

Zur Theorie der Korrosionserscheinungen

(XIX. Mitteilung)

Die Gesetze des Rostens und der Korrosionspassivität des Eisens in neutralen, alkalischen und oxydierenden Lösungen

Von

W. J. MÜLLER

Korresp. Mitglied d. Akad. d. Wissensch. in Wien

Institut für Chem. Technologie anorgan. Stoffe der Techn. Hochschule Wien

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 3. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 25. 4. 1940)

Unsere Untersuchungen der letzten Jahre¹ haben mit großer Sicherheit ergeben, daß der primäre Vorgang beim Rosten elektrochemischer Natur ist, und zwar geht das Eisen als Anode von Lokalströmen, welche durch die kathodische Depolarisation von Sauerstoff entstehen, als Fe^{++} in Lösung, welches zu Ferrohydroxyd hydrolysiert. In zweiter rein chemischer Phase wird dieses $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$ oxydiert. Im nachstehenden befassen wir uns nur mit dem ersten Teil des Vorganges, da die Korrosion nur von der in Lösung gegangenen Eisenmenge abhängt. Für die Wirkung der Lokalströme bei Depolarisation oxydierender Substanzen gilt nach unseren Untersuchungen das Gesetz, (Gleichung 1), wo i_D die Größe des Lokalstroms, n die Wertigkeit

$$i_D = \frac{n F D O C_0}{\delta} \quad 1$$

des Oxydationsmittels, F die FARADAYSche Konstante, D der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs bzw. Oxydationsmittels, O die Oberfläche, an welcher der Sauerstoff depolarisiert, C_0 die Konzentration des Sauerstoffs oder des Oxydationsmittels in der Lösung und δ die Dicke der Diffusionsschicht an Eisen bedeutet. Das Potential eines solchen Metalls ist gegeben durch die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{m_0} + i_D w_p \quad 2$$

wo e' das gemessene Potential, ε_{m_0} das NERNSTsche Potential des Metalls, i_D die Größe des Diffusionsstroms pro cm^2 und w_p den Widerstand in den Poren, in welchen das Eisen in Lösung geht, bedeutet.

¹ W. J. MÜLLER, KORROS. u. METALLSCHUTZ, 16 (1940) 1.

Diese Gleichungen enthalten sämtliche bei der Korrosion des Eisens mitwirkenden Größen, es soll daher nachstehend versucht werden, zunächst den Einfluß einer Änderung dieser Größen auf das Korrosionsverhalten des Eisens theoretisch zu besprechen und dann die Resultate dieser theoretischen Besprechung auf Messungen anzuwenden, die in der Literatur vorliegen.

An der Luft ist das Eisen mit einer Oxydschicht von ca. 10^{-4} bis 10^{-5} cm Dicke bedeckt², welche auf 1 cm² ca. 10^{-3} cm² Porenfläche, in welcher das Eisen freiliegt, besitzt. Diese Oxydschicht wird in den meisten wäßrigen Lösungen durch Einwirkung der Lösung angegriffen. Diesem Angegriffenwerden entspricht nach optischen Versuchen von TRONSTADT³ ein Durchsichtigerwerden, das auf eine Aufquellung (MÜLLER und MACHU)⁴ oder auf eine direkte elektrochemische Reduktion der Oxydschicht (U. R. EVANS) zurückzuführen ist.

Diesem Angriff entspricht, wie durch Passivierungsversuche festgestellt wurde, eine Vergrößerung der freien Fläche des Eisens, welche bei Ausschluß von Sauerstoff bis zur vollständigen Entfernung, in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) bis zu einem Betrage von etwa 0.25 bis 0.5 cm²/cm² erfolgt. Dieser Abbau der Oxydschicht geht nach einem logarithmischen Zeitgesetz vor sich.

Bei diesem Abbau entsteht eine sehr lockere Schicht von Ferrohydroxyd, welche bei Passivierung mit stärkeren Strömen weggespült wird, welche aber bei den sehr schwachen Strömen, die bei der Korrosion in Betracht kommen, auf dem Eisen haften bleibt, so daß ein Inlösengehen des Eisens in den Poren der so verbleibenden, isolierenden Schicht eintritt.

Die Geschwindigkeit dieses Abbaues hängt von verschiedenen Faktoren ab, unter welchen besonders der Zustand der Eisenoberfläche (geschliffen oder poliert)⁵ sowie die Konzentration des Elektrolyten von Wichtigkeit sind.

In allen Fällen, wo der Abbau der Oxydschicht im angegebenen Maß stattfindet, geht der Rostvorgang so vor sich, daß das Eisen primär an freien Stellen als Fe⁺⁺ durch Lokalströme in Lösung geht, welche durch Depolarisation des an das

² U. R. EVANS, J. Amer. chem. Soc. 1927, 1020.

³ TRONSTADT, Z. phys. Chem. A 148 (1932) 361.

⁴ W. J. MÜLLER und W. MACHU, Z. phys. Chem. A 161 (1932) 417.

⁵ W. J. MÜLLER und W. MACHU, Z. phys. Chem. A 161 (1932) 411.

Eisen oder unveränderte Stellen der Oxydhaut herandiffundierenden Sauerstoffs bewirkt werden. Das in Lösung gegangene Eisenion bildet in Lösungen über p_H von etwa 5—6 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, welches sekundär, eventuell durch topochemische Reaktion durch gelösten Sauerstoff zum $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydiert wird. Die Rostmenge entspricht also immer der durch Lokalstrom in Lösung gegangenen Eisenmenge.

Sieht man von dem Anfangsstadium des Rostens ab und untersucht den stationären Rostvorgang, wie er sich nach Entfernung der Oxydhaut zu einem Gleichgewichtswert, also nach 2 bis 20 Stunden einstellt, so gilt für das Inlösengehen des Eisens das Gesetz des Diffusionsgrenzstroms, der der in der Sekunde verschwindenden Sauerstoffmenge m entspricht und nach den obigen Ausführungen durch die Gleichung

$$i_D = \frac{nFD\text{O}C_0}{\delta} \quad 1)$$

wiedergegeben wird. Hier bedeutet i_D die Größe des Diffusionsstroms in Ampère, n das Äquivalent des Sauerstoffs, ($\text{O}_2 = 4$), F die FARADAYSche Konstante, O die Oberfläche, D die Diffusionskonstante des Sauerstoffs in der Lösung, C_0 die Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche der Lösung oder bei gerührten Elektrolyten an der Grenze der Diffusionsschicht und δ die Dicke der Diffusionsschicht.

Selbstverständlich kann die Größe des Diffusionsstroms auch aus der in der Zeiteinheit in Lösung gehenden Menge Eisen mit dem Äquivalent 2 berechnet werden. In dieser Gleichung sind also 4 veränderliche Größen O , D , C_0 und δ vorhanden, aus deren Einfluß sich die Rostmenge theoretisch berechnen lassen sollte, und deren Einfluß im nachstehenden getrennt besprochen werden soll.

a) Einfluß der Diffusionskonstante D .

Für die Diffusionskonstante von Sauerstoff in Wasser liegen zwei Angaben vor. LANDOLT-BÖRNSTEIN I, Seite 248, gibt HÜFNER Sauerstoff gegen Stickstoff bei 21.7° zu 1.62 und im Ergänzungsband II/1, Seite 198 KARLSON bei 16° die Zahl 1.607 in cm^2 pro Tag an. Man kann also für 20° mit der Zahl etwa 1.7 rechnen, was für die Sekunde eine Zahl von ca. $2.0 \cdot 10^{-5}$ ergibt, die wir den späteren Berechnungen zugrundelegen.

Über den Einfluß der Konzentration von Salzlösungen auf

die Diffusionskonstante des Sauerstoffs sind direkte Zahlen in der Literatur nicht vorhanden. Für andere Salzlösungen, z. B. Kochsalzlösungen läßt sich aber zeigen, daß bei Änderungen der Konzentration die Diffusionskonstante des Salzes der Zähigkeit der Salzlösung umgekehrt proportional ist. Da die Zähigkeit sich bis zu hohen Konzentrationen im Maximum um etwa 10% ändert, kann man annehmen, daß auch die Diffusion des Sauerstoffs der Zähigkeit der Lösung umgekehrt proportional ist, und sich somit mit den höchst konzentrierten Salzlösungen um nicht mehr als 10—20% ändert, so daß man in erster Annäherung diese Änderung vernachlässigen kann.

Über die wichtige Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante des Sauerstoffs liegen direkte Beobachtungen nicht vor. Sie lassen sich aber mit recht großer Wahrscheinlichkeit aus Zahlen über die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante von Mannit in wäßrigen Lösungen ableiten.

Hierüber sind von SCHÄFFER Zahlen in LANDOLT-BÖRNSTEIN 2, Ergänzungsband Seite 190 angegeben, aus welchen hervorgeht, daß die Diffusionskonstante sich zwischen 20 und 70° von 0·5 auf 1·330 nahezu linear ändert. Diese Änderung ist der inneren Reibung des Wassers LANDOLT-BÖRNSTEIN 1, Seite 136 umgekehrt proportional. Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit die Diffusionskonstante des Sauerstoffs proportional der

Tabelle 1.

Temperatur	D für Mannit	Zähigkeit v. Wasser	$D \cdot Z \cdot 10^3$	D_{O_2}	Löslichkeit * von Sauerst. der Luft in Wasser $\cdot 10^3$	$D_{O_2} \cdot L \cdot 10^3$
20	0·500	0·0100	5·0	1·7	6·6	1·1
30	0·630	0·008	5·1	2·14	5·5	1·2
40	0·801	0·0065	5·2	2·72	4·8	1·3
50	0·980	0·0055	5·4	3·32	4·4	1·5
60	1·160	0·0047	5·4	3·94	4·1	1·6
70	1·330	0·0041	5·4	4·5	3·8	1·7
80	1·500	0·0036	5·4	5·1	3·7	1·9
90	1·670	0·0031	5·2	5·8	3·6	2·1

* in cm^3 pro Liter.

Diffusionskonstante des Mannits setzen, und erhält vorstehende Tabelle 1, aus welcher diese Zusammenhänge hervorgehen.

In dieser Tabelle steht in der ersten Spalte die Temperatur, in der zweiten Spalte der Diffusionskoeffizient des Mannits, in der dritten die Zähigkeit des Wassers, in der vierten das Produkt aus Diffusionskoeffizient mal Zähigkeit des Wassers, wodurch die umgekehrte Proportionalität klar bewiesen ist. In der nächsten Spalte die Diffusionskonstante des Sauerstoffs, berechnet aus den experimentellen Werten für 20° , in der nächsten Spalte die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser und in der letzten Spalte das Produkt aus Löslichkeit des Sauerstoffs mal der Diffusionskonstante des Sauerstoffs. Auf die Bedeutung der beiden letzten Spalten wird weiter unten eingegangen. Zusammenfassend läßt sich also hier sagen, daß für unsere Betrachtungen die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration von Salzlösungen vernachlässigt werden kann. daß aber die Temperaturabhängigkeit eine recht beträchtliche und auf alle Fälle in Rücksicht zu ziehen ist.

b) Einfluß der Konzentration des Sauerstoffs.

Die hier in Betracht kommende Konzentration ist die, welche sich an der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche einstellt.

Diese Konzentration ist proportional der Geschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff aus der Luft an die Flüssigkeitsoberfläche herandiffundiert. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Luft nach von OBERMAYER, LANDOLT-BÖRNSTEIN 1, Seite 251 mit $0.178 \text{ cm}^2/\text{sec}$. angegeben ist, ist sie also rund 10^4 mal größer als die Diffusionskonstante, mit welcher der Sauerstoff durch Diffusion von der Oberfläche ins Innere der Lösung diffundiert. Man kann also in erster Annäherung diese Konzentration der Löslichkeit des Sauerstoffs der Luft in Wasser gleichsetzen. Die Zahlen für die Löslichkeit sind bei verschiedenen Temperaturen in der vorangehenden Tabelle, Seite 111, eingetragen (Spalte 6), nach den Angaben von WINKLER, LANDOLT-BÖRNSTEIN 1, Seite 765 eingetragen, wobei auf den Partialdruck des Sauerstoffs in Luft reduziert ist.

Sehr beträchtlich ist der Einfluß der Konzentration der Salzlösungen auf die Löslichkeit des Sauerstoffes. Hier liegen Messungen von WINKLER, LANDOLT-BÖRNSTEIN 1, Seite 771 für

die Temperaturen zwischen 0 und 30° vor, die für 20° folgende Werte aufweisen.

M	0	1	2	3	4'431
$\alpha \cdot 10^3$	3'11	2'14	1'58	1'10	0'52

Schon HEYN und BAUER⁶ haben festgestellt, daß die abgerostete Eisenmenge in gleicher Zeit dieser Löslichkeit streng proportional ist.

c) Einfluß der Oberfläche O.

Es ist klar, daß eine Depolarisation des Sauerstoffs nur an solchen Stellen der Oberfläche eintreten kann, welche mit der Lösung in leitender Berührung stehen.

Als solche kommen also nur metallisch leitende Stellen der Oberfläche in Betracht. Solche metallisch leitende Stellen sind:

1. Stellen, wo das Eisen als Metall mit der Lösung in Berührung steht. Diese Tatsache wurde bisher in der Korrosionsforschung überhaupt nicht beachtet.

2. Stellen, wo auf dem Eisen die natürliche Oxydschicht erhalten geblieben ist. Nach den Versuchen mit MACHU beträgt der Widerstand der normalen Oxydschicht pro cm^2 ungefähr 10 Ohm, was bei der großen Widerstandsunabhängigkeit des Reststroms keine Bedeutung hat.

3. kommen als depolarisierende Oberflächen alle metallischen Oberflächen in Betracht, welche mit dem Eisen in leitender Verbindung stehen, und deren Auflösungspotential in der betreffenden Lösung edler liegt, als das Auflösungspotential des Eisens.

Es wirkt also bei den auf Seite 22 ff. ihrer Arbeit geschilderten Versuchen von HEYN und BAUER⁶ über den Einfluß der Berührung von Eisen mit Kupfer und Nickel diese einfach als eine Vermehrung der Flächen, an welchen der Sauerstoff depolarisieren kann.

Ist eine Stelle mit Ferrohydroxyd oder den daraus entstehenden Rost so bedeckt, daß die Flüssigkeit nicht damit in Berührung kommt, so ist sie der Einwirkung des Sauerstoffs entzogen, d. h. also, daß ein vollständig mit Rost bedecktes Eisen dem Sauerstoff eine kleinere Depolarisationsfläche darbietet, als eine zum großen Teil noch mit der natürlichen Oxyd-

⁶ HEYN und BAUER, Materialpr. 1908, 26, 31—200; 1910, 28, 62—302.

haut bedeckte Eisenoberfläche. Diese Tatsache erklärt die eigenartige Wirkung, daß besonders in alkalischen Lösungen der Angriff kurz vor Erreichung der Schwellenkonzentration nach HEYN und BAUER⁶ stark ansteigt. In den Versuchsbeschreibungen von HEYN und BAUER ist in diesen Fällen überall vermerkt, daß der Angriff nur ein teilweiser ist. In diesem Fall wirkt eben die erhalten gebliebene Oxydschicht als freie Fläche für die Depolarisation des Sauerstoffs. Je größer diese Fläche ist, desto größer wird der Lokalstrom und kann soweit ansteigen, daß in den Poren der Oxydschicht die Stromdichte auf einen Wert ansteigt, der Bedeckungspassivierung bewirkt, was dann Rückgang bzw. Verhinderung der Korrosion zur Folge hat.

d) Der Einfluß der Schichtdicke δ .

Die Schichtdicke kann definiert werden als der Abstand der rostenden Eisenoberfläche bis zu einer Stelle der Lösung, wo die Konzentration des Sauerstoffs konstant ist, unter der Voraussetzung, daß in dieser Schicht keinerlei Konvektion, z. B. durch wechselnde Temperatur usw. stattfindet. Bei den wenigsten Korrosionsfällen ist diese Schichtdicke δ exakt zu bestimmen. Am einfachsten liegen hier die Verhältnisse, wenn man den Fall der Strömung einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit durch ein Rohr betrachtet. In diesem Falle besteht an der Wand eine ruhende Flüssigkeitsschicht, deren Dicke einmal von der mechanischen Eigenschaft der Wand (glatt, rau usw.) und sehr wesentlich von der Geschwindigkeit der Strömung abhängt. Ihre Dicke sinkt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit und erreicht bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten einen Wert in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} cm.

Wird eine Eisenplatte in einem gerührten Elektrolyten aufgestellt, so hängt die Dicke der Diffusionsschicht ebenfalls von der Stärke der Rührung ab, wie die bekannten Reststromversuche von NERNST und MERRIAM⁸ beweisen. In einem absolut ruhenden Elektrolyten ist die Schichtdicke δ gegeben durch den Abstand, der Eisenplatte von der an der Luft befindlichen Flüssigkeitsoberfläche.

Dies gilt theoretisch streng nur dann, wenn die Eisenoberfläche parallel zur Flüssigkeitsoberfläche steht. Steht die Eisen-

⁸ W. NERNST und E. G. MERRIAM, Z. phys. Chem. 53 (1905) 239.

platte senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche, so wird δ für die obere Kante natürlich kleiner sein, wie die für die untere Kante. Eine strenge Berechnung von δ ist in diesem Fall nicht möglich. Außerdem ist es in praktischen Fällen kaum möglich, die Flüssigkeit vollständig unbewegt zu halten, da schon sehr kleine Temperaturschwankungen imstande sind, eine Konvektion hervorzurufen, welche die Schichtdicke δ natürlich kleiner erscheinen läßt.

Der Einfluß der Schichtdicke erklärt also die von HEYN und BAUER⁶, FRIEND und anderen festgestellten Einflüsse von Eintauchtiefe bei ruhenden Elektrolyten von der korrosionsverstärkenden Wirkung des Rührens qualitativ vollständig.

Im nachstehenden soll kurz versucht werden, welche quantitativen Schlüsse sich aus diesen Feststellungen ziehen lassen.

Als Zahlenbeispiel benutzen wir die 22 Tage Korrosionsversuche von HEYN und BAUER⁶, welche auf Seite 99 eingehend wiedergegeben sind. Wir berechnen zunächst die Stromdichte, die sich nach der Theorie für eine Oberfläche von einem cm^2 und einer Schichtdecke ebenfalls von einem Zentimeter theoretisch berechnen läßt. Zu diesem Zweck setzen wir in die Gleichung $N=4$, $F=96450$ für D den Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs auf Sekunden berechnet, $D = \frac{1.7}{24 \cdot 3600} = 2 \cdot 10^{-5}$ ein.

Die Konzentration des Sauerstoffs beträgt bei dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft bei 20° $1.38 cm^3$ pro Liter. Hieraus berechnet sich die Konzentration in Mol pro Liter zu

$$\frac{1.38}{22400} = 6.1 \cdot 10^{-5}$$

Mol pro Liter.

Hieraus ergibt sich $i_0 = \frac{4 \cdot 96450 \cdot 1.7 \cdot 6.1 \cdot 10^{-5} \cdot 0}{24 \cdot 3600} = 4.7 \cdot 10^{-4}$ A.

Zum Vergleich benutzen wir die Versuche von HEYN und BAUER in vollständig eingetauchtem Zustand. Die Eisenplatten von einer Gesamtoberfläche von $2775 cm^2$ hingen vollständig untergetaucht in den benutzten, ruhenden Flüssigkeiten. Die mittlere Abnahme beträgt im dest. Wasser $0.065 g$ in 22 Tagen.

Aus dieser Abnahme berechnet sich die Lokalstromstärke nach der Gleichung $i_0 \text{ eff.} = \frac{0.065 \cdot 2 \cdot 96450}{56 \cdot 22 \cdot 24 \cdot 3600} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ A.

Die Zahl fällt vollständig in die Größenordnung der oben

berechneten Normalzahl für $0=1$ und $\delta=1$. Es ist also für diese Versuche $\frac{0}{\delta} = \frac{1'17 \cdot 10^{-4}}{4'2 \cdot 10^{-4}} = 0'25$.

Diese Zahl beweist einwandfrei, was schon weiter oben ausgeführt wurde, daß nur ein Teil der Eisenoberfläche für die Depolarisation des Sauerstoffs in Betracht kommt. Die Vergrößerung der Korrosion bei Rühren der Lösung, z. B. beim Durchblasen von Luft, entspricht nach dem Ausgeführten einer Verringerung der Diffusionsschicht. So steigt nach Versuchen von HEYN und BAUER⁶ (Seite 4) beim Durchblasen von Luft die Korrosion auf ungefähr das Doppelte gegenüber der in Wasser ruhenden Eisenoberfläche. (Von 0'0669 auf 0'123.)

Bei stärkerer Erhöhung der Geschwindigkeit tritt, wie später auch FRIEND⁹ nachgewiesen hat, eine Verringerung des Korrosionsangriffs ein, welcher bei großen Geschwindigkeiten bis zu vollständiger Korrosionspassivität führen kann. HEYN und BAUER⁶ haben bei der Beschreibung ihrer Versuche selbst betont, daß eine gleichmäßige Bespülung der Versuchsfläche bei keiner ihrer Anordnungen gewährleistet ist, so daß die Ergebnisse nur qualitativ zu bewerten sind. Den außerordentlich großen Einfluß der Schichtdicke auf die theoretische Lokalstromstärke zeigt am besten die Berechnung der Lokalstromdichte der verschiedenen δ , die in folgender Tabelle berechnet ist. In der ersten Zeile stehen die verschiedenen δ , in der zweiten die theoretischen Stromdichten, die für diese Schichtdicke nach der Gleichung

$i_D = \frac{4FDC_0}{\delta}$ berechnet sind.

δ in cm	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100
i_D	$4'7 \cdot 10^{-1}$	$4'7 \cdot 10^{-2}$	$4'7 \cdot 10^{-3}$	$4'7 \cdot 10^{-4}$	$4'7 \cdot 10^{-5}$	$4'7 \cdot 10^{-6}$

Diese Zahlen gelten natürlich nur für den stationären Zustand, der sich nach längerer Zeit einstellt. Jedenfalls zeigen diese Zahlen, daß die theoretische Stromdichte mit sinkender Schichtdicke stark anwächst. Die dadurch bewirkte effektive Stromdichte in den Poren ist natürlich entsprechend der Porenfläche tausendmal größer. Da eine effektive Stromdichte in der Größenordnung 0'1 bis 1 Ampère schon Deckschichtenpassivierung

⁹ I. FRIEND, J. chem. Soc. London 119 (1921) 933.

in den Poren bewirkt, erklärt sich hierdurch die Umkehr des Angriffs und Passivierung bei sehr hohen Geschwindigkeiten in einfacher Weise.

Ein besonderes interessantes Beispiel für die Anwendung der Theorie stellt die Temperaturabhängigkeit der Korrosion dar, welche wir an dem Beispiel der Versuche von HEYN und BAUER⁶ (S. 104) untersuchen. Von 20 bis 60° C steigt der Korrosionsbetrag in 22 Tagen in konstant heiß gehaltenem Wasser von 0'07 auf 0'24, also um das ungefähr dreieinhalbfache an. Die Steigerung beträgt pro Grad 0'0042, der Temperaturkoeffizient mit 10° Temperaturdifferenz berechnet sich auf 1'7. Dies ergibt pro Grad eine Änderung um 0'0042 in Prozenten in der Nähe der Zimmertemperatur also 6%. Die Schwankungen bei den Versuchen von HEYN und BAUER⁶, bei welchen die Zimmertemperatur zwischen 16 und 20° schwankte, sind aus diesem Temperaturkoeffizienten ohne weiteres zu erklären. Nach der Gleichung für den Lokalstrom $i_D = \frac{4 F D C_0}{\delta}$ sind unmittelbar temperaturabhängig die Größen D und C₀, und zwar müßte die Temperaturabhängigkeit proportional sein dem Produkt aus dem gegenläufig mit der Temperatur gehenden Größen D und C₀. In der Tabelle 1 ist daher in der letzten Spalte das Produkt D · L für die verschiedenen Temperaturen ausgerechnet, welches ebenfalls beinahe linear zu der Temperatur geht. Der VAN T'HOFFsche Temperaturkoeffizient berechnet sich hier auf 1'12, also wesentlich kleiner, als der Temperaturkoeffizient der Korrosionsgeschwindigkeit.

Diese Diskrepanz erklärt sich einmal daraus, daß mit steigender Temperatur die Konvektion in einem beheizten Gefäß stark ansteigt. Diese Vermehrung der Konvektion bewirkt nach dem oben ausgeführten eine Verkleinerung der Schichtdicke δ und somit eine Steigerung des Lokalstroms. Dieser würde also theoretisch bei 80° 0'7 und bei 100° 2'0 betragen. Die Oberfläche der benutzten Plättchen war ca. 27'75 cm². In der folgenden Tabelle 2 sind die effektiven Stromdichten, die sich ergeben würden und die proportional der auf S. 89 aus dem Angriff von 0'065 g Fe in 22 Tagen 1'17 · 10⁻⁴ A für 27'25 cm², also

$$\frac{1'17 \cdot 10^{-4}}{27'75} = 4'210^{-5} \text{ A cm}^2$$

berechnet sind. Die dritte Spalte enthält die direkt bestimmten Werte.

Tabelle 2.

t	V	i_D bar.	i_D effek.	i_D beob.
60	0·24	$1·6 \cdot 10^{-5}$	$1·6 \cdot 10^{-2}$	$1·6 \cdot 10^{-5}$
70	0·41	$2·6 \cdot 10^{-5}$	$2·6 \cdot 10^{-2}$	$1·4 \cdot 10^{-5}$
80	0·70	$4·5 \cdot 10^{-5}$	$4·5 \cdot 10^{-2}$	$1·4 \cdot 10^{-5}$
90	1·2	$7·8 \cdot 10^{-5}$	$7·8 \cdot 10^{-2}$	$1·1 \cdot 10^{-5}$
100	2·0	$1·3 \cdot 10^{-4}$	$1·3 \cdot 10^{-1}$	$3·5 \cdot 10^{-6}$

Der effektiv beobachtete Rostangriff bleibt also hinter dem theoretisch zu erwartenden wesentlich zurück. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus den Beobachtungen, welche HEYN und BAUER⁶ in ihrer Tabelle wiedergeben. Mit steigender Temperatur ist der Rostangriff nicht gleichmäßig, sondern es bilden sich in 60° steigend schwarze Flächen, auch ist das Eisen dunkel angelaufen. Bei 80° ist der Angriff am Rande stärker und bei 100° sind die Anfressungen deutlich lokal. Der letztere Angriff ist auch bei 90° deutlich vorhanden. Die Dunkelfärbung der Plättchen weist auf eine Konservierung und Verstärkung der eigentlichen Oxydschicht, welche nach den oben ausgeführten eine Vergrößerung der für die Korrosion in Betracht kommenden depolarisierend wirkenden Oberfläche bedingt. Eine solche wirkt neben der oben schon angeführten Erhöhung der Konvektion auf den Lokalstrom vergrößernd. Durch das Wachstum dieser Oxydschicht werden aber die Poren der Oxydschicht, wie meine Versuche mit MACHU mit einem schwach angelassenen Eisen beweisen, wesentlich kleiner und es kann in einer großen Reihe von Poren zu Bedeckungspassivierung durch abgeschiedenes Eisenhydroxyd kommen. Wie weiter oben auseinandergesetzt, ist für die Passivierungszeit die effektive Stromdichte maßgebend, deren Wirkung sehr stark vor der Löslichkeit des sich abscheidenden Salzes abhängt. Nach Analogie mit dem Verhalten des Bleis ergibt sich für eine effektive Stromdichte in der Größenordnung von 0·02 Ampère eine Passivierungszeit in der Größenordnung von 20 Sekunden, sodaß es sehr wahrscheinlich ist, daß die Verminderung der Korrosion durch teilweise Passivierung der Eisenoberfläche erfolgt.

In ähnlicher Weise erklären sich die von HEYN und BAUER⁶ beobachteten Erscheinungen des kritischen Werts und Schwellenwerte bei seinen Rostversuchen. Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Korrosionsgeschwindigkeit für neutrale Salze, welche hier graphisch als Fig. 1 wiedergegeben ist, hat sich ergeben, daß

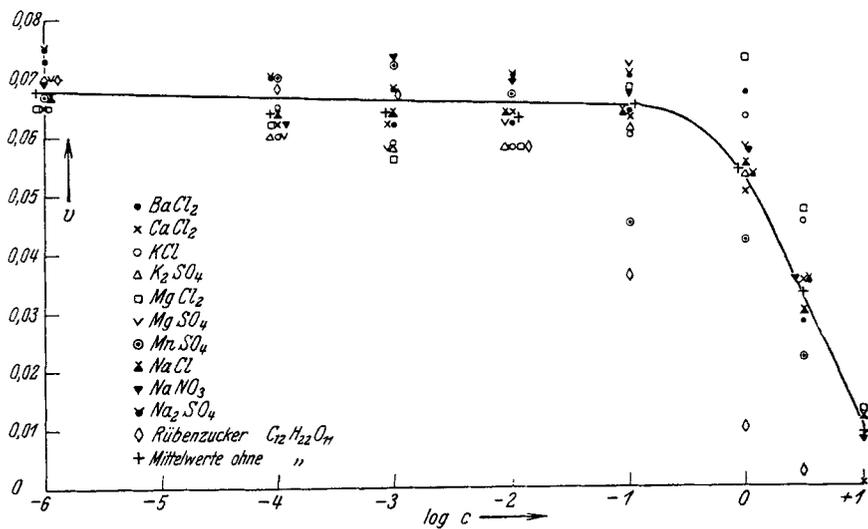


Fig. 1.

man bei diesen von einem kritischen Wert, d. h. nach HEYN und BAUER von einem Ansteigen der Korrosionsgeschwindigkeit kurz vor der Konzentration, bei welcher die Korrosionsgeschwindigkeit absinkt, nicht sprechen kann, die kleinen beobachteten Schwankungen fallen in die Fehlergrenzen der Versuche. Deutlich ausgeprägt ist aber der Schwellenwert in alkalischen Lösungen und vor allem in oxydierenden Lösungen, welche bei einer etwas höheren Konzentration einen Schwellenwert (Korrosionsgeschwindigkeit praktisch 0) zeigen und bei den Lösungen von Ammonsalzen, bei welchen jedoch ein Absinken der Korrosionsgeschwindigkeit auf einen Schwellenwert nicht stattfindet. Die Erklärung ist also für die drei Gruppen eine verschiedene.

Bei den alkalischen Lösungen verhält sich die Sache so, daß nach den angeführten Versuchen von WHITMANN und Mitarbeitern¹⁰ die Löslichkeit des Ferrohydroxyds oberhalb eines p_H von 9 außerordentlich stark absinkt, und bei einem $p_H=11$

¹⁰ W. G. WHITMAN, R. P. RUSSEL und G. B. H. DAVIS, J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 70.

einen außerordentlich kleinen Wert von $1.7 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Eine Lösung von $p_H = 10^{-11}$ entspricht einer Natriumhydroxydkonzentration rund 10^{-3} , bei einem p_H von 10^{-12} einer Konzentration des Natriumhydroxyds von 10^{-2} . Der starke Abfall der Rostgeschwindigkeit findet nach den Versuchen von HEYN und BAUER (S. 87), zwischen der Konzentration 10^{-3} und 10^{-2} statt. In ihrer Originaltabelle Seite 87 l. c. geben HEYN und BAUER an:

Bis zur Konzentration $2.5 \cdot 10^{-4}$ ist das Eisen gleichmäßig verrostet, bei der Konzentration $2.5 \cdot 10^{-2}$ ist das Eisenplättchen in der Mitte stärker angerostet als am Rande, bei der Konzentration $2.5 \cdot 10^{-3}$ ist das Eisen blank, aber am Rande angegriffen, bei der Konzentration $2.5 \cdot 10^{-3}$ zeigt sich das deutliche Maximum der Rostgeschwindigkeit mit 0.0716 gegen den Normalwert von 0.065. W. J. MÜLLER und MACHU¹¹ haben gezeigt, daß in n Natronlauge in den Poren der Deckschicht des Eisens Selbstpassivierung eintritt, was durch die Messung der Passivierungszeit sofort nach dem Eintauchen und nach kurzen Verweilen in der Lösung nachgewiesen wurde. Diese Passivierung kommt dadurch zustande, daß der durch die Sauerstoffdepolarisation hervorgerufene Lokalstrom eine so hohe Stromdichte in den Poren der Eisenoberfläche hervorruft, daß die Bedeckung in den Poren außerordentlich rasch vor sich geht. Es ist dies verständlich, da nach den zitierten Versuchen von WHITMANN¹⁰ die Löslichkeit des Ferrohydroxyds außerordentlich klein geworden ist und infolgedessen die Konstante C des i_0 , t_p Gesetzes sehr klein wird.

Bis zu der Konzentration von ca. 10^{-3} genügt die anfängliche Lokalstromdichte nicht, um Passivierung hervorzurufen. Bei der Konzentration von $10^{-2.5}$ tritt offenbar in den am Rand gelegenen Poren schon Passivierung ein. Dadurch wird die normale Oxydschicht am Rande der Umwandlung in Ferrohydroxyd entzogen, es ist also für die Depolarisation des Sauerstoffs in Betracht kommende Fläche größer, was nach dem bei der Besprechung des Temperatureinflusses auf die Korrosion in Wasser (S. 91) besprochenen eine Verstärkung des Lokalstroms, d. h. eine Vergrößerung der Rostgeschwindigkeit zur Folge hat.

Steigt die Konzentration der Natronlauge um eine 10er Potenz auf $2.5 \cdot 10^{-2}$, so tritt die Passivierung wegen der Löslichkeitsverminderung des Ferrohydroxyds schon in den meisten Poren auf und es wird nur ein kleiner Teil angegriffen, bei noch

¹¹ W. J. MÜLLER und W. MACHU, Korros. u. Metallschutz 11 (1935) 25.

höheren Konzentrationen bleibt das Eisen blank, das heißt, die Bedeckungspassivierung in den Poren durch den Lokalstrom tritt so schnell auf, daß eine Vergrößerung der Poren nicht mehr möglich ist, und das Eisen „korrosionspassiv“ sich verhält. In ganz ähnlicher Weise verhält sich das Natriumcarbonat, jedoch sind hier die Erscheinungen um ca. 1 Zehnerpotenz nach höheren Konzentrationen verschoben, weil hier die OH-Konzentration, da sie durch Hydrolyse entsteht, in gleich konzentrierten Lösungen kleiner ist, als in gleichkonzentrierten Natriumhydroxydlösungen.

Auch die anderen Lösungen, welche OH⁻ionen enthalten, zeigen ein ähnliches Verhalten. Von HEYN und BAUER wurden untersucht Calciumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Borax, Dinatriumphosphat und Natriumbicarbonat.

Nach dem Auseinandergesetzten ist das Verhalten beim Zusatz von oxydierenden Substanzen leicht verständlich. In diesem Fall wirkt außer dem Sauerstoff noch das zugesetzte Oxydationsmittel kathodisch depolarisierend.

Bei den ganz kleinen Konzentrationen bis ca. 10^{-4} tritt eine Wirkung noch nicht ein. Dagegen tritt bei Chromsäure die Wirkung schon bei der Konzentration 10^{-3} so stark auf, daß das Eisen praktisch vollständig passiv bleibt.

Um uns ein Bild der Verhältnisse zu machen, berechnen wir die Stromdichte bei Depolarisation durch Chromsäure für den Normalfall 1 cm^2 und $\delta=1$. Nach der allgemeinen Formel ist dieser gleich

$$i_D = nFD C_{\text{CrO}_3}$$

Die Konzentrationen von CrO_3 sind bei HEYN und BAUER in Äquivalenten angegeben.

1 Äquivalent CrO_3 entspricht dem Oxydationswert von 0,75 O. Für die Diffusionskonstante der Chromsäure liegen in der Literatur keine Angaben vor. Ein Fehler in der Größenordnung wird sicher nicht eintreten, wenn man sie in der Größenordnung der verschiedenen Salze in verdünnter wäßriger Lösung mit $1 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ oder $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Sekunde}$ schätzt. Für eine Normallösung berechnet sich die Stromstärke i_D zu 1,6 Ampère.

In der folgenden Zahlenreihe sind in der ersten Reihe die Konzentrationen in Logarithmen der Zehnerpotenzen angegeben, darunter das berechnete i_D . Für die Konzentration 0, die mit HEYN und BAUER 10^{-6} angesetzt sind, steht der für Sauerstoff der Luft berechnete Diffusionsstrom. Die dritte Reihe enthält die

mit der freien Porenfläche 10^{-3} berechneten effektiven Stromdichten.

C	-6	-5	-4	-3	-2
i_D	$4'6 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-5}$	$1'6 \cdot 10^{-4}$	$1'6 \cdot 10^{-3}$	$1'6 \cdot 10^{-2}$
$\frac{i_D}{10^{-3}}$	$4'6 \cdot 10^{-1}$	$1'6 \cdot 10^{-2}$	$1'6 \cdot 10^{-1}$	1'6	16

Beim Beginn der Korrosion wirken natürlich Sauerstoffdepolarisation und Chromsäuredepolarisation zusammen. Bei der Konzentration 10^{-3} ist also die Lokalstromdichte schon so hoch, daß in den Poren sofort Bedeckungspassivierung eintritt, das heißt, daß kein Angriff stattfindet. Bei der Konzentration 10^{-5} , ist die Stromdichte noch zu klein, um Passivierung herbeizuführen, bei der Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ beobachteten HEYN und

Tabelle 3.

Elektrolyt	0	-5	-4	-3	-2	-1	Anmerkung
Kaliumchromat . .	0'072	0'068	0'064	0	—	—	
Kaliumdichromat .	0'068	0'067	0'056	0	—	—	
Chromsäure . . .	0'068	0'066	0'02	0	—	—	0 bei 3'8
Kaliumjodat . . .	0'065	0'066	0'070	0'012	0	—	
Kaliumpermanganat	0'068	0'063	0'06	0'072	0	—	
Kaliumbromat . .	0'065	0'066	0'067	0'075	0	—	
Kaliumchlorat . .	0'063	0'062	0'061	0'069	0'03	0'02	Kein Angriff bei 0'02

BAUER einen geringen Angriff und einzelne Rostflecken. Wurde die Eisenoberfläche durch Einhängen von 4 Plättchen statt einem vergrößert, trat durch den natürlicheren größeren Verbrauch an Chromsäure ein Rückgang der Konzentration und damit örtliches Rosten ein. In der Lösung von der Konzentration 10^{-3} war das Vergrößern der Oberfläche ohne Einfluß auf das Verhalten, da hier der Verbrauch die Konzentration nicht wesentlich änderte. Ganz ähnlich wie die Chromsäure wirkt Dichromat, bei den anderen untersuchten Oxydationsmitteln (Tabelle 3) ist die wirksame Konzentration nach höheren Werten verschoben, was offenbar mit der Geschwindigkeit der eigentlichen kathodischen Depolarisationsreaktion zusammenhängt.

Ganz ähnlich untereinander verhalten sich Kaliumferrizyanid und Kaliumferrozyanid, obwohl das Kaliumferrizyanid ein Oxydationsmittel ist.

Hier scheint hauptsächlich die Schwerlöslichkeit der sich bildenden Zyanide der Grund dafür zu sein, daß die Schwellenkonzentration bei beiden in der Größenordnung von 10^{-3} liegt. Eine kritische Konzentration ist bei diesen beiden nur schwach ausgeprägt.

Das starke Ansteigen der Korrosion bei höheren konzentrierten Ammonsalzen besonders Ammonnitrat ist darauf zurückzuführen, daß die Ammonsalze auf die umgewandelte Deckschicht lösend wirken, wodurch die freie Oberfläche für die Depolarisation des Sauerstoffs vergrößert wird, beim Ammonnitrat geht aus den Angaben von HEYN und BAUER hervor, daß es sich um einen direkten Angriff des Ammonnitrats handelt. Bis zu Konzentrationen in der Größenordnung 10^{-4} verhalten sich die Lösungen normal, bei höheren Konzentrationen geht das Eisen direkt in Lösung, wobei die Lösungen dunkel gefärbt sind, und Eisen in der Lösung als Ferrieisen vorhanden ist. Die Dunkelfärbung derartiger Lösungen zeigt, daß der Vorgang mit einer Entwicklung von Stickoxyd verbunden ist. Den Mechanismus kann man sich so vorstellen, daß das Nitration zunächst zu dem stark depolarisierenden NO_2 -ion reduziert wird, welches dann unter Entwicklung von Stickoxyd kathodisch depolarisierend wirkt.

Das starke Ansteigen der Korrosion in konzentrierten Ferrosulfatlösungen, welche nach HEYN und BAUER mit Wasserstoffentwicklung verbunden ist, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß durch Hydrolyse des Eisensulfats ein niedrigeres pH eingestellt wird und somit schon Korrosion unter Wasserstoffentwicklung eintritt.

Die Theorie des Potentialverhaltens des rostenden Eisens.

Das Potentialverhalten des Eisens zeigt in Lösungen verschiedener Konzentration die allergrößten Schwankungen, welche bis jetzt eine theoretische Deutung praktisch unmöglich gemacht haben.

Praktisch hat sich ergeben, daß die Potentiale des Eisens beim Eintauchen in die neutrale Lösung (destilliertes Wasser oder neutrale Salzlösungen) relativ edel sind und sich anfangs

sehr schnell, nachher langsamer, wahrscheinlich nach einem logarithmischen Zeitgesetz nach unedleren Werten ändern und nach 15 bis 24 Stunden praktisch konstant werden. Wirkt die Lösung nicht korrodierend, so stellen sich relativ sehr edle Potentiale ein, welche im Extremfall bis zum Eigenpotential des Oxydationsmittels ansteigen.

HEYN und BAUER⁸ haben empirisch gefunden, daß bis zu einem Potential $\varepsilon_h = +0.1$ die Korrosion praktisch aufhört und daß rostende Elektroden ein Potential $\varepsilon_h =$ ungefähr -0.3 bis -0.4 zeigen. Es soll hier auf die anfängliche zeitliche Änderung der Potentiale, welche qualitativ durch das die von uns festgestellte Umwandlung der Oxydschicht (nach EVANS Niederbruch der Oxydschicht) veranlaßt wird, nicht eingegangen werden. Wir betrachten in erster Linie die annähernd konstanten Potentiale, die sich nach etwa 24 Stunden Verweilen in der Lösung einstellen. Hierfür ist auch der praktische Grund maßgebend, daß genaue Angaben über die Lokalstromdichten, welche zu den schnell gemessenen Potentialen gehören, nicht vorliegen, während man bei langdauernden Versuchen die aus der Gesamtkorrosionszeit errechnete Stromdichte mit dem gemessenen Potential in Beziehung setzen kann, ohne damit einen Fehler, der die Größenordnung beeinflußt, zu begehen. Wir beschränken uns außerdem auf neutrale Lösungen, weil hier die Gewißheit besteht, daß die Korrosion lediglich durch die Wirkung des Sauerstoffs und nicht durch eine p_H Wirkung hervorgebracht wird.

Nach der von mir entwickelten Theorie der Metallpotentiale in oxydierenden Lösungen¹² gilt für das an einer solchen Elektrode gemessene Potential die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i_D \cdot w_p$$

in welcher e' das gemessene Potential, ε_{F_0} das Metallpotential nach der NERNSTschen Gleichung

$$\varepsilon_{F_0} = \varepsilon_0 + 0.029 \log C_{F_0}$$

i_D die Lokalstromdichte pro cm^2 und w_p den Widerstand in den Poren der Deckschicht, in welcher das Metall in Lösung geht, bedeutet. Wäre $w_p = 0$, d. h. wäre keine Deckschicht vorhanden, müßte das gemessene Potential gleich dem reversiblen NERNSTschen Potential des Metalls sein, in allen anderen Fällen

¹² W. J. MÜLLER. *Mh. Chem.* 61 (1936) 132.

muß eine Verschiebung des Potentials nach edleren Werten eintreten, deren Verhältnis zur gemessenen Stromdichte die Größe von w_p , entsprechend Gleichung 2 ergibt.

Wir untersuchen nach dieser Theorie zunächst den Einfluß der Konzentration der Salzlösung, in welcher das Eisen rostet, auf das Potential, und zwar machen wir hierzu von der Tatsache Gebrauch, daß sowohl die gemessenen Korrosionsgeschwindigkeitswerte, wie auch die Potentialwerte für destilliertes Wasser, neutrale Chloride und neutrale Sulfate zwar stark streuen, daß aber die Mittelwerte aus allen von HEYN und BAUER ermittelten Zahlen entsprechend Figur 2—3 auf stetig verlaufenden Kurven liegen.

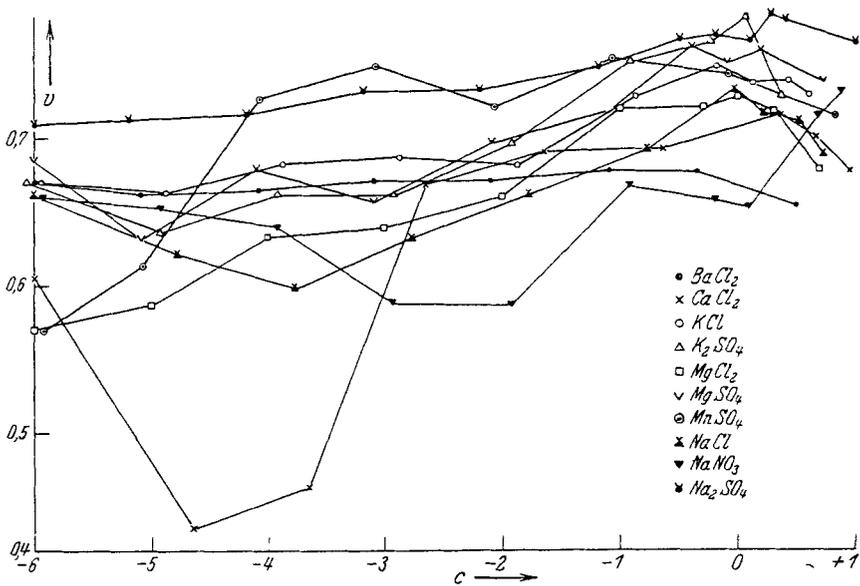


Fig. 2.

Die Streuung der i_D Werte kommt in erster Linie davon her, daß die Versuche bei wechselnden Temperaturen (ohne Thermostaten) durchgeführt sind. Nach den Versuchen über den Temperatureinfluß ergibt sich ein VAN T'HOFFscher Koeffizient von ca. 17, was pro Grad eine Änderung der Rostgeschwindigkeit von 7% bedeutet. Dies macht bei normalen Schwankungen der Zimmertemperatur die Schwankung sowohl im i_D wie auch im e' begreiflich.

Der regelmäßige Verlauf der Kurven für die Mittelwerte

erlaubt die Berechnungen mit verhältnismäßiger Sicherheit vorzunehmen. Für w_p ergibt sich die Gleichung

$$w_p = \frac{e' - \varepsilon_{me}}{i_D}$$

Als ε_{me} nehmen wir das Potential an, welches das Eisen in einer Lösung von Ferrohydroxyd aufweisen würde. Die Konzentration der Eisenionen in einer solchen Lösung hat die Größenordnung 10^{-6} Mol pro Liter und ändert sich nach den Versuchen von WHITMAN und Mitarbeitern bei Zusatz neutraler Chloride oder Sulfate bis zu hohen Konzentrationen nur sehr wenig. ε_h des Eisens beträgt $-0.440 - 0.145 = -0.585$. Da die Zahlen von HEYN und BAUER gegen die n Kalomelektrode angegeben sind,

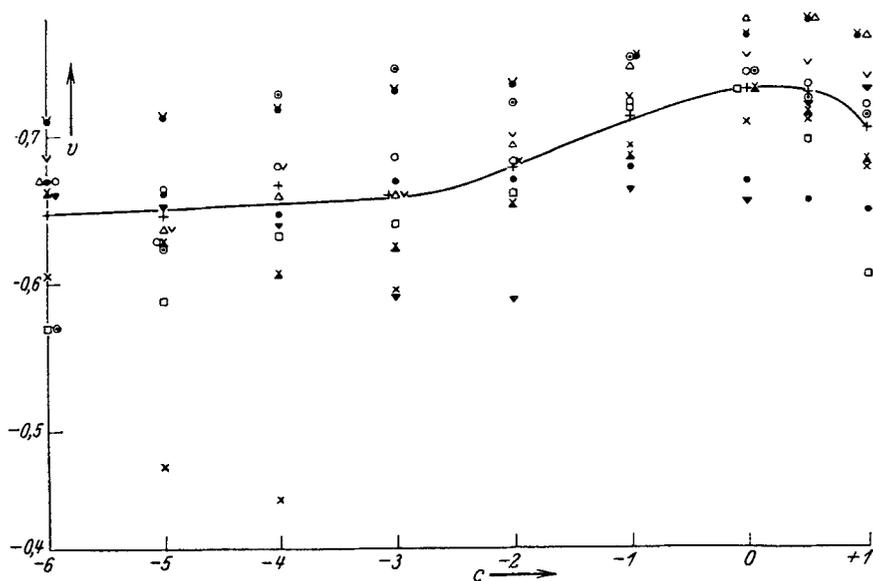


Fig. 3.

erhalten wir die vergleichbaren Potentiale durch Hinzufügen des Wertes der n Kalomelektrode mit $-0.283 - 0.868$. Die so ermittelten Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

In dieser Tabelle steht in der ersten Spalte der Logarithmus der Konzentration der Salzlösungen, in der zweiten der Mittelwert der Korrosionsgeschwindigkeit (des in 22 Tagen in Lösung gegangenen Eisens), in der dritten die daraus berechnete Lokalstromdichte, in der vierten das gemessene Potential, in der fünften die Differenz $e' - \varepsilon_{me}$, in der sechsten das daraus

berechnete w_p und in der siebenten die von uns für die verschiedenen Konzentrationen in Lösungen in gewöhnlichem destillierten Wasser bestimmte Leitfähigkeit für Kochsalzlösungen.

Tabelle 4.

Log. C	V · 10 ²	$i_D/cm^2 \cdot 10^6$	e'	$\frac{e'}{-0.868}$	$w_p \cdot 10^4$	K
-6	6.8	4.5	-0.65	0.218	4.8	1.4 · 10 ⁻⁵
-5	6.6	4.4	-0.65	0.218	5.0	1.7 · 10 ⁻⁵
-4	6.5	4.3	-0.66	0.208	4.8	2.7 · 10 ⁻⁶
-3	6.4	4.2	-0.66	0.208	4.9	1.3 · 10 ⁻⁴
-2	6.3	4.15	-0.68	0.2	4.8	1.1 · 10 ⁻³
-1	6.3	4.15	-0.71	0.158	3.8	9.7 · 10 ⁻³
0	5.4	3.6	-0.73	0.138	3.9	7.8 · 10 ⁻²
+ 0.5	3.3	2.3	-0.73	0.138	6.0	1.1 · 10 ⁻¹

Das überraschende Resultat dieser Berechnung ist das, daß der so bestimmte Widerstand in den Poren w_p einmal praktisch vollständig unabhängig ist von der Leitfähigkeit der benutzten Salzlösungen, die sich mit steigender Konzentration um ca. das Zehntausendfache ändert und zweitens die praktische Konstanz dieses Widerstands, der die erstaunliche Höhe von rund 4.8 mal 10⁴ Ohm besitzt. Dies beweist, daß es sich hier um einen typischen Fall von Porenwiderstand handelt. Nimmt man die Dicke der Poren mit 10⁻⁴, die Leitfähigkeit κ mit rund 10⁻⁵ an, so ergibt sich nach dem obigen Gesetz $F_0 - F = \frac{\delta}{\kappa}$ eine Porenfläche von rund 10⁻³ cm² pro cm², also in der gleichen Größenordnung wie wir sie für die Porenflächen in der Oxydschicht gefunden haben. Wären diese Poren z. B. mit der konzentrierten Salzlösung gefüllt, so würde sich ein Porenwiderstand von nur 1 Ohm, also 10.000 mal kleiner ergeben.

Wie kann dieser Unterschied erklärt werden? Eine ähnliche Diskrepanz im Widerstand in den Poren und im Elektrolyten haben wir bei meiner Arbeit mit W. MACHU¹³ bei den Untersuchungen über die anodische Passivierung von Blei gefunden.

Bei diesen Versuchen ergab sich die nach dem Flächenbe-

¹³ W. J. MÜLLER u. W. MACHU, *Mh. Chem.* **63** (1933) 347.

deckungsgesetz der Passivierung berechnete Leitfähigkeit zu ca. $2 \cdot 10^{-4}$, während die Leitfähigkeit der benutzten Akkumulatorensäure vom spezifischen Gewicht 1,18 ungefähr $7 \cdot 10^{-1}$ Ohm beträgt. Auch hier ist also der Widerstand in den Poren unter der gleichen Voraussetzung ungefähr 10^4 mal größer als in der Lösung.

Die Tatsache des hohen Porenwiderstands in der Größenordnung 10^4 kann offenbar nur so erklärt werden, daß in den Poren eine außerordentlich kleine Salzkonzentration herrscht. Diese kleine Salzkonzentration kommt davon her, daß bei der außerordentlich kleinen Fläche der Einzelporen die Eindiffusion von Salz aus der Lösung sehr klein sein muß, und daß aus der Grenzfläche der Lösung an der Deckschicht nur so viele Anionen ins Innere der Poren gelangen, als durch die elektrolytische Überführung gegeben ist. Die entstehende Eisensalzlösung ist nun außerordentlich stark verdünnt und zerfällt durch Hydrolyse in eine Lösung, welche OH-Ionen enthält, sodaß die Leitfähigkeit ungefähr der Leitfähigkeit der gesättigten Ferrohydroxydlösung entspricht.

Nun haben WHITMANN¹⁰ und seine Mitarbeiter festgestellt, daß die Löslichkeit des Ferrohydroxyds durch die Anwesenheit von Neutralsalzen kaum beeinflußt wird. Es kann dies davon herrühren, daß sich basische Salze bilden, deren Löslichkeit ungefähr die gleiche ist, wie die des Ferrohydroxyds.

Daß dieses Resultat nicht auf Zufälligkeit bei den Messungen von HEYN und BAUER beruht, ergibt eine analoge Berechnung für Versuche von I. TILLMANNS, P. HIRSCH und W. WEINTRAUD¹⁴, welche die Korrosion von Eisendraht in verschlossenen Flaschen von einem Liter Inhalt in einem Puffergemisch aus Natriumbicarbonat und Salzsäure bei einem bestimmten p_H gemessen haben. Zur Berechnung verwenden wir ihren Versuch, Zahlentafel 12, Nr. 3, S. 899 mit einem p_H von 7,1 und einem Sauerstoffgehalt von 40 Milligramm. Die Korrosionsmenge betrug im Mittel der drei Versuche 16,4 Milligramm Eisen entsprechend 4,7 Milligramm Sauerstoff in 48 Stunden. Der Sauerstoffverbrauch beträgt also rund 12% des vorhandenen Sauerstoffs, sodaß man für die Depolarisation mit einer mittleren Sauerstoffkonzentration von 37,7 Milligramm Sauerstoff rechnen kann, was in Mol. pro Liter

¹⁴ I. TILLMANNS, P. HIRSCH u. W. WEINTRAUD, Gas- und Wasserfach 70 (1927) 815.

$1 \cdot 17 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Die Konzentration ist also ungefähr 100 mal größer als die Konzentration bei den Versuchen von HEYN und BAUER.

Die Potentiale sind gegen die gesättigte Kalomelektrode mit 0'2453 Volt gegen die n Wasserstoffelektrode gemessen. Das hier anzuwendende Normalpotential ist also $-0'835$. Die Potentialmessungen erstrecken sich über 48 Stunden. Es ist klar, daß in den ersten Zeiten nach den Versuchen von HEYN und BAUER mehr Eisen in Lösung geht, als später, sodaß hier eine gewisse Unsicherheit in der Schätzung der Größe von i_0 vorhanden ist. Daß diese die Größenordnung nicht beeinflusst, ergibt sich aus den Zeitversuchen von HEYN und BAUER, welche die Korrosion in destilliertem Wasser und Natriumchlorid nach 1, 3 usw. Tagen gemessen haben.

Tabelle 5.

Zeit in Tagen	V	Δ	V/Tag
1	0'0047		0'0047
3	0'0132	0'0085	0'0042
6	0'0198	0'0066	0'0022
10	0'0309	0'0111	0'0027
15	0'0398	0'0089	0'0018
21	0'0540	0'0142	0'0024
28	0'0715	0'0175	0'0025

In der Tabelle 5 sind diese Messungen von HEYN und BAUER zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen die Anzahl der Tage, in der zweiten der gefundene Gesamtkorrosionswert, in der dritten die Differenz der aufeinanderfolgenden Korrosionswerte und in der vierten die hieraus berechnete Korrosionsgeschwindigkeit pro Tag.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also während der ersten 3 Tage ungefähr doppelt so groß wie später, jedoch erscheint die Änderung nicht so groß zu sein, als daß man nicht in erster Annäherung während der ersten 48 Stunden mit der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit rechnen könnte.

Tabelle 6.

Versuch von TILLMANN'S
 $i_h = 0.830 \text{ id/cm}^2 = 1.4 \cdot 10^{-5}$

Zeit	$\frac{1}{2}$	3	5	24	30	48
e'	-0.270	-0.340	-0.360	-0.570	-0.696	-0.710
$e' - \epsilon_{me}$	0.560	0.490	0.470	0.260	0.140	0.120
$w_p \cdot 10^4$	3.9	3.5	3.3	1.9	1.—	0.85

In der Tabelle stehen in der ersten Reihe die Zeiten, in der zweiten die gemessenen Potentiale, in der dritten Reihe die Differenzen gegenüber dem Normalpotential, und in der vierten die berechneten w_p , welche auch hier trotz der wesentlich größeren Stromdichte in dieselbe Größenordnung fallen. Damit erscheint bewiesen, daß sich bei der Umwandlung der Oxydschicht zunächst eine Deckschicht aus Hydroxydul, welche wahrscheinlich in eine Rost-Deckschicht übergeht, bildet deren Poren, in welchen das Eisen in Lösung geht, einen Widerstand in der Größenordnung von 10^4 pro cm^2 zeigen, welcher wie oben angeführt, sich nach dem Gesetz $w = \frac{\delta}{k(F_0 - F)}$ in dieser Größenordnung ergibt, wenn wir δ mit 10^{-4} z mit 10^{-5} und $F_0 - F$ mit 10^{-3} annehmen. Die Porenfläche ändert sich also bei der Umwandlung der Oxydschicht in Hydroxydschicht praktisch nicht.

Ein besonderes Interesse hat die Untersuchung oxydierender Elektrolyte nach diesen Gesichtspunkten. In der nachstehenden Tabelle sind die Versuche von HEYN und BAUER über das Verhalten von Chromsäure einer Berechnung auf w_p unterzogen. In der ersten Spalte stehen die Konzentrationen in logarithmischer Zählung, in der zweiten die beobachtete Korrosionsmenge in 22 Tagen, in der dritten die daraus berechnete Diffusionsstromstärke pro cm^2 , in der vierten das bei dieser Konzentration gemessene Potential nach 24 Stunden, in der fünften die Differenz des gemessenen Potentials gegen das als Grundlage gewählte Potential für $C_{Fe} = 10^{-5}$ und in der Spalte sechs das aus e'_{me} und i_D berechnete w_p . Er liegt bei der kleinen Konzentration, wo die Chromsäure noch nicht passivierend wirkt in der Größenordnung 10^4 Ohm und springt bei der Verminderung des Angriffs und Blankbleiben des Eisens auf die Größenordnung 10^7 , also auf das ungefähr tausendfache. Auch hier ist das w_p trotz

starker Änderung in der Konzentration praktisch konstant, in der Größenordnung ca. $2 \cdot 10^7$. Interessant ist das deutliche Ansteigen des Angriffs bei den höheren Chromsäurekonzentrationen,

Tabelle 7.
 w_p für CrO_3

C	i	i_D/cm^2	e'	$\epsilon' - \epsilon_{me}$	w_p	w_p passiv f. 0.04 Fe-F... w_p	$\epsilon' - \epsilon_{me}$ passiv
-C	0.0684	$4.5 \cdot 10^{-6}$	-0.662	0.206	$4.5 \cdot 10^4$		
-4.7	0.0643	$4.2 \cdot 10^{-6}$	-0.627	0.241	$5.8 \cdot 10^4$		
-3.7	0.00042	$2.8 \cdot 10^{-8}$	-0.193	0.675	$2.4 \cdot 10^7$		
-3.7	0.0241	$1.8 \cdot 10^{-6}$			$((1.8)10^{-4})^*$		
-3.0	0.0007	$4.6 \cdot 10^{-8}$	+0.02	0.870	$1.9 \cdot 10^7$		
-2.7	0.0006	$4.0 \cdot 10^{-8}$	+0.002	0.869	$2.2 \cdot 10^7$		
-1.7	0.0008	$5.3 \cdot 10^{-8}$	+0.3352	1.203	$2.2 \cdot 10^7$		0.618
-0.7	0.0010	$6.6 \cdot 10^{-8}$	+0.610	1.478	$2.2 \cdot 10^7$	$1.35 \cdot 10^{-7}$	0.893
0	0.0011	$7.3 \cdot 10^{-8}$	+0.747	1.615	$2.3 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	1.030
+0.3	0.0070	$1.3 \cdot 10^{-7}$	+0.783	1.651	$1.3 \cdot 10^7$	$0.82 \cdot 10^{-7}$	1.006

* geschätzt

welcher dadurch seine Erklärung findet, daß hier das Eisen tatsächlich chemisch passiv wird und dreiwertig in Lösung geht. In meiner Arbeit mit Löw¹⁵ haben wir nachgewiesen, daß das Eisen bei einem gemessenen Potential e^h zwischen ungefähr 0.8—1.3 passiv dreiwertig in Lösung geht.

Da die in der Tabelle 7 enthaltenen e' gegen die Normalkalomelektrode gemessen sind, muß für das ϵ_n 0.283 hinzugezählt werden. Wir erhalten für die in der letzten Spalte verzeichneten Werte ϵ_n , welche von der Konzentration -1.78 über der Grenze von +0.8 Volt liegen. Hier muß also das w_p mit dem Wert des Potentials $Fe^{+++} \epsilon_n = -0.04 + 0.155$ berechnet werden, was die Werte der siebenten Spalte ergibt. Der Übergang vom Korrosionsverhalten zur Korrosionspassivität liegt bei den Versuchen von HEYN und BAUER an der Konzentration -3.7. Hier haben HEYN und BAUER eine besonders merkwürdige Beobachtung gemacht, die schon weiter oben erwähnt ist.

¹⁵ W. J. MÜLLER u. E. LÖW, Z. Elektrochem. 40 (1934) 570.

Bei einem Versuch betrug die Korrosionsgeschwindigkeit 0'0004 bei einzelnen Rostflecken, bei dem Korrosionsversuch mit 4 Plättchen 0'0241 (ungleichmäßig gerostet). Bei diesem Versuch ist, wie Seite 97 auseinandergesetzt, die Konzentration der Chromsäure unter die passivierende Konzentration durch den rascheren Verbrauch gesunken. Leider geben HEYN und BAUER hierzu keine Potentialmessungen an.

Zum Vergleich könnte man die Messung in einer Kaliumchloratlösung 2'09 heranziehen mit einer Korrosionsgeschwindigkeit von 0'0314 (Bemerkung Eisen schwarz angelaufen, der nur örtlich auftretende Rost schwer zu entfernen), wozu ein Potential von $-0'520$ gehört. Der Korrosionsmenge entspricht ein i_D von $2'1 \cdot 10^{-6}$, woraus sich ein w_p von $1'8 \cdot 10^4$ berechnet, welches größenordnungsmäßig in die w_p Reihe des korrodierenden Eisens paßt. Dieser Wert ist mit einem Stern versehen. Diese Berechnungen, welche auch für die anderen Oxydationsmittel ähnlich ausfallen, bestätigen also die von mir früher gemachte Äußerung, daß die Wirkung der Oxydationsmittel auf einer Deckschichtenpassivierung in den Poren der Oxydschicht beruht.

Daß das Eintreten von Korrosionspassivität in Natronlauge, wie oben ausgeführt, auf Deckschichtenpassivierung beruht, zeigt auch hier die Berechnung des w_p nach den obigen Prinzipien. In der folgenden Tabelle 8 ist die Konzentration der Natronlauge in logarithmischer Zählung in der ersten Spalte, in der zweiten Spalte die Korrosionsgeschwindigkeit in 22 Tagen, in der dritten Spalte die Lokalstromdichte pro cm^2 , in der vierten das nach 24 Stunden gemessene Potential, in der fünften die Differenz gegen das ϵ_h für $C_{Fe} = 10^{-5}$, in der sechsten das w_p ausgerechnet.

Für die Berechnung ist die Konzentration $Fe^{++} = 10^{-5}$ gesetzt. Dies ist nicht genau richtig, da nach WHITMANN und Mitarbeiter die Löslichkeit des $FeOH_2$ in NaOH Lösungen über $p_H = 9$ stark sinkt, was eine Verschiebung des ϵ_{ms} um je 0'029 Volt pro Zehnerpotenz bedeutet. Da jedoch für die höheren Konzentrationen keine Angaben vorhanden sind und eine Verschiebung um mehrere Zehnerpotenzen sich nur in den Zehntel Volt auswirkt, sind die Berechnungen mit C_{Fe} durchgeführt, da auch die Berücksichtigung des wirklichen ϵ_{ms} an der Größenordnung nichts ändern würde.

Für die kleinen Konzentrationen ist das w_p wie überall in der Größenordnung 10^4 . Es steigt in den passivierenden Lö-

Tabelle 8.
W_p für NaOH

Log C	V	i _D /cm ²	e'	e' - ε _{me}	w _p
-6	6'53 · 10 ⁻²	4'4 · 10 ⁻⁶	-0'693	0'175	4'0 · 10 ⁴
-4'6	5'93 · 10 ⁻²	4'0 · 10 ⁻⁶	-0'640	0'228	5'7 · 10 ⁴
-3'6	5'76 · 10 ⁻²	3'8 · 10 ⁻⁶	-0'682	0'186	4'9 · 10 ⁴
-2'6	7'11 · 10 ⁻²	4'8 · 10 ⁻⁶	-0'598	0'170	3'6 · 10 ⁴
-1'6	2'60 · 10 ⁻³	1'8 · 10 ⁻⁷	-0'117	0'751	4'2 · 10 ⁶
-0'6	2'00 · 15 ⁻⁴	1'0 · 10 ⁻⁸	-0'150	0'718	7'2 · 10 ⁷
+0'4	5'00 · 10 ⁻⁴	5'0 · 10 ⁻⁸	-0'197	0'671	1'3 · 10 ⁷
+1'15	2'00 · 10 ⁻⁴	1'0 · 10 ⁻⁸	-1'150	0'282	

sungen wie in den passivierenden Chromsäurelösungen auf die Größenordnung von 10⁷.

Besonders interessant ist das Verhalten in der Lösung e' = +1'15, die also ungefähr 14 normal ist. In dieser Lösung ist die Löslichkeit des Sauerstoffs natürlich verschwindend klein. Außerdem zeigt eine solche Lösung schon eine Lösungsfähigkeit für Ferrohydroxyd, sodaß die Konzentration des Ferroions eine ganz außerordentlich kleine wird. Das ε_n des Eisen beträgt hier 0'867. Man erhält, da hier wahrscheinlich keine Deckschicht mehr vorhanden ist, eine Ferroionkonzentration $\frac{-0'464}{0'029} = 10^{-16}$, welche wahrscheinlich ist, da in so konzentrierten Lösungen das Fe⁺⁺ als Ferrit gebunden ist.

Das Gegenstück zu den in höherer Konzentration passivierenden Elektrolyten bilden die stark angreifenden Elektrolyte wie Ammonsalze, für welche eine Berechnung nach denselben Prinzipien in der folgenden Tabelle 9 nach den Angaben über Ammonnitrat durchgeführt ist.

Die Anordnung der Tabelle ist die gleiche wie der vorhergehenden.

Das Auffallende an dieser Tabelle ist das annähernd Konstantbleiben des gemessenen Potentials bis zu den höchsten Konzentrationen bei einer außerordentlich großen Steigerung der Lokalstromstärke auf das ungefähr 25 fache des Normalangriffs. Demgemäß findet man hier bei der Berechnung des w_p ein Sinken der w_p Werte von ca. 4 · 10³ auf 5 · 10², also ein Absinken um das ungefähr 10 fache.

Tabelle 9.
 w_p für Ammonnitrat

c	v	i_D/cm^2	e'	$\frac{e' - \varepsilon_{me}}{0.868}$	$w_p = \frac{e' - \varepsilon_{me}}{i}$
-6	$6.79 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	-0.672	0.196	$4.3 \cdot 10^4$
-4.9	$6.79 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	-0.660	0.228	$5.1 \cdot 10^4$
-3.9	$7.35 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	-0.672	0.196	$4.0 \cdot 10^4$
-2.9	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	-0.680	0.188	$2.7 \cdot 10^4$
-1.9	$1.78 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	-0.681	0.183	$1.5 \cdot 10^4$
-0.9	$5.60 \cdot 10^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	-0.652	0.216	$5.7 \cdot 10^3$
-0.2	$9.50 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	-0.641	0.227	$3.6 \cdot 10^3$
+0.1	1.22	$8.1 \cdot 10^{-5}$	-0.637	0.231	$2.9 \cdot 10^3$
+0.4	1.42	$9.5 \cdot 10^{-5}$	-0.622	0.246	$2.6 \cdot 10^3$
+0.8	1.62	$1.1 \cdot 10^{-4}$	-0.601	0.267	$2.4 \cdot 10^3$
+1.16	0.90	$6.0 \cdot 10^{-5}$	-0.580	0.288	$4.8 \cdot 10^3$

Das Potential, bei welchem in oxydierender Lösung Passivierung eintritt, haben HEYN und BAUER auf einen Wert von ungefähr -0.2 gegen die Normalelektrode d. h. ungefähr ein ε_n von +0.1 festgestellt. Der Unterschied zwischen dem aktiven Zustand unterhalb 0.1 Volt und dem passiven Zustand oberhalb 0.1 Volt liegt darin, daß unterhalb dieses Potentials der Diffusionsstrom vorhanden ist, bei welchem der an die Eisenoberfläche gelangende Sauerstoff momentan verbraucht wird. Oberhalb dieses Potentials wird nicht aller Sauerstoff verbraucht, sondern es bildet sich eine Sauerstoff- bzw. Oxydationsmittelektrode aus. Es gilt also wie in XVIII, S. 8¹ auseinandergesetzt, unterhalb dieses Potentials die reine Diffusionsgleichung, in welcher der Widerstand überhaupt keine Rolle spielt und oberhalb die gewöhnliche Lokalstromgleichung, in welcher sowohl der Widerstand in den Poren, wie auch der in der Deckschicht nach der Gleichung

$$i = \frac{\varepsilon_R - \varepsilon_A}{w_p + w_s}$$

einsetzt.

Aus dieser Gleichung läßt sich der Wert von w_s nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$w_s = \frac{(\varepsilon_K - \varepsilon_A) - i w_p}{i}$$

In den beiden nachfolgenden Tabellen ist diese Berechnung so vorgenommen, daß für ε_K bei Chromsäure der Wert $\varepsilon_h = +1.3$ und bei NaOH der Wert des Sauerstoffpotentials mit $\varepsilon_h = +0.8$, für das Eisenpotential der Wert -0.554 entsprechend $C_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ eingesetzt ist. In der ersten Spalte stehen die Konzentrationen in logarithmischer Zählung, in der zweiten die Lokalstromdichte pro cm^2 , in der dritten w_p nach den Ergebnissen der Tabellen 7 und 8 in der vierten das Produkt $i_D \cdot w_p$, in der nächsten die Differenz $\varepsilon_K - \varepsilon_A - i w_p$ und in der sechsten die daraus berechneten w_s .

Man sieht, daß der Wert von w_s in dem Gebiet, wo er eine reine Rechnungsgröße darstellt, einen Wert in der Größenordnung 10^6 aufweist, während er in den Gebieten, wo Passivierung eingetreten ist, auf die Größenordnung 10^7 , und zwar sowohl bei Chromsäure, wie auch bei Natronlauge, springt.

Nach den Tabellen 10, 11 ist also im Gebiete der Korrosionspassivität sowohl der Wert von w_p , wie der Wert von w_s konstant in der Größenordnung 10^7 . Die Verschiebung von w_p entspricht der Deckschichtenpassivierung in den Poren.

Tabelle 10.

Berechnung $v \cdot W_s$ für CrO_3

	i_D	w_p	$i_D \cdot w_p$	$\frac{1.84}{-i \cdot w_p}$	w_s
-6	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$4.5 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	1.64	$3.6 \cdot 10^5$
-4.7	$4.2 \cdot 10^{-8}$	$5.8 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^{-1}$	1.60	$2.7 \cdot 10^5$
-3.7	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^7$	$6.8 \cdot 10^{-1}$	1.24	$5.1 \cdot 10^6$
-3.7	$1.8 \cdot 10^{-8}$			0.97	$2.1 \cdot 10^7$
-3.0	$4.6 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^7$	$8.7 \cdot 10^{-1}$	1.00	$2.5 \cdot 10^7$
-2.7	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^7$	$8.4 \cdot 10^{-1}$	0.69	$1.3 \cdot 10^7$
-1.7	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^7$	1.15	0.39	$0.65 \cdot 10^7$
-0.7	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^7$	1.45	0.85	$1.2 \cdot 10^7$
0	$7.3 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^7$	$9.5 \cdot 10^{-1}$	0.14	$1.1 \cdot 10^7$
+0.3	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^7$	1.7		

Tabelle 11.
 W_s für NaOH

	i_D	w_p	$i_D \cdot w_p$	$1.345 - i_D \cdot w_p$	w_s
-6	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^4$	0.175	1.180	$6 \cdot 10^5$
-4.6	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^4$	0.228	1.127	$5 \cdot 10^5$
-3.6	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^4$	0.186	1.169	$6 \cdot 10^5$
-2.6	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^4$	0.270	1.085	$4 \cdot 10^5$
-1.6	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^6$	0.751	0.604	$3.0 \cdot 10^6$
-0.6	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$3.6 \cdot 10^7$	0.718	0.637	$3.2 \cdot 10^7$
+0.4	$3.3 \cdot 10^{-8}$	$2.0 \cdot 10^7$	0.671	0.784	$2.3 \cdot 10^7$
+1.15	$2.0 \cdot 10^{-8}$				

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden theoretischen Betrachtungen und Berechnung auf Grund des in der Literatur vorliegenden Materials haben folgendes Resultat ergeben:

1. Die Erscheinungen am rostenden Eisen lassen sich restlos durch die Gleichung für den Diffusionsstrom

$$i_D = \frac{nFDOC_0}{\delta}$$

wiedergeben. Die Diskussion der in dieser Gleichung enthaltenen 4 Variablen D , O , C_0 und δ haben ergeben, daß D von der Konzentration der benutzten Salzlösungen nur wenig beeinflußt wird, daß es aber mit steigender Temperatur stark zunimmt.

2. O . Für die Depolarisation des Sauerstoffs kommen nur die metallisch leitenden Teile der Oberfläche in Betracht und als solche sowohl freie Eisenoberflächen selbst, wie die mit der Oxydschicht bedeckten Teile der Oberfläche und Oberflächen von Fremdmetallen, die mit dem Eisen in leitender Verbindung stehen und deren Potential edler liegt, als das Potential des unter den Korrosionsbedingungen in Lösung gehenden Eisens.

3. C_0 , C_0 ist beim Rosten an der Atmosphäre die Konzentration des Sauerstoffs vom Partialdruck in der Luft an den Stellen, wo das Korrosionsmittel mit der Luft in Berührung steht. Sie kann konstant als die Löslichkeit des Sauerstoffes in

der betreffenden Lösung angenommen werden und hängt bei Variation des Sauerstoffgehaltes lediglich von dem Partialdruck des Sauerstoffs in der mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Atmosphäre ab.

Bei Zusatz von Oxydationsmitteln entspricht die Konzentration C_0 der jeweils vorhandenen Konzentration an Oxydationsmittel in dem vom Eisen entferntest liegenden Teilen der Lösung. In diesem Falle und ebenso im Fall, daß eine Sauerstofflösung ohne Berührung mit der Atmosphäre verwendet wird, würde die Korrosion zeitlich nach dem logarithmischen Zeitgesetz erster Ordnung abfallen. Bei größeren Sauerstoffkonzentrationen tritt Bedeckungspassivierung ein, der Angriff wird dann so klein, daß man auch verdünnte Lösungen als zeitlich konstant betrachten kann.

4. Außerordentlich groß, aber exakt schwer zu erfassen ist der Einfluß der Größe welche die Dicke der nicht bewegten Diffusionsschicht am Eisen darstellt.

Diese Dicke δ ist nach den Versuchen von NERNST und seiner Schule in erster Linie abhängig von der Bewegung der Flüssigkeit gegenüber dem Metall. Bei starker Bewegung (Rührung oder Strömung) hat sie den kleinsten Wert und sinkt mit steigender Geschwindigkeit der Bewegung v auf einen nicht mehr zu unterschreitenden Grenzwert in der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} cm. Für den Zusammenhang zwischen Rührgeschwindigkeit und Diffusionsschicht δ ist empirisch ein Zusammenhang

$$\delta = av^{-n}$$

ermittelt worden, wo a eine Konstante, und $-n$ ein Exponent ist, der in der Größenordnung etwa -0.7 ermittelt wurde. Beim Eintauchen in eine gesättigte Sauerstofflösung nimmt die Konzentration des Sauerstoffs in ruhender Lösung an dem Eisen anfangs außerordentlich rasch auf 0 ab, wobei sich für größere Schichtdicken der Wert des linearen Diffusionsgefälles einstellt.

Die Erscheinungen, welche U. R. EVANS und andere auf „differentielle Belüftung“ zurückgeführt haben, beruhen demnach lediglich darauf, daß an den verschiedenen belüfteten Stellen einmal das C_0 oder die Sauerstoffkonzentration, und zweitens sehr wesentlich die Schichtdicke δ verschieden ist. Hierdurch werden die Erscheinungen der stärkeren Korrosion in der Wasserlinie oder bei schwach passivierenden Elektrolyten, wie Mischungen von Natriumchlorid und Natriumcarbonatlösungen, das Nichtangreifen

in der Wasserlinie, wo die Konzentration des Sauerstoffs eine große und die Schichtdicke δ klein ist, erklärt.

Bei den Erscheinungen des Temperatureinflusses auf die Korrosion wirken die drei Variablen D , C_0 und δ in folgender Weise zusammen:

Mit steigender Temperatur steigt die Diffusionskonstante stark an, während die Löslichkeit des Sauerstoffs abnimmt, wobei jedoch das Produkt $D \cdot C_0$ mit steigender Temperatur bis 90 Grad stark ansteigt. Diese Steigerung ist jedoch geringer als die beobachtete Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit nach Versuchen von HEYN und BAUER in destilliertem Wasser. Dies kann nur so erklärt werden, daß in dem erwärmten Elektrolyten die Konvektion steigt und damit die Schichtdicke fällt. Der Angriff steigt bis 60 Grad an und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab, was davon herkommt, daß durch die Steigerung der an das Eisen gelangten Sauerstoffmenge diese einen Wert erreicht, bei welchem schon Passivierung eintritt.

Eine Reihe weiterer Feststellungen, besonders was den Übergang von Korrosionsverhalten (aktivem Verhalten) und korrosionspassivem Verhalten anlangt, ließen sich aus der Anwendung der von mir gefundenen Gesetzmäßigkeiten über das Potentialverhalten in Korrosion begriffener Elektroden ziehen. Für die Potentialeinstellung einer solchen Elektrode gilt die Gleichung

$$e' = \varepsilon_{me} + i \cdot w_p.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß die Potentialeinstellung umso edler ist, je größer das Produkt $i \cdot w_p$ ist. Aus der Berechnung von w_p für die Mittelwerte der Potentiale der verschiedenen neutralen Elektrolyte (destilliertem Wasser, Chloride und Sulfate der Alkalien und Erdalkalien) hat sich ergeben, daß das w_p überraschenderweise von der Leitfähigkeit der verwendeten Salzlösung völlig unabhängig ist und ungefähr die Größenordnung von 10^4 besitzt. Daraus geht zwingend hervor, daß 1. das Inlöslichgehen des Eisens beim Rostvorgang in neutralen Lösungen in einer verhältnismäßig kleinen Porenfläche, die sich als ungefähr identisch mit der freien Porenfläche der Oxydschicht mit ca. 10^{-3} cm^2 ergibt. Nur bei den stark angreifenden Ammonitrat sinkt das w_p auf die Größenordnung 10^3 . In diesem Falle beträgt also die freie Fläche 10mal soviel, als etwa 1% der Gesamtfläche. Diese Resultate sind in völliger Übereinstimmung damit, daß bei der Umwandlung der Oxydschicht diese in

eine ebenfalls poröse Schicht von Ferrohydroxyd, die eventuell sekundär zu Ferrihydroxyd oxydiert werden kann, aber kein elektrisches Leitvermögen mehr besitzt und von Ammonsalzen unter Bildung von Komplexsalzen gelöst wird.

Der Übergang zum korrosionspassiven Verhalten ist mit einer Vergrößerung des w_p auf die Größenordnung 10^7 , d. i. um das ungefähr tausendfache verbunden. Diese Widerstandsvergrößerung entspricht vollständig dem, was nach den Zeitgesetzen der Bedeckungspassivierung zu erwarten ist. Durch diese Vergrößerung des Widerstands sind die Bedingungen für den Diffusionsstrom, bei welchem das Kathodenpotential nach seiner Natur als Grenzstrom keine Rolle mehr spielt, und die Sauerstoffkonzentration am Eisen gleich 0 ist, nicht mehr vorhanden, sondern der Sauerstoff oder das Oxydationsmittel ist dann in meßbarer Menge auf oder in der Adsorptionsschicht des Eisens vorhanden.

An Stellen, wo auf dem Eisen eine solche endliche Sauerstoffkonzentration vorhanden ist, kann natürlich eine Depolarisation von Wasserstoffion, welche bei der Sauerstoffkonzentration 0 an einzelnen Stellen reduzierend und damit die Oxydschicht umwandelnd wirken kann, nicht mehr stattfinden, die endliche Konzentration in der Adsorptionsschicht am Eisen verhindert daher die Umwandlung der Oxydschicht und konserviert diese im ursprünglichen Zustand. Bei hohen Konzentrationen und Oxydationsmitteln wie Chromsäure tritt sogar in den Poren chemische Passivierung mit in Lösunggehen als dreiwertiges Eisen ein.

Der Übergang von Umwandlung der Oxydschicht in Konservierung der Oxydschicht hängt also von einer genügenden Konzentration des Oxydationsmittels oder des Sauerstoffs ab, welche so groß sein muß, daß der primär einsetzende Lokalstrom in den Poren eine Stromdichte hervorruft, welche momentan Bedeckungspassivierung hervorruft, und zwar hängt die Geschwindigkeit dieser Passivierung von der Löslichkeit des sich bildenden Eisensalzes (auch Hydroxyd) stark ab. Ist diese sehr klein, so ist auch die Passivierungszeit sehr klein. Ist die Konzentration des Oxydationsmittels nicht so groß, um praktisch momentan Passivierung hervorzurufen, so kann an einzelnen Stellen Passivierung eintreten, an anderen aber die Umwandlung der Oxydschicht durch Reduktion. In diesem Fall wird also der Angriff auf diejenigen Stellen lokalisiert, an welchen die Umwandlung der Oxydschicht vor sich gegangen ist, da die Fläche

welche für die Sauerstoffdepolarisation zur Verfügung steht, dadurch wächst, wird der Lokalstrom an den aktiv gebliebenen Stellen verstärkt, eine Erscheinung, die HEYN und BAUER mit dem Ausdruck der „kritischen Konzentration“ bezeichnet haben. Dies erklärt in einfacher Weise den Lochfraß in Lösungen von „kritischer Konzentration“.

In vorstehendem hoffe ich gezeigt zu haben, daß es mit Hilfe der Lokalstromtheorie der Korrosion und der Theorie der Metallpotentiale, unter Berücksichtigung der Gesetze der Deckschichtenpassivierung gelingt, die so mannigfaltigen Erscheinungen beim Rosten des Eisens qualitativ und zum Teil quantitativ in einer einheitlichen und befriedigenden Weise darzustellen.