

HELLMUTH FISCHER und HIDEKI YAMAOKA

## Zum Mechanismus der Inhibitionswirkung organischer Verbindungen im System Eisen/Säure, II<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 30. Dezember 1960)

*Herrn Professor Wiberg zum 60. Geburtstag*

Die Überspannungstheorie der Korrosionsinhibition mit organischen Stoffen kann im System Fe/HCl (luftfrei) als bewiesen gelten, wenn a) die aus der gemessenen kathodischen Teilstromspannungskurve berechnete anodische Teilstromspannungskurve in der Umgebung des Korrosionspotentials mit der gemessenen übereinstimmt, b) das graphisch ermittelte Korrosionspotential mit dem gemessenen zusammenfällt und c) die extrapolierte Korrosionsstromdichte gleich der analytisch ermittelten ist. Wie Beispiele zeigen, können alle drei Bedingungen erfüllt werden. Der Beweis läßt sich unter folgenden Voraussetzungen führen: 1. Der Ausgangszustand der Eisenoberfläche muß bei den kathodischen und anodischen Messungen praktisch übereinstimmen. 2. Kathodisch muß die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Tafel-Gerade mit der theoretischen Neigung bildet die Grundlage für Extrapolation und Rechnung. 3. Auch seitens der anodischen Teilstromspannungskurve bestehen offenbar bestimmte Vorbedingungen, die sich aber noch nicht endgültig präzisieren lassen.

Für die Erklärung des Mechanismus der Korrosionsinhibition mit organischen Stoffen stehen gegenwärtig in erster Linie zwei Theorien in Diskussion, die kurz als „Überspannungstheorie“ und als „Widerstandstheorie“ bezeichnet sein mögen. Mit der Überspannungstheorie sucht man die fragliche Hemmung der Korrosion, d. h., eine Verkleinerung der Korrosionsstromdichte, auf erhöhte Überspannung zurückzuführen, mit der die elektrochemischen Teilvorgänge der Korrosion bei Bedeckung der Oberfläche des korrodierenden Metalls mit Inhibitoren anodisch und/oder kathodisch ablaufen<sup>1,2)</sup>.

Nach der Widerstandstheorie hemmen Inhibitoren die Korrosion, indem eine aus ihnen bestehende, polymolekulare („nadelkissenartige“) Deckschicht auf der Metalloberfläche die Korrosionsstromdichte verkleinert. Sie wirkt dabei als elektrischer Widerstand und zugleich als mechanisches Hindernis für transportbedingte Teilvorgänge<sup>3)</sup>.

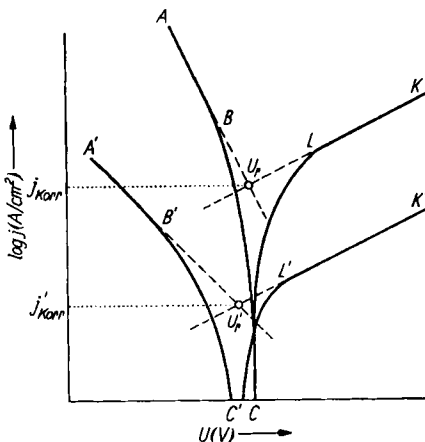
<sup>1)</sup> Teil I: H. FISCHER, E. SCHAFF und G. THORESEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 427 [1959].

<sup>2)</sup> Aus dem umfangreichen Schrifttum nur einige Zitate: H. KAESCHE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 492 [1959]; T. P. HOAR und R. D. HOLLIDAY, J. appl. Chem. **3**, 502 [1953]; T. P. HOAR, Pittsburgh, Int. Conf. Surface Reactions, Pittsburgh 1948, S. 127; H. FISCHER, Korrosion und Metallschutz **20**, 285 [1944].

<sup>3)</sup> W. MACHU, Korrosion und Metallschutz **10**, 377 [1934]; **13**, 120 [1937]; **14**, 324 [1938]; W. MACHU und H. J. MORCOS, Werkstoffe und Korrosion **11**, 81 [1960].

Die folgende Untersuchung soll sich hauptsächlich mit der Frage beschäftigen, wie sich die Gültigkeit der Überspannungstheorie beweisen läßt, und in welchen Grenzen ein solcher Beweis gültig sein kann.

Stellt man sich in einem Evans-Diagramm (Abbild. 1), in dem der Logarithmus der Stromdichte  $j$  gegen die Galvanispannung  $U$  (gemessen gegen eine Bezugsspannung) aufgetragen ist, schematisch die linearen Bereiche der stationären Stromspannungskurven (Tafel-Geraden) für die beiden Teilvorgänge der Korrosion in saurer Lösung, die anodische Metallauflösung ( $AB$ ) und die kathodische Wasserstoffabscheidung ( $KL$ ) vor, so schneiden sich bekanntlich die Verlängerungen der beiden Geraden nach unten angenähert in der Ruhe-Galvanispannung (dem Korrosionspotential)  $U_r$ . Die Senkrechte von diesem Punkt, gefällt auf die Stromachse, ergibt angenähert die Korrosionsstromdichte  $j_{\text{Korr}}$  als Kennzeichen für die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles in dem betr. Korrosionsmedium.



Abbild. 1. Schema der Verschiebung der Stromspannungskurven und der Korrosionsstromdichte infolge Inhibition

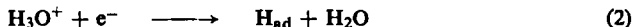
Setzt man zu dem Elektrolyten organische Inhibitoren, so können sie, wie erwähnt, eine zusätzliche anodische und/oder kathodische Überspannung hervorrufen, d. h., eine oder beide Stromspannungskurven verschieben sich entsprechend in den Bereich kleinerer Stromdichten. Wieder schneiden sich ihre rückwärtigen Verlängerungen in der Ruhe-Galvanispannung ( $U'_r$ ), deren Lage sich gegenüber dem Wert  $U_r$  ohne Inhibitorzusatz verschoben haben kann. Auch hier leitet sich die Korrosionsstromdichte  $j'_{\text{Korr}}$  aus der Senkrechten von  $U'_r$  auf die Stromachse ab. In dem sichtlich kleineren Wert dieser Stromdichte, verglichen mit  $j_{\text{Korr}}$ , findet die Überspannungstheorie ihren anschaulichen Ausdruck.

Wie weit sich die Korrosionsstromdichte infolge Überspannung, hervorgerufen durch Inhibition, verkleinert, hängt von Art und Umfang der Verschiebung der Tafel-Geraden ab. So können sich die inhibitionsbedingten Kurven z. B. parallel zu den Nullkurven verschieben, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der anodischen oder kathodischen Teilreaktion trotz Bedeckung der Oberfläche mit den Inhibitormolekeln unverändert geblieben ist. Mit der Bedeckung verkleinert sich hier

nur die wahre Oberfläche des Metalls, d. h., in der geltenden Tafelschen Beziehung verkleinert sich die Konstante  $a$ , während  $b$  unverändert bleibt<sup>4)</sup>.

$$U = a - b \log j \quad (1)$$

In diesem Falle bleibt im System Eisen/Säure kathodisch die sogenannte Volmer-Reaktion der langsamste Vorgang. Ihre Geschwindigkeit wird vom Durchtritt der Wasserstoffionen durch die Doppelschicht bestimmt:



Die kathodische Teilstromspannungskurve folgt angenähert der Gleichung<sup>5)</sup>:

$$j_- = j_{\text{H}}^0 \cdot e^{-\beta_{\text{H}}(U - U_{0\text{H}})} \quad (3)$$

$$\text{wobei } \beta_{\text{H}} = \frac{(1 - \alpha_{\text{H}}) \cdot F \cdot 2.3}{RT} \text{ ist} \quad (3a)$$

Es bedeuten dabei  $j_{\text{H}}^0$  die Austauschstromdichte (für die kathodische Wasserstoffabscheidung),  $U$  die (gegen eine Bezugs elektrode) gemessene kathodische Galvanispannung,  $U_{0\text{H}}$  die Gleichgewichts-Galvanispannung,  $\alpha_{\text{H}}$  den Durchtrittsfaktor (beides für die H-Abscheidung),  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur \*).

Welcher Teilschritt bei Parallelität der Kurven anodisch wirksam bliebe \*\*), läßt sich für beliebige (saure) Elektrolyte ohne und mit Inhibitorzusatz noch nicht präzisieren. Nach K. E. HEUSLER<sup>6)</sup> wird offenbar die stationäre Stromspannungskurve der anodischen Auflösung von Eisen in sauren Sulfat- oder Perchloratlösungen ohne Inhibitorzusatz durch eine Zwischenverbindung katalysiert, die über eine Reaktion zwischen Fe und OH<sup>-</sup> entsteht. Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die anodische Stromspannungskurve gehorcht dann in ihrem Tafel-Bereich der Gleichung:

$$j_+ = K_+ c_{\text{OH}^-}^2 \cdot e^{\frac{(1 + 2\alpha_{\text{Fe}}) F}{RT} (U - U_{0\text{Fe}})} \quad (5)$$

wobei  $K_+$  eine Konstante,  $c_{\text{OH}^-}$  die (sehr kleine) OH<sup>-</sup>-Konzentration in der sauren Lösung,  $\alpha_{\text{Fe}}$  der Durchtrittsfaktor für die anodische Auflösung des Eisens,  $U$  die gemessene Galvanispannung und  $U_{0\text{Fe}}$  die Gleichgewichts-Galvanispannung für die anodische Auflösung bedeuten.

Bei Inhibition können sich die Tafel-Geraden aber auch unter Änderung ihrer Neigung zur (logarithmischen) Stromachse, d. h., ihres Neigungsfaktors, verschieben. U. U. ist die Inhibition so stark, daß die stationäre kathodische Stromspannungskurve überhaupt keinen geradlinigen Bereich mehr aufweist. Liegt hier veränderte Neigung vor, so ist zu fragen, ob sich die gemessene Kurve einer Tafel-Gerade annähert, die einem *anderen* geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt (z. B. der

\* ) Potentialabfall i. d. diffusen Doppelschicht ist vernachlässigt, da Potentialbereich nahe dem Ladungsnullpunkt liegt.

\*\* ) Anodisch (in Gegenwart von Inhibitoren) wurden bisher keine parallelen Kurven gefunden, s. später.

4) l. c.<sup>1)</sup>, S. 434.

5) l. c.<sup>1)</sup>, S. 433.

6) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 582 [1958].

Heyrovsky-Reaktion oder der Tafel-Reaktion) entspricht, oder ob sich hinter ihr doch noch eine Gerade mit dem Neigungsfaktor der Nullkurve (d. h. der Volmer-Reaktion) verbirgt. Unter diesen Umständen hätte sich die Neigung der Tafel-Gerade infolge Überlagerung anderer Einflüsse geändert. Selbst einer Stromspannungskurve, die bei starker Inhibition keinen geradlinigen Bereich mehr aufweist, kann eine echte Tafel-Gerade zugrunde liegen. Hierauf werden wir später zurückkommen.

Wesentlich ist für unser Thema, daß sich nur Tafel-Geraden, die dem theoretischen Verlauf angenähert sind, zur graphischen Extrapolation des Korrosionspotentials und der Korrosionsstromdichte und somit zur Bestimmung der Inhibitionswirkung eignen, wobei für die Art der Verschiebung die Neigungsfaktoren  $b'$ , und für das Ausmaß der Verschiebung die — verkleinerte — Tafel-Konstante  $a'$  kennzeichnend sind.

Erfahrungsgemäß scheint Inhibition den Neigungsfaktor meist eher zu vergrößern als zu verkleinern<sup>\*)</sup>, wobei sich jedoch, wie später gezeigt wird, die vergrößerte kathodische Neigung als Folge von Überlagerungswirkungen herausstellen kann.

Ob die Korrosionsstromdichte von einer anodischen oder einer kathodischen oder von beiden Überspannungen verkleinert wird, ist hierbei nicht von grundsätzlicher Bedeutung. Der praktisch vorherrschende Fall ist eine Verschiebung beider Tafel-Geraden, wobei es von Art und Konzentration des Inhibitors abhängt, ob anodische oder kathodische Inhibition überwiegt. Da, wie gesagt, zur graphischen Extrapolation von  $U_r'$  und  $j_{Korr}'$  nur eine echte Tafel-Gerade dienen kann, dürften von den Grundüberspannungen nur Durchtrittsüberspannung und/oder Reaktionsüberspannung dafür in Betracht kommen. Widerstandsüberspannung und Konzentrationsüberspannung gehorchen der Tafelschen Beziehung nicht.

#### 1. BEWEIS DER GÜLTIGKEIT DER ÜBERSpannungSTHEORIE UND SEINE VORAUSSETZUNGEN

Im Voraufgehenden haben wir die Gültigkeit der Überspannungstheorie bereits stillschweigend angenommen. Diese Annahme sollte aber erst bewiesen werden. Als Grundlage für den Beweis kann man sich des bereits im Teil I<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahrens von M. STERN und P. M. ROTH<sup>7)</sup> zur Berechnung des Verlaufes der anodischen Tafel-Geraden aus kathodischen Meßdaten und der gemessenen Ruhe-Galvanispannung bedienen. Das Verfahren stützt sich auf die Wagner-Traudsche Beziehung<sup>8)</sup>:

$$j_{ges} = j_- + j_+ \quad (6)$$

wobei  $j_{ges}$  die Gesamtstromdichte,  $j_-$  die kathodische und  $j_+$  die anodische Teilstromdichte bedeuten. Kennt man  $j_{ges}$  und  $j_-$ , so kann man  $j_+$  berechnen. In unserem Falle sind die Werte für  $j_{ges}$  z. B. aus den Abschnitten  $LC$  oder  $L'C'$  (Abbild. 1) der gemessenen kathodischen Stromspannungskurven zu entnehmen, während sich die Werte für  $j_-$  aus den nach unten verlängerten kathodischen Tafel-Geraden ( $LU_r$  oder  $L'U_r'$ ) ergeben.

Mit diesen Stromdichtewerten läßt sich also ein kurzes Stück der anodischen Tafel-Geraden ( $U_rB$  oder  $U_r'B'$ ) berechnen. Die erhaltene Kurve ist mit ihrer Verlängerung

<sup>\*)</sup> s. auch später, S. 1490, Tab. 5.

<sup>7)</sup> J. elektrochem. Soc. **104**, 390 [1957].

<sup>8)</sup> C. WAGNER und W. TRAUD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 391 [1938].

nach oben identisch mit dem Tafel-Bereich ( $BA$  oder  $B'A'$ ) der anodischen Teilstromspannungskurve in der Umgebung der Ruhe-Galvanispannung.

Die Gültigkeit der Überspannungstheorie darf, von dieser Grundlage ausgehend, als bewiesen gelten, wenn 1. die anodische Tafel-Gerade, berechnet nach WAGNER und TRAUD, aus der gemessenen kathodischen Stromspannungskurve, mit der experimentell gefundenen anodischen Stromspannungskurve übereinstimmt. 2. die berechnete anodische Tafel-Gerade durch  $U'_r$  (Abbild. 1), d. h., die experimentell ermittelte Ruhe-Galvanispannung hindurchgeht oder — anders ausgedrückt —, wenn sich berechnete anodische und gemessene kathodische Tafel-Geraden in  $U'_r$  schneiden. 3. der extrapolierte  $j'_{\text{Korr}}$ -Wert mit dem analytisch aus der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in der Säure ermittelten Wert  $j'_{\text{Korr}}$  übereinstimmt.

Im Grunde schließt Bedingung 1 bereits die Erfüllung der beiden anderen Bedingungen in sich ein<sup>\*)</sup> (vgl. S. 1478). Diese dienen eigentlich nur dazu, im Falle angenäherter Erfüllung von 1 die Größe der Abweichungen genauer zu erfassen.

Die Beweisführung ist allerdings an folgende Bedingungen geknüpft: 1. Bei der experimentellen Bestimmung der kathodischen und anodischen Stromspannungskurven muß der Ausgangszustand der Oberfläche der beiden verwendeten Eisenproben (gekennzeichnet durch Rauigkeit und Oberflächenaktivität) praktisch übereinstimmen. 2. Die kathodische Tafel-Gerade, die zur Berechnung des Verlaufes der anodischen Geraden dient, sollte den theoretischen Neigungsfaktor des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes aufweisen. Fremdeinflüsse, wie überlagernde Konzentrationsüberspannung, Widerstandsüberspannung, Ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten, Spannungs- oder Stromdichteabhängigkeit der Bedeckung mit Inhibitormolekeln, Depolarisation infolge überlagernder Reduktion des Inhibitors usw., die meist bei stärkerer Inhibition und höheren Stromdichten auftreten<sup>1)</sup>, wären zu eliminieren. Daß dies auf einfache Weise geschehen kann, wird im experimentellen Teil gezeigt.

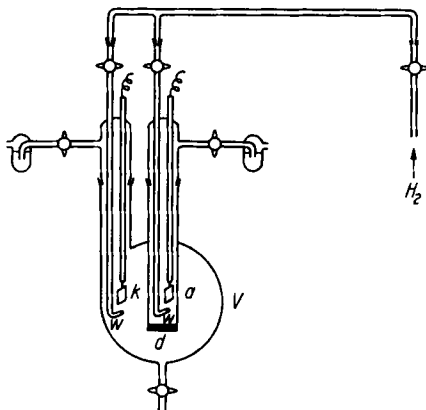
## 2. VERSUCHSANORDNUNG UND VERSUCHSBEDINGUNGEN

**2.1. Vorbemerkungen:** Sämtliche Behälter und Rohrleitungen bestanden aus Jenaer Glas, sämtliche Dichtungen aus Polyäthylen. Alle mit dem Elektrolyten in Berührung kommenden Teile wurden vor Gebrauch in Leitfähigkeitswasser gespült. Nach Gebrauch wurden die Glasteile gründlich mit rauchender Salpetersäure gereinigt, dann sorgfältig mit Leitungswasser und anschließend mit dest. Wasser gespült und schließlich, wie zuvor bemerkt, wieder mit Leitfähigkeitswasser behandelt. Alle Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen sind über Normalschliffe hergestellt. Zur Dichtung von Hähnen und Schliffen diente Leitfähigkeitswasser; Fett wurde sorgfältig vermieden. Die Elektrolysen wurden stets unter Ausschluß von Luft in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, die in den betreffenden Vorrichtungen durch dreistündiges Durchleiten von Wasserstoff vor Beginn der Versuche geschaffen und danach mit einem permanenten Wasserstoffstrom konstant gehalten wurde.

**2.2. Vorbereitung der Elektrolyte:** 6.9 n HCl (Merck, p.a., „25%“) wurde durch Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser auf etwa 1 normal gebracht und dann der Vorelektrolyse

<sup>\*)</sup> Sofern sich die Verlängerungen der gemessenen kathodischen und anodischen Tafel-Geraden im gemessenen Potential  $U'_r$  schneiden. Die Übereinstimmung dieses Schnittpunktes mit dem gemessenen Potential  $U'_r$  ist ein Kriterium für die Meßgenauigkeit.

unterworfen. Zur Vorelektrolyse, mit der sich etwaige Spuren von Verunreinigungen, wie Sauerstoff, Arsen, Schwefel und Schwermetalle, entfernen lassen, diente ein Rundkolben von etwa 1000 ccm Inhalt (Abbild. 2). Eine G4-Glasfritte (d) trennt in ihm Kathoden- und Anodenraum von einander. In beide Räume ragen Elektrodenzuführung und Wasserstoffspülrohr (w). Als Elektroden dienen Platinbleche (k und a) mit 1 cm<sup>2</sup> (Kathode) und 10 cm<sup>2</sup> (Anode) Oberfläche.



Abbild. 2. Vorrichtung zur Vorelektrolyse

Die Vorelektrolyse dauerte gewöhnlich 6 Stdn. bei einer kathodischen Stromdichte von  $3 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>. Um eine Rücklösung der kathodisch abgeschiedenen Verunreinigung zu verhindern, wurde die Kathode nach beendeter Vorelektrolyse unter Stromfluß aus dem Elektrolyten gehoben. Durch den vorelektrolysierten Katholyten leitete man nach rascher Abtrennung vom Anolyten und kurzem Aufkochen 48 Stdn. lang sorgfältig gereinigten Wasserstoff (Reinigung s. w. unten), um einen geringen Gehalt an freiem Chlor, zuvor eingedrungen aus dem Anolyten, vollständig zu entfernen. Die so behandelte Säure reagierte nicht mehr mit Kaliumjodidstärke-Papier. Sie wurde dann mit Leitfähigkeitswasser verdünnt und nach Einfüllen in die Meßzelle wieder mit vorgereinigtem Wasserstoff gesättigt.

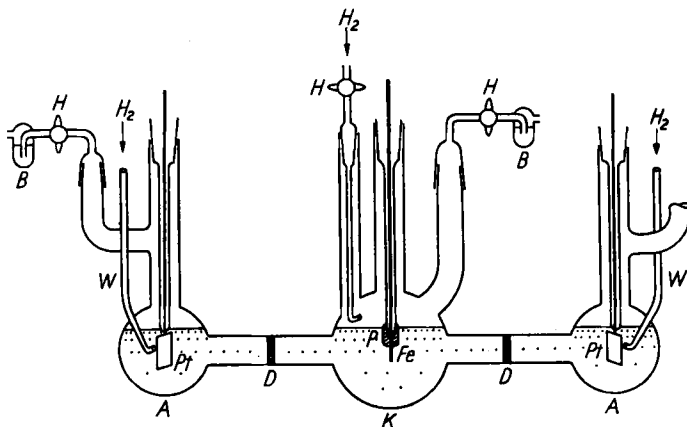
Die dem Elektrolyten zuzusetzenden Inhibitoren wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren (*N*-Äthyl-chinoliniumjodid), Destillieren unter vermindertem Druck (Propargylalkohol 78° C/190 Torr<sup>\*)</sup>, bzw. Sublimieren (Acridin) gereinigt. Die — zum Teil schwerlöslichen — Inhibitorsubstanzen wurden in einer kleinen Menge gereinigter Salzsäure der gewünschten Konzentration in der Wärme gelöst. Die Lösung fügte man dann der Hauptmenge Salzsäure unter Einleiten eines lebhaften Stromes vorgereinigten Wasserstoffs bis zur vollständigen Durchmischung hinzu.

**2.3. Reinigung des Wasserstoffes:** Die notwendige Wasserstoffatmosphäre wurde von Elektrolytwasserstoff (Lech-Chemie, Gersthofen) erzeugt. Von der Stahlflasche kommend, strömte das Gas zur Trocknung über Blaugel und durch drei Glasrohre (1.5 cm weit), auf 30 cm Länge gefüllt mit Hopcalit. Etwaige CO-Spuren ließen sich damit bei 100° katalytisch zu CO<sub>2</sub> oxydieren, das weiterhin von Natronkalk absorbiert wurde. Der Wasserstoff passierte dann in einem Glasrohr 10-proz. Palladiumasbest (Merck p.a.), erhitzt auf 500°. Hier verbrannte der O<sub>2</sub>-Rest im Gase zu Wasser.

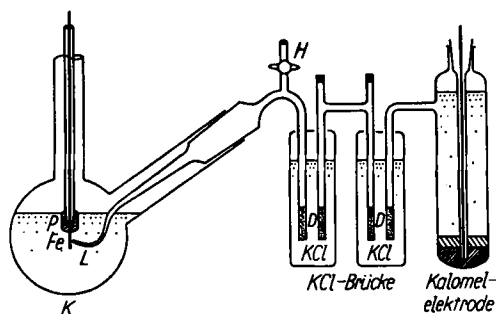
<sup>\*)</sup> Aufbewahren im Dunkeln bei Raumtemp. Wegen Polymerisationsneigung nach monatelangem Aufbewahren Redestillation.

<sup>9)</sup> H. FISCHER, M. KNAAK und O. VOLK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 61, 123 [1957]; H. FISCHER und G. THORESEN, ebenda 62, 235 [1958]; O. VOLK und H. FISCHER, Electrochim. Acta, im Druck.

2.4. Die **Hauptelektrolysezelle** (Abbild. 3 und 4): Die im wesentlichen bereits früher verwendete Zelle<sup>9,10,11</sup>) ist in einen Mittelraum (K) und zwei dazu symmetrische Seitenräume (A) aufgeteilt. Zwei poröse G 4-Glasfritten (D) trennen die Räume voneinander. Das Gesamtvolumen von etwa 500 ml verteilt sich etwa gleichmäßig auf die drei Räume. Jeder Raum enthält ein Wasserstoffzuleitungsrohr (W). Dank der symmetrischen Anordnung ist an der Elektrode Fe angenähert gleichmäßige Feldverteilung gewährleistet.



Abbild. 3. Hauptelektrolysezelle



Abbild. 4. Hauptelektrolysezelle und Bezugselektrode

Im Mittelraum dient ein Eisendraht Fe (Abbild. 4, s. auch später) als Kathode oder Anode, je nachdem, ob eine kathodische oder eine anodische Stromspannungskurve aufzunehmen ist. Er ragt über seine Glashalterung hinaus so weit in den Elektrolyten hinein, als einer Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup> entspricht. Dieses Drahtstück wurde nach jeder Elektrolyse abgeschnitten. Man schob dann von dem noch außen befindlichen Draht wieder ein Stück gleicher Länge wie vorher nach. Über die Glashalterung ist zum Abdichten ein Polyäthylenschlauch (P) gezogen. Er wurde über der Bunsenflamme er-

<sup>10</sup>) G. THORESEN, Diplom-Arbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe 1957.

<sup>11</sup>) E. SCHAAF, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Karlsruhe 1958.

wärmt und — weich geworden — an das Glas und die Elektrode angedrückt. Nach jeder Elektrolyse wurde er erneuert. Als Gegenelektroden (Pt, je nach Stromrichtung als Anoden oder Kathoden) dienen Platinbleche.

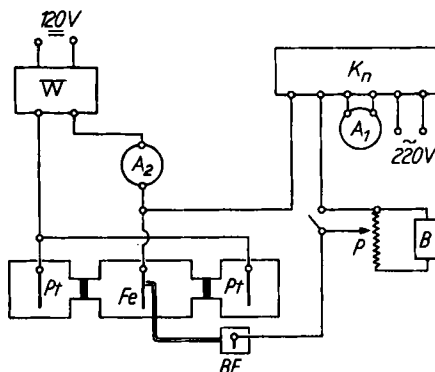
Unmittelbar vor Elektrolysebeginn wurde das Zuleitungsrohr im Katholyten, das vor dem Versuch zum Sättigen des Elektrolyten mit Wasserstoff diente, durch ein kurzes, die Oberfläche der Flüssigkeit eben noch nicht berührendes Rohr ausgetauscht, das die Wasserstoffatmosphäre oberhalb des Elektrolyten aufrecht zu erhalten hatte. So ließen sich während der Elektrolyse zusätzliche Konvektionsströmungen vermeiden. Das bei anodischer Schaltung der Pt-Elektroden entstehende Chlor wurde ständig durch einen starken Wasserstoffstrom ausgetrieben, um einen Übertritt des Chlors in den Kathodenraum möglichst zu vermeiden \*).

Die als Meßsonde dienende Haber-Luggin-Kapillare (Abbild. 4) wurde mit ihrer Öffnung bis auf etwa 0.2 mm an die Kathode herangeführt. Als Bezugs elektrode stand eine gesättigte Kalomelektrode über eine KCl-Brücke mit der Kapillare in Verbindung. Alle Galvanispannungen sind nachträglich auf die n-Wasserstoffelektrode bezogen.

Die Hauptelektrolysezelle und die damit verbundene Bezugs elektrode befanden sich in einer Rinne mit thermostatisch konstant auf  $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ} \text{C}$  gehaltenem Wasser und wurden auf diese Weise während der dreistündigen Vorbehandlung mit Wasserstoff (vgl. S. 1482) auf die gleiche Temperatur gebracht.

**2.5. Elektroden:** Die Eisendrahtelektroden bestanden aus „Ommeteisen“ der Deutschen Edelstahlwerke AG (Verunreinigungen nach Angaben des Herstellers: maximal  $10^{-3}\%$  C,  $10^{-2}\%$  Mn,  $10^{-2}\%$  Si,  $2 \cdot 10^{-3}\%$  P,  $2 \cdot 10^{-3}\%$  S).

Der Draht wurde, sofern nicht anders bemerkt (s. S. 1485), nach Entfetten in Aceton jeweils 10 Min. in einem Elektrolyten, bestehend aus 200 ml konz. Schwefelsäure, 600 ml 84–85 gew.-proz. Phosphorsäure und 200 ml Wasser bei  $70\text{--}80^{\circ}$  und einer Stromdichte von  $0.8 \text{ A/cm}^2$  elektroliert<sup>12)</sup>. Man spülte ihn anschließend sorgfältig in Leitfähigkeitswasser und brachte ihn dann sofort *naß* in den sauren Elektrolyten,



Abbild. 5. Schaltungsschema der Meßeinrichtung

\* ) Bei dem großen H<sub>2</sub>-Überschuß bestand keine Gefahr der Chlorknallgasbildung.

12) S. ACIMOVIĆ, Werkstoffe und Korrosion 10, 373 [1959].



wo er 1 Stde. bis zum Elektrolysebeginn stromlos belassen wurde. Die Platinelektroden wurden nach jeder Versuchsreihe in Chromschwefelsäure gereinigt und sorgfältig in Leitfähigkeitswasser gespült.

2.6. *Schema der Schaltungen:* Abbild. 5 zeigt das Schaltungsschema der Meßeinrichtung<sup>11)</sup>. Den Elektrolysestrom lieferte eine 120 V-Hausbatterie. Die Stromdichte konnte mit wahlweise in den Elektrolysestromkreis eingeschalteten Widerständen (W) eingestellt werden. Zur Messung der Galvanispannung diente ein Gleichstrommeßverstärker (Kn) der Firma Knick (Type 5c12a<sup>12)</sup>), der sich bis 1.5 V aussteuern läßt. Zur Messung größerer Spannungswerte wurde eine entsprechende Spannung über eine Potentiometerschaltung (P), von einer Batterie gespeist, gegengeschaltet. Der maximale Fehler dieser Anordnung wird auf etwa 2% geschätzt.

### 3. EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG

Wie eingehende Untersuchungen ergaben, verändert sich die Lage der kathodischen und anodischen Teil-Stromspannungskurven merklich mit der Art der Vorbehandlung der Eisendrähte. Angewandt wurde Schmirgeln in Verbindung mit Beizen, ferner Elektropolieren, mit und ohne anschließendes Beizen.

Tabb. 1–4 enthalten Meßergebnisse, erhalten in Abwesenheit von organischen Inhibitoren. Es wurden die stationären kathodischen und anodischen Stromspannungskurven galvanostatisch aufgenommen und außerdem die Ruhe-Galvanispannung  $U_r$  gemessen.

Tab. 1. Ruhe-Galvanispannungen und Neigungsfaktoren in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (Elektrolyse in 0.1 n HCl ohne Inhibitor)

Vers.-Nr.	Papier-Nr.	Vorbehandlung		$-U_r$ in mV		$b$ kath.	$b$ anod. in mV	
		Beizbad	Dauer	extrapol.	gemessen	in mV gemessen	extrapol.	gemessen
1	220	konz. Salzsre.	15'	250 ± 5	246 ± 5	140 ± 5	60 ± 20	40 ± 15
2	220	konz. Salzsre.	60'	248 ± 3	245 ± 3	145 ± 3	40 ± 8	30 ± 8
3	220	konz. Salzsre.	120'	242 ± 2	244 ± 3	150 ± 3	20 ± 5	25 ± 5
4	6/0	konz. Salzsre.	15'	248 ± 3	238 ± 7	140 ± 3	30 ± 15	30 ± 5
5	6/0	konz. Salzsre.	60'	233 ± 3	233 ± 5	145 ± 3	30 ± 10	30 ± 8
6	6/0	0.1 n HCl*)	60'	250 ± 3	250 ± 5	110 ± 3	50 ± 5	~55

Tab. 2. Ruhe-Galvanispannungen und Neigungsfaktoren in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (Elektrolyse in 0.1 n HCl ohne Inhibitor)

Vers.-Nr.	Vorbehandlung*)		$-U_r$ in mV		$b$ kath.	$b$ anod. in mV	
	Beizbad	Dauer	extrapol.	gemessen	in mV gemessen	extrapol.	gemessen
7	konz. Salzsre.	15'	245 ± 3	245 ± 5	150 ± 3	70 ± 10	—
8	konz. Salzsre.	60'	250 ± 3	250 ± 3	140 ± 3	45 ± 8	35 ± 5
9	1 n HCl ***)	60'	248 ± 3	245 ± 5	135 ± 3	30 ± 8	28 ± 5
10	1 n HCl **)	60'	253 ± 3	253 ± 3	125 ± 3	50 ± 8	40 ± 8
11	getrocknet		250 ± 2	249 ± 2	143 ± 3	30 ± 8	30 ± 4
12	naß		262 ± 2	262 ± 2	127 ± 3	48 ± 5	49 ± 4

\*) Sämtliche Proben 10' anodisch vorpoliert (s. S 1484).

\*\*) Anod. gebeizt m.  $5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, HCl vorelektrolysiert.

\*\*\*) Anod. gebeizt m.  $5 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, HCl vorelektrolysiert.

12a) Eingangswiderstand  $10^{11}$  Ω.

Tab. 3. Vergleich der gemessenen und der extrapolierten Werte für  $-U_a$  (anodische Galvanispannung in mV) bei verschiedenen Stromdichten (vgl. Tab. 1)

Vers.-Nr. $j$ in $10^{-6}A/cm^2$		16	25	40	65	100	160	250	400	650
1	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	241	229	215
	gemessen	—	—	—	—	—	—	226	222	213
2	extrapoliert	—	—	245	232	224	215	208	198	190
	gemessen	—	—	223	213	203	198	188	185	178
3	extrapoliert	—	242	238	235	231	228	—	—	—
	gemessen	—	235	228	223	215	213	—	—	—
4	extrapoliert	—	231	224	218	212	206	200	195	188
	gemessen	—	228	225	220	213	203	200	195	190
5	extrapoliert	—	—	—	—	203	195	187	179	171
	gemessen	—	—	—	—	200	195	185	177	172
6	extrapoliert	261	243	235	225	215	205	—	—	—
	gemessen	235	215	205	194	190	180	—	—	—

Tab. 4. Vergleich der gemessenen und der extrapolierten Werte für  $-U_a$  (anodische Galvanispannung in mV) bei verschiedenen Stromdichten (vgl. Tab. 2)

Vers.-Nr.	$j$ in $10^{-6}A/cm^2$	8	10	16	25	40	65	100	160	250	400	650
8	extrapoliert	—	—	—	—	—	202	195	185	178	169	—
	gemessen	—	—	—	—	—	218	213	205	198	188	—
9	extrapoliert	244	242	238	233	229	225	221	207	—	—	—
	gemessen	228	225	220	215	205	200	200	195	—	—	—
10	extrapoliert	—	—	—	—	248	238	228	216	205	—	—
	gemessen	—	—	—	—	248	243	235	228	223	—	—
11	extrapoliert	—	—	—	—	245	239	233	228	223	216	—
	gemessen	—	—	—	—	245	238	232	228	223	216	—
12	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	—	246	236	227	217
	gemessen	—	—	—	—	—	—	—	246	240	230	222

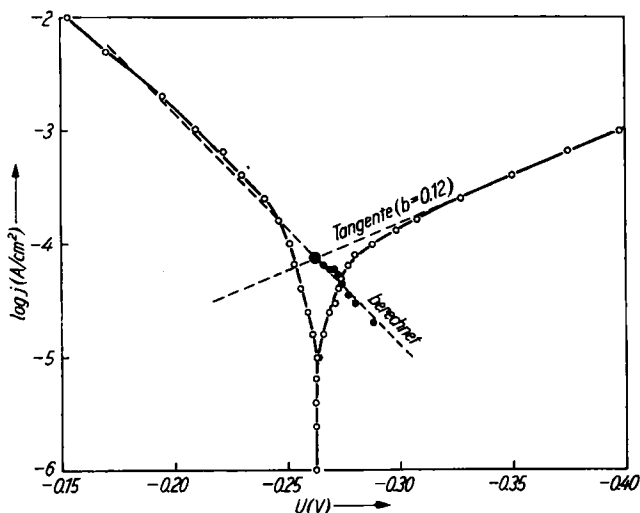
Wie sich herausstellte, verschlechtert Aufrauen der Oberfläche durch Beizen — namentlich in konz. Salzsäure — im allgemeinen die Übereinstimmung der Neigungsfaktoren  $b$  für die berechneten und die gemessenen anodischen Tafel-Geraden, gleichgültig, ob zuvor geschmirgelt oder anodisch poliert wurde. Auch stimmten bei gebeizten Drähten die extrapolierten\*) Ruhe-Galvanispannungen schlechter mit den gemessenen überein als bei nur elektropolierten. Offenbar läßt sich die Oberfläche in der stark angreifenden konzentrierten Säure nicht genügend gleichmäßig reproduzieren, so daß sich der Ausgangszustand der Oberfläche der einzelnen Drahtproben doch zu sehr voneinander unterscheidet (Tabb. 1 und 2). Damit man erkennen kann, inwieweit die extrapolierten anodischen Tafel-Geraden mit den gemessenen übereinstimmen, sind in den Tabb. 3 und 4 die entsprechenden Spannungswerte  $U_a$  im Stromdichtebereich von 8, bzw. 16 bis  $650 \cdot 10^{-6} A/cm^2$  einander gegenübergestellt. Aus

\*) Als extrapolierte Ruhe-Galvanispannung wird der Schnittpunkt der Verlängerung der berechneten anodischen Tafel-Gerade mit der Verlängerung der gemessenen kathodischen Tafel-Gerade definiert.

Tab. 4 ergeben sich für fast alle Beispiele — sämtlich anodisch vorpolierte Proben — befriedigend übereinstimmende Zahlenwerte.

Als geeignete Vorbehandlung empfahl sich demnach elektrolytisches Vorpolieren der Proben (Tabb. 2 und 4), und zwar möglichst ohne nachfolgendes starkes Aufräumen der Oberfläche. Ein wenig angeraut werden die Proben allerdings in jedem Falle bei dem stets beibehaltenen, einstündigen Verweilen der Proben im Versuchselektrolyten vor Einschalten der Elektrolyse. Diese Verweilzeit erschien zur Entfernung der sehr dünnen oxydischen Salzdeckschicht erforderlich, die sich beim anodischen Polieren bildet. Offenbar ist es, wie die Versuche lehrten, besser, die elektropolierten Proben nach sorgfältigem Spülen in dest. Wasser und in Leitfähigkeitswasser sogleich *naß* in die Hauptelektrolysezelle einzubringen, als sie noch vorher zu trocknen. Vorher getrocknete Drähte ergaben unbefriedigende Reproduzierbarkeit (Tab. 2 enthält nur die besten Werte aus einer großen Zahl von Versuchen). Die Drahtoberfläche ließ sich schlecht benetzen. Auch ergaben sich positivere  $U_r$ -Werte als bei den *naß* eingebrachten Proben, womit sich offenbar eine nicht vollständig entfernte oxydische Deckschicht anzeigte.

So wurde nach diesen Ergebnissen anodisches Polieren ohne Zwischentrocknen als Standardvorbehandlung für die Versuche mit organischen Inhibitoren eingeführt. Wie sich noch zeigen wird, kann aber in Gegenwart der Inhibitoren selbst an stark aufgerauten Oberflächen gute Übereinstimmung zwischen extrapolierten und ge-



Abbild. 6. Stromspannungskurven für das System Fe/0.1 n HCl ohne organischen Inhibitor

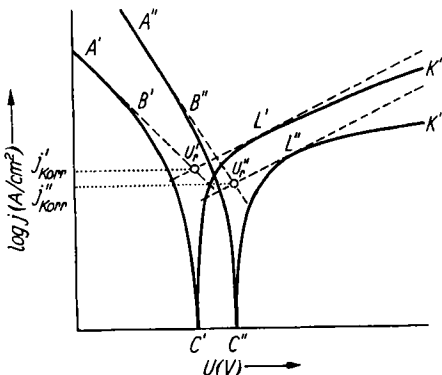
messenen Werten erhalten werden. Offenbar vermag eine Bedeckung der Oberfläche mit Inhibitoren gewisse Ungleichmäßigkeiten im Rauheitsgrad und in der Oberflächenaktivität auszugleichen, so daß die Reproduzierbarkeit sich bessert.

Abbild. 6 zeigt ein Beispiel für die gemessenen und extrapolierten Stromspannungskurven (nach Vers. Nr. 12, Tab. 4) für das System Eisen/0.1 n HCl ohne Inhibitor.

#### 4. ELIMINIERUNG VON FREMDEINFLÜSSEN AUF DIE NEIGUNG DER KATHODISCHEN TAFELGERADE

Will man den Verlauf der anodischen Tafel-Geraden berechnen, so muß man, wie bereits auf S. 1481 ausgeführt, von kathodischen Tafel-Geraden mit dem theoretischen Neigungsfaktor ausgehen. Daher sind Fremdeinflüsse, die die Neigung der kathodischen Geraden verfälschen, zu eliminieren. Sicher dürfte eine zahlenmäßige Ermittlung sämtlicher fremden Einflußgrößen sehr schwierig, wenn nicht fast unmöglich sein. Nimmt man jedoch an, daß die Bedeckung der Oberfläche mit Inhibitormolekeln den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entweder noch nicht oder andererseits ganz definiert ändert, und setzt man ferner voraus, daß die störenden Einflüsse erst bei höheren Stromdichten, im kathodischen Tafel-Bereich, wirksam werden (wofür ebenso Theorie wie Erfahrung sprechen<sup>1)</sup>), so kann man an Stelle der verfälschten „scheinbaren“ Tafel-Geraden einfach die betreffende theoretische Gerade setzen und sie als Berechnungsgrundlage verwenden.

Wie erwähnt, besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des kathodischen Teilvorganges der Korrosion bei Abwesenheit der organischen Inhibitoren in der Durchtrittsreaktion (Gln. 2, 3, S. 1479). Der theoretische Neigungsfaktor beträgt  $b = 0.116$  V. Behandelt man die Eisendröhte nach dem erwähnten Standardverfahren vor (elektropolieren, naß einbringen), so weichen die Neigungsfaktoren der gemessenen kathodischen Tafel-Geraden noch nicht erheblich von der theoretischen Neigung ab (s. Tab. 2). Bei stärker abweichender Neigung der gemessenen Gerade (vgl. die Skizze in Abbild. 7) wäre also z. B. vom Punkt  $L'$  aus, wo die kathodische Gesamt-Stromspannungskurve in die Teil-Stromspannungskurve („scheinbare“ Tafel-Gerade) übergeht, die theoretische Tafel-Gerade mit dem Neigungsfaktor von rund 0.12 V zu ziehen. Ergibt die gemessene Stromspannungskurve keinen geradlinigen Bereich, sondern einen gekrümmten Kurvenzug, wie in Abbild. 7,  $K''L''C''$ , angedeutet, so wäre die



Abbild. 7. Anwendung der theoretischen kathodischen Tafel-Geraden bei abweichendem Verlauf der gemessenen kathodischen Kurven

theoretische Tafel-Gerade als Tangente anzulegen. Erhält man nun unter Verwendung der theoretischen kathodischen Tafel-Gerade mit Hilfe der Beziehung von WAGNER und TRAUD (s. S. 1480) eine extrapolierte anodische Tafel-Gerade, die in ihrem Verlauf im Bereich der Ruhe-Galvanispannung mit der gemessenen anodischen Tafel-Gerade übereinstimmt, so treffen die obigen Annahmen bez. des geschwindigkeitsbestim-

menden Schrittes und des Fehlens von Fremdeinflüssen im Bereich der Ruhe-Galvanispannung zu. Damit wäre hier vor allem auch die Gültigkeit der Überspannungstheorie bewiesen.

Andererseits ließen sich allerdings aus dem Fehlen der Übereinstimmung kaum eindeutige Schlüsse über dessen Ursachen ziehen. Mögliche Ursachen wären hier, abgesehen von einer Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden kathodischen Schrittes, z. B. Vorhandensein von Fremdeinflüssen in der Nähe der Ruhe-Galvanispannung (Elektrolytfilm- oder Deckschichteninhibition), aber auch von Fremdeinflüssen im Bereich der anodischen Tafel-Gerade (z. B. Komplexbildung, passivierende Deckschichten usw.). Eine Entscheidung über die Gültigkeit der Überspannungstheorie ließe sich dann jedenfalls nicht treffen, sofern man nicht mit einer anderen theoretischen Tafel-Gerade (z. B. der Heyrovsky- oder der Tafel-Reaktion entsprechend) zum Ziele gelangt.

Aus dem neuesten Schrifttum eignet sich ein Beispiel von KAESCHE<sup>2)</sup> für den Nachweis der Überspannungstheorie mit Hilfe der Wagner-Traudschen Beziehung. Es betrifft die Inhibitionswirkung von Phenylthioharnstoff bei der Auflösung von Eisen in NaClO<sub>4</sub>-Lösungen. Hier hemmt der Inhibitor gerade die Heyrovsky-Reaktion nachweislich am stärksten. Voreilend sei bemerkt, daß bei den im folgenden dargelegten Beispielen stets die Durchtrittsreaktion ( $b = 0.116$  V) bestimmend bleibt.

##### 5. VERSUCHSERGEBNISSE, ERHALTEN IN GEGENWART ORGANISCHER INHIBITOREN

Alle wesentlichen Ergebnisse der Versuche, ausgeführt in Gegenwart der Inhibitoren Propargylalkohol, *N*-Äthyl-chinoliniumjodid und Acridin, enthalten die Tab. 5 und 6. Als Vorbehandlung diente hauptsächlich die oben erwähnte Standardmethode des anodischen Polierens (anschließend Einsatz mit nasser Oberfläche). In drei Fällen wurde geschmirgelt und anschließend gebeizt. Ergab sich ein größerer Neigungsfaktor der kathodischen Tafel-Gerade als  $b \cong 0.12$  V, so diente die Gerade mit dem theoretischen Neigungsfaktor von  $b \cong 0.12$  V als Berechnungsgrundlage nach WAGNER und TRAUD (s. S. 1488; wie dort erwähnt, wurde die Gerade vom Knickpunkt  $L'$ , Abbild. 7, aus gezogen oder bei gekrümmter kathodischer Kurve als Tangente an den Scheitelpunkt  $L''$  gelegt). In manchen Fällen ließ sich die Neigung der experimentellen kathodischen Tafel-Gerade nur angenähert angeben, weil die Kurve bereits schwach gekrümmt war.

Nach den Zahlen in den beiden Tabellen stimmen die extrapolierten anodischen Tafel-Geraden in den meisten Fällen relativ gut mit den gemessenen überein. Ein Gleiches gilt auch von den extrapolierten und den gemessenen Ruhe-Galvanispannungen. Extrapolierte \*) und analytisch ermittelte Korrosionsstromdichten (kolorimetrisch bestimmt mit  $\alpha,\alpha'$ -Bipyridyl aus dem bei Auflösungsversuchen \*\*) in Lösung gegangenen Eisen) stimmen in der Größenordnung überein (vgl. Tab. 7).

Im einzelnen wird die Übereinstimmung der erwähnten Daten beim Propargylalkohol für verschiedene Inhibitor- und HCl-Konzentrationen nachgewiesen. Auch aus den Abbild. 8–10, die den Verlauf der extrapolierten und experimentellen

\*) Aus den extrapolierten Ruhe-Galvanispannungen erhalten.

\*\*\*) Ausgeführt unter analogen Bedingungen wie bei der Elektrolyse, jedoch stromlos.

Tab. 5. Inhibitoreinfluß auf Ruhe-Galvanispannungen, Neigungsfaktoren und Korrosionsstromdichten in Salzsäure verschiedener Konzentration

Vers.-Nr.	Inhibitor	$n$ HCl	$c_{\text{In}} 10^{-3}$ Mol/l	$-U_r(U_r^0)$ in mV extrapol.	$b(b^0)$ kath. in mV	$b(b^0)$ anod. in mV gemessen extrapol.	$i_{\text{Korr}}$ in $10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> extrapol.	
12	—	0.1	—	262 ± 2	127 ± 3	48 ± 5	49 ± 3	75 ± 10
13	—	0.01	—	308 ± 6	130 ± 10	28 ± 5	28 ± 3	55 ± 10
14	Propargylalk.	0.5	0.25	233 ± 5	~ 120*	200 ± 20	200 ± 10	8.5 ± 1
15	Propargylalk.	0.1	0.25	245 ± 5	~ 150*	120 ± 8	120 ± 10	8.1 ± 1
16	Propargylalk.	0.1	0.5	245 ± 5	~ 130*	130 ± 10	130 ± 5	8.0 ± 1
17	Propargylalk.	0.1	2.0	223 ± 5	~ 130*	115 ± 10	115 ± 5	9.5 ± 1
18	Propargylalk.	0.01	0.25	263 ± 5	~ 180*	85 ± 7	85 ± 5	9.0 ± 1
19**)	Propargylalk.	0.1	0.25	275 ± 3	~ 155*	100 ± 5	100 ± 5	6.5 ± 1
20	N-Äthyl-chinoliniumjodid	0.1	2.0	250 ± 10	~ 120*	100 ● 10	nicht linear	3.4 ± 1
21	N-Äthyl-chinoliniumjodid	0.1	2.0	250 ± 10	~ 120*	100 ± 10	100 ± 10	3.4 ± 1
22**)	N-Äthyl-chinoliniumjodid	0.1	2.0	230 ± 10	~ 140*	100 ± 10	100 ± 10	7.0 ± 1
23	Acridin	0.1	0.1	273 ± 2	nicht linear	49 ± 4	51 ± 3	65 ± 10
24**)	Acridin	0.1	0.1	268 ± 5	nicht linear	50 ± 5	50 ± 3	50 ± 10
25	Acridin	0.1	2.0	—	nicht linear	—	50 ± 5	43 ± 10

\*) Schwach gekrümmte Kurve.

\*\*) Anstelle anodischem Polieren Schmirgeln mit Papier 220, 15' in konz. Salzsäure gebeizt.

stationären Stromspannungskurven für die Versuche 14, 15 und 18 (Tabb. 5 und 6) wiedergeben, geht die Übereinstimmung deutlich hervor. Zum Vergleich ist bei 0.1 *n* und 0.01 *n* HCl der Verlauf der Nullkurve gestrichelt eingezeichnet. (In 0.5 *n* HCl ließ sich die Nullkurve wegen des lebhaften Eisenangriffes nicht mehr einwandfrei messen.)

Tab. 6. Vergleich der gemessenen und der extrapolierten Werte für  $-U_a$  (anodische Galvanispannung in mV) bei verschiedenen Stromdichten

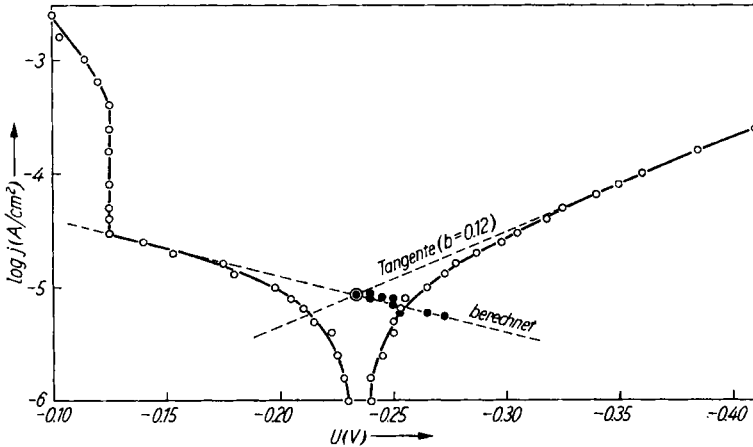
Vers.- Nr.	$j$ in $10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>	6.5	10	16	25	40	65	160	250	400	650	1000
12	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	246	236	227	217	208
	gemessen	—	—	—	—	—	—	246	240	230	222	210
13	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	—	290	284	279	223
	gemessen	—	—	—	—	—	—	—	290	284	279	223
14	extrapoliert	—	218	172	140	—	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	198	175	140	—	—	—	—	—	—	—
15	extrapoliert	—	235	213	192	168	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	225	215	193	165	—	—	—	—	—	—
16	extrapoliert	—	232	204	176	149	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	223	204	175	150	—	—	—	—	—	—
17	extrapoliert	—	221	198	175	152	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	210	198	175	150	—	—	—	—	—	—
18	extrapoliert	—	258	240	225	207	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	250	240	225	205	—	—	—	—	—	—
19	extrapoliert	—	—	237	217	195	174	—	—	—	—	—
	gemessen	—	—	230	215	195	175	—	—	—	—	—
20	extrapoliert	223	202	183	164	—	—	—	—	—	—	—
	gemessen	223	200	178	150	—	—	—	—	—	—	—
21	extrapoliert	221	202	182	163	—	—	—	—	—	—	—
	gemessen	225	200	178	160	—	—	—	—	—	—	—
22	extrapoliert	—	213	194	173	155	—	—	—	—	—	—
	gemessen	—	210	190	173	158	—	—	—	—	—	—
23	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	—	243	234	223	210
	gemessen	—	—	—	—	—	—	—	245	235	225	213
24	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	240	230	225	213	205
	gemessen	—	—	—	—	—	—	240	230	225	210	205

Tab. 7. Vergleich extrapolierter und analytisch bestimmter Korrosionsstromdichten

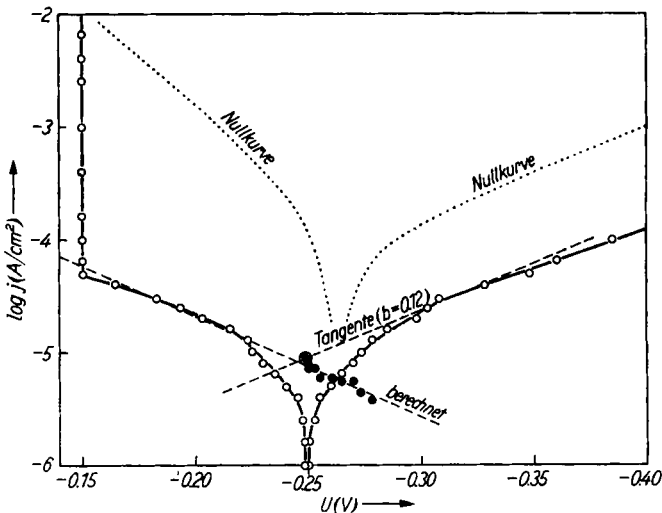
Nr.	Inhibitor	<i>n</i> HCl	$c_{In}$ $10^{-3}$ Mol/l	$j_{Korr}$ $10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> (extrapoliert)	$j_{Korr}$ $10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> (analytisch)
12	—	0.1	—	75 ± 10	60 ± 5
13	—	0.01	—	55 ± 10	55 ± 5
21	<i>N</i> -Äthyl- chinoliniumjodid	0.1	2.0	3.4 ± 1	7.5 ± 1
25	Acridin	0.1	2.0	43 ± 10	50 ± 5

Beim *N*-Äthyl-chinoliniumjodid findet man im Vers. Nr. 20 (Tabb. 5 und 6) allerdings keine befriedigende Übereinstimmung der anodischen Tafel-Geraden. Da jedoch in zwei anderen Beispielen für gleiche Inhibitor- und Säure-Konzentrationen die Werte

gut übereinstimmen (obwohl die Drähte verschieden vorbehandelt wurden) scheint die Abweichung nicht grundsätzlicher Natur zu sein. Abbild. 11 zeigt den Verlauf der Kurven für Vers. 21 (Tabb. 5 und 6).



Abbild. 8. Stromspannungskurven für das System Fe/0.5 n HCl +  $0.25 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Propargylalkohol

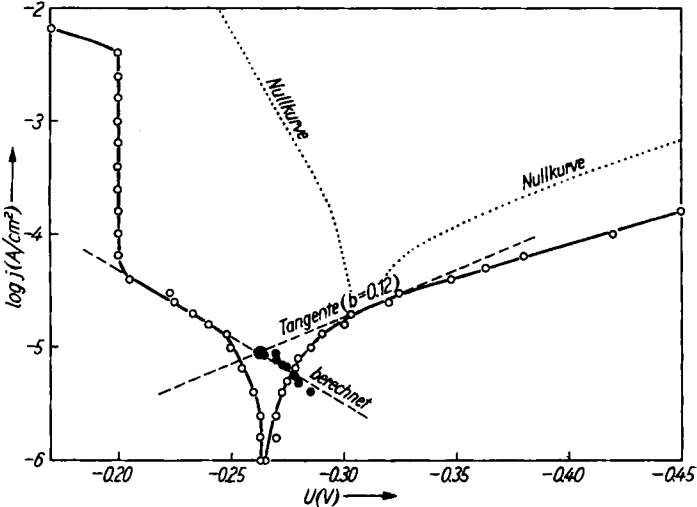


Abbild. 9. Stromspannungskurven für das System Fe/0.1 n HCl +  $0.25 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Propargylalkohol

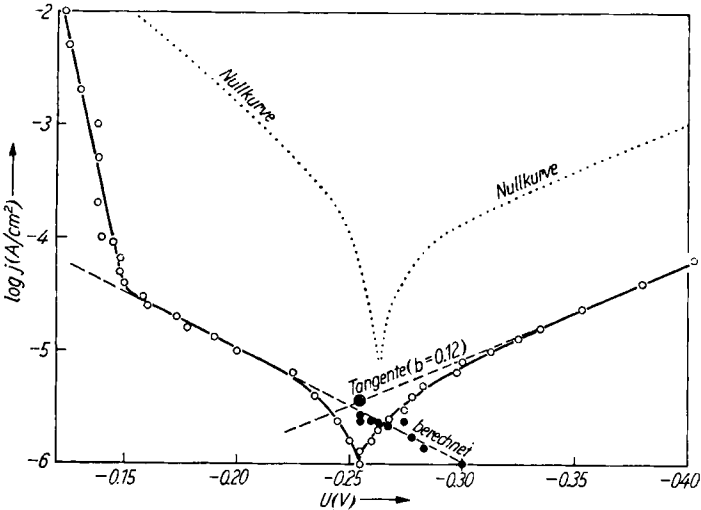
Bemerkenswert ist die unterschiedliche Wirkung der beiden Acridin-Konzentrationen. Bei der kleinen Konzentration von  $0.1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l läßt sich die kathodische Stromspannungskurve mehr oder weniger noch einer Geraden annähern. Die anodi-



schen Tafel-Geraden stimmen relativ gut überein. Der Inhibitor wirkt schwach kathodisch; seine anodische Wirkung ist zu vernachlässigen. Im Bereiche höherer kathodischer Stromdichten, entfernt von der Ruhe-Galvanispannung, erhöht er aber die Überspannung beträchtlich.



Abbild. 10. Stromspannungskurven für das System Fe/0.01 n HCl + 0.25 · 10<sup>-3</sup> Mol/l Propargylalkohol

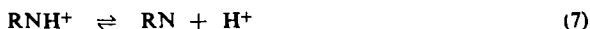


Abbild. 11. Stromspannungskurven für das System Fe/0.1 n HCl + 2 · 10<sup>-3</sup> Mol/l N-Äthyl-chinoliniumjodid

Mit 2 · 10<sup>-3</sup> Mol/l Acridin erhält man jedoch weder in den Ruhe-Galvanispannungen noch in den anodischen Tafel-Geraden Übereinstimmung (Abbild. 13). Offenbar fällt

dieses Beispiel aus der Reihe der übrigen heraus, weil Acridin erfahrungsgemäß<sup>9)</sup> zu sekundärer Inhibition, (bei der höheren Konzentration selbst im Bereiche der Ruhe-Galvanispannung) neigt.

Die sekundäre Inhibition beruht<sup>9)</sup> a) auf einem Übergang des Acridiniumions  $\text{RNH}^+$  ( $\text{R}$  = heterocyclischer Rest) in die freie Base  $\text{RN}$  gemäß:

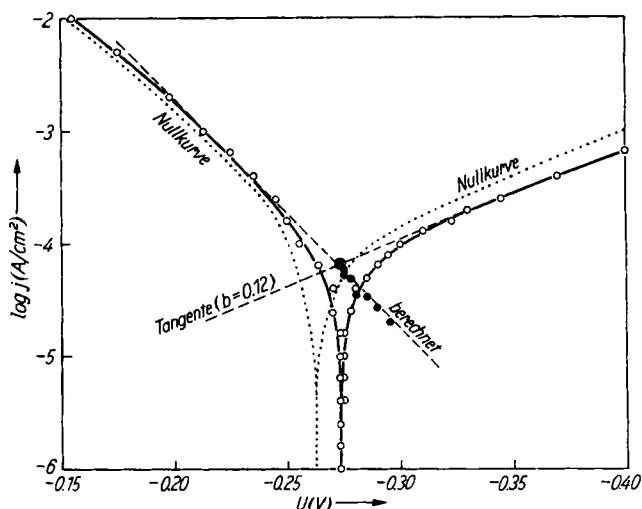


Außerdem kann sich aus  $\text{RNH}^+$  auch Wasserstoff elektrolytisch abscheiden (offenbar leichter als aus  $\text{H}_3\text{O}^+$ ):



$\text{RN}$  ist ein stärkerer Inhibitor als das Kation  $\text{RNH}^+$ , denn es besitzt ein einsames Elektronenpaar mehr als dieses. Da es nach (7) und (8) mit erhöhter kathodischer Stromdichte zunehmend entsteht (im Falle (7) infolge wachsender Verarmung an  $\text{H}^+$ ), wird sich auch die Kathodenoberfläche zunehmend mit  $\text{RN}$  bedecken (vgl. VOLK und FISCHER<sup>9)</sup>) und zwar bereits im Stromdichtebereich  $L'C'$  (Abbild. 7). Bei dieser Veränderlichkeit des Bedeckungsgrades nahe der Ruhe-Galvanispannung läßt sich die anodische Tafel-Gerade nicht mehr einwandfrei berechnen, denn die Lage der Tangente an die kathodische Stromspannungskurve, die als theoretische Tafel-Gerade zur Berechnung dienen sollte, wird ganz unbestimmt.

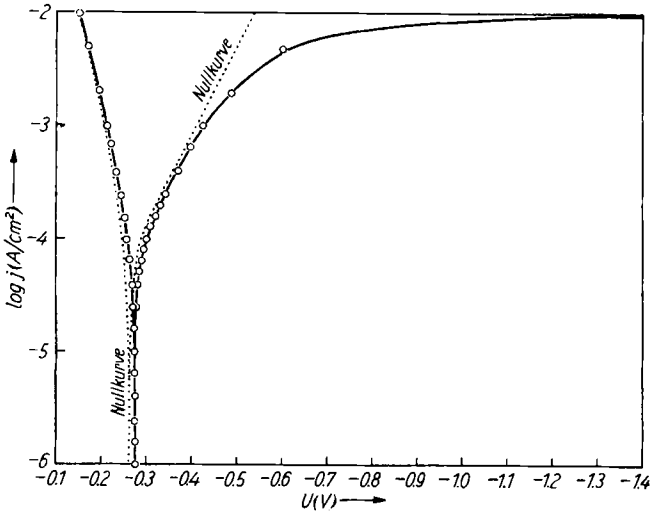
Diese Störung macht sich bei der sehr kleinen  $\text{RNH}^+$ -Konzentration von  $0.1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l augenscheinlich noch nicht bemerkbar, wohl aber bei der zwanzigfachen höheren Konzentration, mit der sich, gemäß Gleichgewicht (7), auch die  $\text{RN}$ -Konzentration vergrößert. Infolge der Schwerlöslichkeit des Acridins kann es dann neben der sekundären Sorptionsinhibition noch zu sekundärer Elektrolytfilminhibition kommen, die den Stofftransport — z.B. mit einer Kolloidbarriere — hindert.



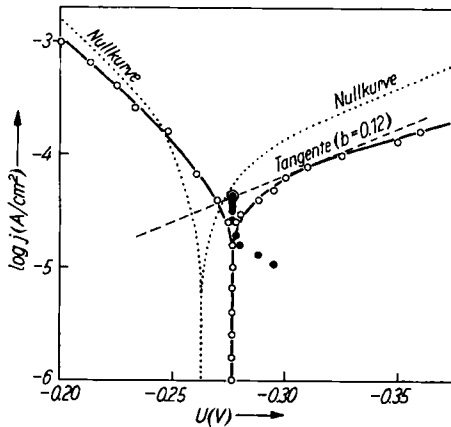
Abbild. 12. Stromspannungskurven für das System  $\text{Fe}/0.1 \text{ n HCl} + 0.1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Acridin

Acridin erweist sich zwar als ein relativ schwacher (kathodischer) Korrosionsinhibitor (vgl. Abbild. 12 und 13); die kathodische Abscheidung von Wasserstoff vermag er aber bei höheren Stromdichten beträchtlich zu inhibieren, und zwar infolge der erheblich anwachsenden

sekundären Inhibition, die schließlich bei hohen Stromdichten zu einem ausgeprägten Diffusionsgrenzstrom führt (vgl. Abbild. 12a und l. c.<sup>9)</sup>).



Abbild. 12a. Stromspannungskurven für das System Fe/0.1 n HCl + 0.1 · 10<sup>-3</sup> Mol/l Acridin (geänderter Maßstab)



Abbild. 13. Stromspannungskurven für das System Fe/0.1 n HCl + 2 · 10<sup>-3</sup> Mol/l Acridin

6. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit den in Abschnitt 5 aufgeführten Beispielen konnte die Gültigkeit der Überspannungstheorie bewiesen werden. Da es sich als zulässig erwies, die theoretische kathodische Tafel-Gerade der Volmer-Reaktion, gelegt durch den Knickpunkt L' (Abbild. 7), als Berechnungsgrundlage anzuwenden, dürfte die Volmer-Reaktion trotz Inhibition und scheinbar veränderter Charakteristik der Stromspannungskurve

geschwindigkeitsbestimmend geblieben sein. Eine Belegung der Kathodenoberfläche mit den genannten Inhibitoren verkleinert also nur die effektive Oberfläche und die Konstante  $a$  in der Tafel-Gleichung (1).

Im übrigen versuchten wir, die Gültigkeit der Überspannungstheorie mit obigem Verfahren auch an Beispielen aus der Literatur nachzuweisen. Dies gelang z. B. für Chinolin anhand von Daten aus der Untersuchung von MACHU und MORCOS<sup>13)</sup> (Eisen in  $H_2SO_4$ ). Allerdings ergab sich dort für Beispiele ohne Inhibitor und in Gegenwart von Gelatine, sowie einiger kommerzieller Inhibitoren nur (angenäherte) Parallelität zwischen den extrapolierten und den gemessenen anodischen Tafel-Geraden, woraus auf ungleichmäßige Vorbehandlung der Fe-Proben zu schließen wäre. Bei anderen Beispielen (mit Thioharnstoff, Hexamethylentetramin sowie einigen kommerziellen Inhibitoren) gingen zwar extrapolierte und berechnete Geraden durch die gemessene Ruhe-Galvanispannung, sie wichen aber im Neigungsfaktor voneinander ab. In diesem Fall liegt eine Verfälschung auch der anodischen Tafel-Geraden durch Fremdeinflüsse nahe (z. B. Komplexbildung mit  $Fe^{2+}$  oder anodische Deckschichtenbildung), die wir bei unseren Beispielen nicht beobachten konnten. Schließlich fanden sich (bei anderen kommerziellen Erzeugnissen) auch Beispiele, wo die Übereinstimmung völlig fehlte. Es ist ganz unsicher, über die Ursachen dieser Abweichungen auch nur Vermutungen zu äußern, zumal die Zusammensetzung der — offenbar kombinierten — Inhibitoren nicht angegeben ist. Unter anderem erscheint es auch durchaus möglich, daß die Zusätze Elektrolytfilm- und/oder Deckschichteninhibition ergeben, was für die Widerstandstheorie sprechen würde.

Immerhin dürften die in unseren Beispielen gemessenen anodischen Tafel-Geraden praktisch unverfälscht sein, denn man kann mit ihnen durch Rechnung und Extrapolation umgekehrt die theoretischen kathodischen Tafel-Geraden erhalten. Welche geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgänge anodisch den ermittelten Neigungsfaktoren zugrunde liegen, läßt sich noch nicht angeben. In jedem Fall sind die Neigungsfaktoren (Tab. 4) bei wirksamer Inhibition erheblich größer als diejenigen der Nullkurven. Möglicherweise handelt es sich bei den inhibierten Vorgängen um Mischtypen zwischen dem von K. F. BONHOEFFER und H. E. HEUSLER<sup>13)</sup> (s. S. 1479) angegebenen Typ und einem noch unbekanntem Mechanismus.

Übrigens gehen in unseren Beispielen sämtliche anodischen Tafel-Geraden in Gegenwart von Inhibitoren bei höheren Stromdichten in S-Kurven über (vgl. Abbild. 8—11). Möglicherweise handelt es sich auch hier um den bereits anderswo<sup>13)</sup> erörterten Vorgang einer Desorption des Inhibitors. Auf diese Frage wird an anderer Stelle eingegangen.

Wir danken dem BUNDESWIRTSCHAFTSMINISTERIUM (Forschungsprogramm Korrosion) und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für Unterstützung der Arbeit.

<sup>13)</sup> Z. physik. Chem. N. F. 8, 390 [1956]; H. KAESCHE, I. c.<sup>2)</sup>.