

**Chemistry.** — *Studien über Korrosion.* Von ERNST COHEN und W. A. T. COHEN—DE MEESTER.

(Communicated at the meeting of February 29, 1936).

*Einleitung.*

Das grosse Interesse, welches man der unter dem Namen „Korrosion“ bekannten Erscheinung entgegengebracht hat, tritt nicht nur darin zu Tage, dass zahllose Einzelforscher sich bereits seit HUMPHRY DAVYS Zeiten mit dem Studium derselben befasst haben, sondern auch in der Tatsache, dass sich in neuerer Zeit in fast allen Kulturländern Vereine gebildet haben, welche sich der Spezialforschung nach den Ursachen dieses unliebsamen Phänomens, welches jährlich Millionen verschlingt, widmen. Dabei spielt selbstverständlich der Wunsch Mittel zur Bekämpfung dieses Schmerzenskindes der Technik ausfindig zu machen, die Hauptrolle.

Dementsprechend hat die Literatur auf diesem Gebiete derartige Dimensionen angenommen (es liegen bereits mehr als 10.000 Abhandlungen über diesen Gegenstand vor), dass es sich als notwendig herausstellte die Titel derselben in einem Spezialwerke zusammenzufassen.

Bezeichnend für den heutigen Tatbestand ist die Aeusserung von W. H. J. VERNON<sup>1)</sup>, des Verfassers einer solchen Literaturübersicht: „In compiling this bibliography I have been impressed by the enormous amount of energy that has been expended in duplicating the work of others“.

Wenn wir uns unter diesen Verhältnissen dennoch dem Studium der Korrosion zugewandt haben, geschah dieses auf Grund der Ueberlegung, dass die neuerdings durch die Untersuchungen von ERNST COHEN, W. A. T. COHEN—DE MEESTER und A. K. W. A. VAN LIESHOUT<sup>2)</sup> zu Tage geförderten Tatsachen über den Einfluss mechanischer Deformation auf die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen selbstverständlich bisher beim Studium der Korrosion nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Nun haben die Studien von ERNST COHEN und seiner Mitarbeiter<sup>3)</sup> zu dem Schlusse geführt, dass Polymorphie eine allen Stoffen gemeinsame Eigenschaft ist und dass infolge der starken Verzögerungen, welche die Umwandlungen verschiedener Modifikationen eines selben Stoffes begleiten, die Elemente und Verbindungen, denen wir im täglichen Leben gegen-

<sup>1)</sup> A Bibliography of metallic corrosion. London, EDWARD ARNOLD & Co. (1928).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. A 173, 1, 67, 169 (1935). Proc. Royal Acad. Amsterdam, 38, 377 (1935).

<sup>3)</sup> Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie I—XVIII. Z. physik. Chem. (1920-1934). Auch Physico-Chemical Metamorphosis and some problems in Piezochemistry, 2nd edition, New-York and London (1928). Deutsche Ausgabe, Leipzig (1927).

überstehen, metastabile Gemische solcher Modifikationen sind, welche sich somit in steter Umwandlung befinden.

Es liegt auf der Hand die Erscheinung der Korrosion von den neu gewonnenen Standpunkten näher zu betrachten und zu untersuchen ob sich von dortaus eine Erklärung für das Auftreten derselben geben lässt.

Zunächst war festzustellen ob ein heute vielfach verwendetes Verfahren zur Messung der Korrosionsgeschwindigkeit den Anforderungen genügt, welche man an ein solches zu stellen hat, falls es sich um die Erzielung genauer, reproduzierbarer Daten handelt, während eventuell andere Verfahren nach dieser Richtung zu prüfen waren. Die vorliegende Abhandlung enthält unsere diesbezüglichen Versuche.

### *Die Reproduzierbarkeit von Korrosionsbestimmungen.*

1. Ein selbst bei den jüngsten Untersuchungen über Korrosion noch immer befolgtes Verfahren gestaltet sich folgendermassen, falls es sich z.B. um das Studium der Korrosion von reinem Zinn durch verdünnte Salzsäure (0.1 n.) bei gegebener Temperatur (25.00° C.) handelt: Bei Zimmertemperatur gewalzte Plättchen ( $6.5 \times 2.5$  cm) werden mit feinem Schmirgelpapier abgerieben, mittels Tetrachlorkohlenstoffs entfettet und in trockner Luft über Chlorkalسيوم während 24 Std. im Exsikkator aufbewahrt bevor dieselben der Korrosion ausgesetzt werden. Sodann hängt man die zu untersuchenden Plättchen, jedes für sich, nachdem deren Einzelgewicht bestimmt ist, vertikal und symmetrisch in Bechergläser aus Jenaglas (mit vertikaler Wand) von 4 cm Durchmesser, deren Höhe 8 cm beträgt. Jede Platte hängt an einem Papierbinder, welcher von einem Glasstab getragen wird, der auf dem Rande des Becherglases liegt und mittels Wachs in fester Lage gehalten wird. Der in die Flüssigkeit (0.1 n. HCl) tauchende Teil der Platten hat eine Oberfläche von  $3.5 \times 2.5$  cm<sup>2</sup>. Die Bechergläser stellt man in ein Exsikkatorgefäß von 5.5 L. Inhalt, welches in einem Thermostaten auf 25.00° C. gehalten wird. Jeden Tag erneuert man die Luft im Exsikkator.

2. Nach 6 Tagen unterwirft man die Platten der Wägung, nachdem dieselben getrocknet waren. Falls sich ein Korrosionsprodukt auf den Platten nicht gebildet hatte, wurde der Gewichtsverlust derselben als ein Mass für die Korrosionsgeschwindigkeit betrachtet. Es werden mit dem betreffenden Material Doppelversuche angestellt und das Mittel der Ergebnisse derselben legt man den Betrachtungen zu Grunde, welche sich an die betreffenden Versuche knüpfen, die in dem hier erörterten Falle den Vergleich zwischen der Korrosionsgeschwindigkeit des Zinns in 0.1 n. Salzsäure bei 25.00° C. mit derjenigen in anderen Medien bei derselben Temperatur zum Zweck hatten.

3. Wir haben das hier erörterte Verfahren einer Kontrolle unterworfen, indem wir dem soeben beschriebenen Wege *bis in Einzelheiten*

folgten mit dem Unterschiede jedoch, dass wir statt *Doppelversuche* solche anstellten, wobei 8 Platten unter möglichst identischen äusseren Verhältnissen gleichzeitig der Korrosion ausgesetzt wurden. Unsere Tabelle 1 enthält die betreffenden Versuchsergebnisse. Dieselbe zeigt, dass es unzulässig ist aus dem Ergebnis von Doppelversuchen den Wert der Korrosionsgeschwindigkeit ohne Weiteres abzuleiten, selbst in Fällen, worin, wie hier, grösste Sorgfalt auf die gleichmässige Vorbereitung sämtlicher Platten verwendet wurde.

TABELLE 1.

Temperatur 25.00° C.

Korrosion von Zinnplatten (Banka-Zinn) von  $6.5 \times 2.5$  cm in 0.1 n. HCl.Die untergetauchte Oberfläche beträgt  $3.5 \times 2.5$  cm.Korrosionszeit  $6 \times 24$  Std.

Versuchsnummer	Gew. in g vor dem Versuch	Gew. in g nach dem Versuch	Gewichtsverlust in mg	Abweichung vom Mindestwert in %	Abweichung vom Mittelwert in %
1	13.2492	13.2038	45.4	5	- 3.5
2	13.5782	13.5278	50.4	15	+ 7
3	13.0827	13.0258	56.9	27	+20
4	13.2305	13.1872	43.3	0	- 8
5	13.3155	13.2719	43.6	0.6	- 7.5
6	13.4445	13.3985	46.0	6	- 2
7	13.3702	13.3241	46.1	6	- 2
8	13.3782	13.3336	44.6	3	- 5

4. Bei den in § 3 erörterten Versuchen kam, da nicht gerührt wurde, die Erneuerung der korrodierenden Säure an der Oberfläche der Zinnplatten durch Diffusion zu stande. Wir wandten uns nunmehr der Lösung der Frage zu, ob sich durch Rühren eine grössere Reproduzierbarkeit erzielen liess. Die betreffenden Versuche gestalteten sich folgendermassen: In einem Becherglase aus Pyrexglas gossen wir uns Zylinder aus reinem Banka-Zinn, welche 2 cm hoch waren und einen Durchmesser von 7 cm hatten. Aus einem solchen Zylinder wurden bei Zimmertemperatur zwei Platten gewalzt, deren Höhe, Breite und Dicke bezw. 10, 9 und 0.1 cm betragen. Sodann bogen wir die beiden Platten zu Zylindern, die der Höhe entlang einen mehrere Millimeter weiten Schlitz hatten, dessen Kanten nach aussen gebogen waren, sodass dieselben als Rührer fungierten, wenn man die in die Säure eingetauchten Zylinder um deren Achse rotieren liess.

Die so vorbereiteten Zylinder schmolzen wir, jeden für sich, in ein hochvakuiertes Glasrohr ein und hielten die Rohre, zwecks Temperung des

Zinns, während  $6 \times 24$  Std. im Trockenschrank auf etwa  $160^\circ \text{C}$ . Sodann erfolgte langsame Kühlung und schliesslich Entfettung der Zylinder durch Abwaschen mit Aether.

5. Jeden der beiden Zylinder brachten wir nunmehr in einen Apparat

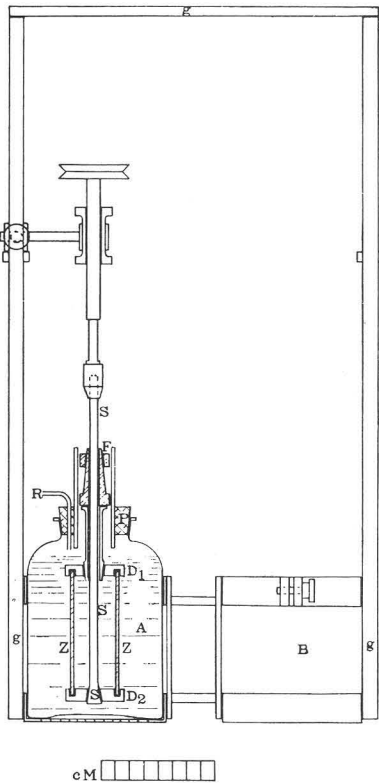


Fig. 1.

(Fig. 1), der uns in stand setzt dieselben mit der gleichen Geschwindigkeit in der korrodierenden Flüssigkeit rotieren zu lassen, wobei jede Berührung des Zinns mit irgendwelchem Fremdmetall ausgeschlossen war. Wir erreichten dies mittels der in Fig. 1 abgebildeten Vorrichtung: In einem Messinggestell *G* stehen zwei möglichst identische, weithalsige (etwa 600 cc. fassende) Flaschen *A* und *B* aus Jenaglas, welche fast ganz mit 0.1 n. HCl gefüllt sind. Durch den Gummipfropfen *PP* ist ein Glasstab *SSS* geführt, welcher zwei schwere Glasplatten *D*<sub>1</sub> und *D*<sub>2</sub> trägt, zwischen welchen der Zinnzylinder *ZZ* mittels der Schraubvorrichtung *F* (aus Hartgummi) eingeklemmt ist. Der Zylinder steht an seinem oberen und unteren Ende in Rillen, welche in die Glasplatten geschliffen sind. Der Glasstab *SSS* fungiert als Achse, welche von einem Elektromotor in drehende Bewegung versetzt wird. Es war dafür gesorgt, dass die in den Flaschen *A* und *B* völlig untergetauchten

Zylinder stets dieselbe Geschwindigkeit (etwa 100 Touren pro Minute) hatten. Der obere Teil von *A* und *B*, welcher nicht mit der Säure gefüllt war, enthielt Stickstoff, der durch ein Glasrohr, welches den Pfropfen *PP* durchsetzt, aus einer Bombe in äusserst langsamem Tempo in die Flasche geleitet wurde. Mittels spezieller Versuche stellten wir fest, dass die Konzentration der Salzsäure während der Dauer der Korrosion durch den verwendeten Gasstrom eine Aenderung nicht erfuhr. Während der Korrosion standen beide Flaschen in dem Gestell in einem grösseren Wasserthermostaten (Temp.  $10^\circ \text{C}$ .). In beide Flaschen gaben wir vor dem Versuch 550 cc. 0.1 n. Salzsäure und ermittelten nach der Korrosion deren Gehalt an gelöstem Zinn durch Titrieren (mit  $1/20$  n. Jodlösung) nach dem von KOLTHOFF und VAN DER HEYDE<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren, nachdem wir dasselbe auf seine Zuverlässigkeit geprüft hatten. In vier

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 60, 452 (1921); KOLTHOFF, die Massanalyse II, 393, Berlin (1928).

Versuchen ergab die Analyse bei Verwendung eingewogener Zinnmengen (reinstes Banka-Zinn) Abweichungen vom Sollwerte, welche bezw.  $-0.5$ ;  $-0.6 + 0.6$  und  $-0.1$  % betragen, d.h., dass die Genauigkeit für unsere Zwecke völlig ausreichte.

6. In dieser Weise vorgehend, erhielten wir die in Tabelle 2 verzeichneten Werte.

TABELLE 2.  
Temp.  $10^{\circ}$  C.  
Korrosion von rotierenden Zinnzylindern von  $180 \text{ cm}^2$  Oberfläche in  
 $0.1 \text{ n. HCl}$  (4 Std.).

In Lösung gegangen	
mg Zinn	
A	803.4
B	1799.1

Auch bei Verwendung dieses Verfahrens lässt sich somit aus Doppelversuchen ein Schluss nicht ziehen.

7. Als wir einen solchen Zinnzylinder in zwei gleiche Teile zerschnitten und die beiden Hälften in den Flaschen A und B in der in § 5 beschriebenen Art und Weise der Korrosion unterwarfen, fanden wir nach gleichen Zeiten für die eine Hälfte eine Gewichtsabnahme von 25.8, für die andere eine solche von 16.3 mg. Auch bei diesem Rotationsverfahren ist es somit unzulässig aus Doppelversuchen irgend welchen Schluss zu ziehen.

8. Dasselbe ergab sich, als wir statt eines Zinnzylinders je 8 rotierende Zinnstäbe, welche möglichst identisch vorbehandelt waren, in jeder Flasche der Korrosion durch Salzsäure aussetzten. Die in Doppelversuchen erhaltenen Gewichtsverluste (in mg) betragen 102.3 und 101.3; 122.7 und 322.5; 228.6 und 117.45; 98.8 und 287.

#### *Zusammenfassung.*

Es wurde nachgewiesen, dass nicht nur ein sehr beliebtes Verfahren zur Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit von Metallen, wobei die korrodierende Flüssigkeit sich an der Metalloberfläche durch Diffusion erneuert, so stark wechselnde Werte liefert, dass es unzulässig ist hierbei aus Doppelversuchen Schlüsse über die genannte Geschwindigkeit zu ziehen, sondern dass dasselbe gilt, falls die Erneuerung mit grosser Geschwindigkeit durch Konvektion stattfindet.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

Utrecht, Februar 1936.