königsberger</b>, I. 16.<br/> <b>Krefting</b>, A. 84.<br/> <b>Kröhnke</b>, O. 73, 80, 81, 84, 85, 91, 93, 102.<br/> <b>Küster</b>, F. W. 13, 26.</p> <p><b>Landolt-Börnstein</b> 58.<br/> <b>Le Blanc</b> 17, 18, 20.<br/> <b>Lewis</b>, W. K. 94.<br/> <b>Liebreich</b>, E. 53, 87, 93, 94, 96, 97, 101, 103.<br/> <b>Loesner</b> 104.<br/> <b>Luthers. Abegg-Auerbach-Luther.</b><br/> <b>Luther s. Ostwald-Luther.</b></p> <p><b>Moody</b> 3, 4.<br/> <b>Mozer</b> 42.<br/> <b>Mugdan</b>, R. 13, 37, 39, 40, 52, 53, 68.<br/> <b>Müller</b>, E. 16.<br/> <b>Müller</b>, W. J. 16.<br/> <b>Muthmann</b> 13, 14, 17.</p> <p><b>Nernst</b> 12, 15, 27, 28.<br/> <b>Neumann</b>, B. 13.</p> <p><b>Osmond</b> 30.<br/> <b>Ostwald</b> 12.<br/> <b>Ostwald-Luther</b> 12.</p> <p><b>Perry</b>, R. S. 100, 104.<br/> <b>Pfleiderer</b>, G. 10, 35, 103.<br/> <b>Pohl</b>, R. 25, 26.<br/> <b>Pringsheim</b>, P. 25, 26.</p> |
|---|---|--|



**Ragg**, M. 93.  
**Ramsay**, R. R. 30.  
**Richards**, Th. 14, 15, 22, 82.  
**Rincklake** 70.  
**Roberts-Austen** 74.  
**Rohland** 70.

**Schleicher**, A. 75.  
**Schönbein** 5.  
**Seeligman-Zicke** 101.  
**Sieverts**, A. 22.  
**Slade**, W. C. 94.

**Smale** 37, 52, 87.  
**Spennrath** 94.  
**Spitalsky** 5.  
**Spitzer**, F. 16, 97, 103.  
**Stanley Allen** 25.

**Tammann** 74.  
**Toch**, M. 71, 101.  
**Traube**, M. 4, 5.  
**Troost** 74.

**Vaubel** 5, 6.

**Walker**, P. H. 98, 99.  
**Walker**, W. H. 10, 13, 19,  
35, 59, 94, 95, 97, 98,  
101, 102.  
**Wartenberg**, H. v. 33.  
**Werner**, J. 26.  
**Werth** 30.  
**Wiedemann**, G. 26.  
**Withney** 59.  
**Wölbling** 75, 85.  
**Wood** 96.  
**Wulf**, Th. 26.

## Sachregister.

---

**A**bsorption von Gasen 22, 23, 105.  
Absorptionsvermögen des Eisens 37.  
Adsorption der Ionen 42.  
Aktivität des Eisens 11, 12, 18, 20, 36, 38.  
Alkalien 4, 5.  
Ammoniak 60, 68.  
Ammoniakbildung 5.  
Ammoniumnitrattheorie 5.  
Ammoniumphosphate 55.  
Ammoniumsalze 60, 68.  
Auflösungsgeschwindigkeit 30, 62, 77.  
Auflösungsvorgang des Eisens 1, 3, 11, 42 ff.  
— in Wasser 44.  
— in Salzlösungen 45.  
— in Säuren und Basen 48 ff.

**B**asen, Einwirkung der 18, 36, 37, 48, 49, 52, 53, 54, 60.  
Basische Farben s. Farbanstriche.  
Berlinerblau 69.  
Beton, Eisen in 70.  
Bleicarbonat 101.  
Bleimennige 101.  
Borax 55.

**C**alciumbicarbonat 45, 46, 47, 54, 55.  
Calciumchlorid 67.  
Calciumhydroxyd 51, 66, 67, 70.  
Cementit 74, 76.  
Chloride 38, 47, 53.  
Chromsäure 5, 16, 38, 47, 48, 53, 67, 95.  
Chromverbindungen 66, 95, 96, 101.  
— des Leinöls 97.  
Cyanverbindungen 68.

**D**auerhaftigkeit von Farben 97 bis 99, 102 ff.  
Deckanstrich 97, 101, 102.  
Dissoziation, elektrolytische 6.  
Dissoziationsgleichgewicht 47.  
Dissoziationskonstante des Wassers 43, 48, 51.  
Doppelschicht, elektrische 27.  
Druck, osmotischer 27, 28.  
Durchlässigkeit des Eisens für Wasserstoff 25.

**E**inzelpotentiale 13, 14, 29.  
Eisen, aktives 11, 18, 20, 36.  
—, passives 11, 16.  
—, elektromotorische Betätigung 12.  
—, elektrolytisches 15, 26, 27, 82.  
—, physikalische Eigenschaften 27.  
—, schwammförmiges 14.  
—, technisches 12, 72 ff.  
—, Verunreinigungen 8, 11.  
Eisenamalgam 5.  
Eisencarbid 74.  
Eisencarbonat 70.  
Eisenkohlenstofflegierungen 74.  
Eisennitrid 89.  
Eisenoxyduloxyd 39.  
Eisenwasserstofflegierungen 11, 15, 18, 20, 21, 34, 36, 40.  
Elektrische Ströme, vagabundierende 81.  
Elektrolyte, Verhalten des Eisens in 40 ff., 57 bis 59, 65, 66.  
—, Vorhandensein 7.  
Elektrolytische Rosttheorie 6.  
Entgasung des Eisens 23, 24, 26.



Entrostung 104.  
 — in Zement 70.  
 Erdströme s. Elektrische Ströme.

**Farbanstriche** 90, 91 ff.  
 —, alkalische 96, 97, 101.  
 —, chromhaltige 96, 97, 101.  
 —, Durchlässigkeit 91.  
 —, Einfluß der Zahl auf das Rosten 103.  
 —, Haftfestigkeit 105.  
 —, Wasserstoffabsorptionsvermögen 94.

**Ferrihydroxyd** 6.  
**Ferrit** 74.  
**Ferrocäronat** 4.  
**Ferro-Ferricyanid** 9.  
**Ferrihydroxyd** 6.  
**Ferrosulfat-Normallösung** 12.  
**Ferroxylindikator** 8, 11.  
**Fixiermittel** 105.  
**Flußeisen** 72, 73, 78 ff.  
 —, Potential 75, 78.  
 —, Rosten 77, 80.

**Gasabgabe des Eisens** 24.  
**Gaskonstante, elektrolytische** 28.  
**Gasometer** 105.  
**Gaswasser** 68, 69.  
**Gewichtsverlustmethode** 84, 86.  
**Gleichgewichtspotentials. Normalpotential.**  
**Glimmer** 94.  
**Glimmerfarben** 94, 102.  
**Graphit** 79, 80.  
**Graphitfarben** 95, 98, 102.  
**Graphitierung** 80.  
**Grundierungsanstrich** 97, 101.  
**Gußeisen** 72, 73, 78 ff.  
 —, Potential 75, 88.  
 —, Rosten 77, 80.  
**Gußhaut s. Oxydulschichten.**

**Haftfestigkeit s. Farbanstriche.**  
**Halogene** 38.  
**Hammerschlag s. Oxydulschichten.**  
**Härte des Eisens** 27.  
**Holzölfarben** 100, 102.  
**Hydroxydulbildung** 37.

**Ingot-Iron** 82, 89.  
**Inlösunggehen s. Auflösungs Vorgang.**

**Kaliumchromat** 47, 48, 67.  
**Kaliumnitrat** 67.  
**Kaliumpermanganat** 16, 39.  
**Kalomelektrode s. Normal-**  
**Kapillarelektrometer** 12.  
**Kochsalz** 45.  
**Kohle** 105.  
**Kohlensäuretheorie** 3.  
**Kohlenstoffgehalt des Eisens** 72.  
 —, Einfluß auf das Rosten 75, 76.  
**Kohlenwasserstoffe** 23.  
**Kolloidales Eisenhydroxyd** 38, 39, 44, 46, 47, 61.  
**Kompensationsmethode** 12.  
**Komplexionen** 18, 36, 37, 42, 46, 48, 52.  
**Konzentration, kritische** 63.  
**Korrosion in Säuren** 57.  
 — in neutralen Salzlösungen 57 ff.  
 — in basischen Lösungen 57 ff.  
**Korrosionsbedingungen des Eisens** 56.

**Lacküberzüge, Rosten durch** 94.  
**Lampenruß** 102.  
**Laugen** 16, 18, 36, 37, 48, 49, 52, 53, 54, 60, 95, 96.  
**Leinölfarben** 93, 98, 101.  
**Lokalelemente** 8, 79.  
**Lokalströme** 8, 30, 32, 33, 40, 75 ff., 82, 88, 91, 93 bis 95, 102.  
 — erster Art 11, 33.  
 — zweiter Art 11, 33.  
**Lokalstromtheorie** 7 ff., 75.  
**Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$**  44, 47.  
**Löslichkeitsprodukt** 39, 50, 61.  
**Lösungsdruck** 6, 8, 25, 27 ff., 40.  
 — einer chemischen Verbindung 33.  
 — einer Legierung 32.  
 — eines mechanischen Gemenges 31.  
**Luftsauerstoff** 58.

**Magnesium, Oxydation** 5.  
**Menhaden-Tran** 101.  
**Mennige s. Bleimennige.**  
**Metallwasserstofflegierungen** 22, 26.

Methoden des Rostschutzes 88 ff.

Mörtel, Eisen in 71.

**N**atriumcarbonat 64, 67.

Natriumchlorid 46, 47, 64, 67.

Natriumhydroxyd 51, 54, 67, 84.

Nernstsche Formel 28.

Nickel 22, 25, 38.

Nitrate 5.

Nitridschichten 89.

Nitrite 5.

Normalkalomelektrode 12, 13, 14.

Normallösung 12.

Normalpotential, Bedeutung des 15, 20  
bis 22.

— des Eisens 12 ff., 20.

**O**kkusion des Sauerstoffs 21, 105.

Öle, nicht trocknende 101.

—, Abdecken des Wassers mit 106.

Ölfarbenanstrich s. Farbanstriche.

Oxydationsgeschwindigkeit 62.

Oxydationsmittel 16.

Oxydhäute 16, 17, 21.

Oxyd-Oxydulschicht 36, 39.

Oxydpotential 21.

Oxydtheorie 17, 18.

Oxydulschichten 84, 85, 89.

—, praktische Bedeutung 80, 81, 89.

**P**assivierung, scheinbare 39.

Passivität 5, 11, 16 ff., 22, 25, 36, 38,  
47, 95.

—, Zerstörung durch Chloride 38, 53,  
60, 96.

Perlit 74, 75, 76.

Photoeffekt 25, 26.

Pigmente 92, 97, 98 ff.

—, rostfördernde Eigenschaften 92, 93.

Platinschwamm 37.

Porentheorie 17, 19.

Potential 10, 11, 12, 18, 19.

—, Abhängigkeit von der  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen-  
konzentration 15.

—, Abhängigkeit von der Konzentration  
der Elektrolyte 45 ff.

—, Abhängigkeit von der Zeit 20.

Potential, Beeinflussung durch Gase 41.

—, Einfluß der Eintauchtiefe 14, 41.

—, — von Komplexionen 18.

—, — des Rührens 14, 41.

—, — des Sauerstoffs 14, 15, 20, 21, 41,  
58, 88.

—, — von Verunreinigungen 14.

—, — des Wasserstoffs 14, 15, 20, 21.

—, — der Zusammensetzung des Eisens  
74.

— in Laugen 37, 49 ff., 54, 87.

— in neutralen Elektrolyten 45 ff.

— in Säuren 48.

— von technischem Eisen 12, 75.

— von verrostetem Eisen 39, 40.

—, Vorzeichengebung 13.

**Q**uadrantelektrometer 12.

Quarz 94.

**R**eaktionsgeschwindigkeitstheorie 17,  
19 ff.

Roheisen 72.

Rost, Analyse 2.

—, Ausdehnung 2.

—, Definition 1 ff.

—, Entstehung 3.

—, Farbe 2.

—, Löslichkeit 2, 6.

—, Sprengwirkung 2.

Rostangriff durch Berührung verschiede-  
ner Metalle 82, 83.

— in Elektrolyten 65.

—, Prüfungsmethoden 83 ff.

Rosten, Reaktionen beim 6 ff.

Rostgeschwindigkeit, anfängliche 75 ff.,  
81.

— der verschiedenen Eisensorten 78.

Rostprozeß, primärer 6 ff., 11, 16.

—, sekundärer 6 ff.

—, Einfluß des Sauerstoffs 16.

Rostschutz 102.

—, Definition 97.

—, Prinzipien 96.

—, Prüfung auf 103, 104.

Rostungskurven 63 ff.

Rostungspotential 87.



Rostungsvorgang, mathematische Formulierung 62.

Salpetersäure 16, 38.

Salzsäure 38.

Sand 85.

Sandstrahlgebläse 104.

Sättigungszustand 15, 16.

Sauerstoff, Einwirkung auf das Verhalten des Eisens 10, 14, 15, 19, 41, 44, 58, 59.

—, Löslichkeit 37, 41, 57, 58, 60.

—, naszierender 16.

Sauerstoffabsorptionsmethode 85.

Sauerstoffaufnahme-fähigkeit 57 ff.

Sauerstoffokklusion 21.

Sauerstoffpotential 21.

Sauerstofftheorie 17, 18.

Säuretheorie 4.

Schutzanstriche s. Farbanstriche.

Schutzschichten 19.

Schutzüberzüge 90.

Schweißisen 72, 73, 78.

—, Potential 75.

—, Rosten 77.

Schwellenkonzentration 64, 66.

Sheradisierung 90.

Spannungsreihe 29.

Spongiose s. Graphitierung.

Stahlsorten 72.

Teeranstrich 71, 99, 102.

Temperatureinfluß auf das Rosten 71.

Theorie cellulaire 30.

Turnbullsblau 9.

Übergangswiderstände 16.

Übersättigung s. Sättigungszustand.

Vagabundierende Ströme 71, 79, 81.

Valenzladung 7.

Veredelung des Potentials 10.

Verkupferung 91.

Verzinkung 90, 91.

Vorzeichen 13.

Walzhaut s. Oxydulschichten.

Wasserstoff, Einfluß auf das Verhalten des Eisens 11, 14, 15.

—, naszierender 18, 25, 94.

—, Potential des 87.

Wasserstoffabgabe des Eisens 15, 34, 35, 74.

Wasserstoffelektrode 12.

Wasserstoffentwicklung beim Rosten 10, 35.

Wasserstoffgehalt des Eisens 22 ff., 26, 27, 33.

Wasserstofflegierung des Eisens s. Eisenwasserstofflegierungen.

Wasserstoffsupteroxydtheorie 4.

Wetterbeständigkeit s. Dauerhaftigkeit.

Zement, Eisen in 70 ff.

Zink 94.

—, Oxydation 5.

Zinkoxyd 101.

Zinkstaub 84.

Zinküberzüge s. Verzinkung.











Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000298995