

Ein experimenteller Beitrag zur Tropfenkorrosion.

Von
F. Blaha.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Wenn ein Tropfen verdünnter Kaliumchloridlösung auf eine frisch abgedrehte Eisenunterlage gebracht wird, findet dort die Korrosion in der eigenartigen Form statt, daß nach einer Periode sporadischen Angriffes auf die ganze benetzte Unterlage die Korrosion im Inneren des Tropfens fortschreitet, während die Randgebiete unangegriffen bleiben, wie zuerst von *Evans*¹ festgestellt wurde. Diese Erscheinung sowie die Untersuchungsergebnisse an teilweise eingetauchten Platten gaben Anlaß zu der heute weitgehend anerkannten differentiellen Belüftungstheorie. Danach verursachen verschiedene Sauerstoffkonzentrationen im peripheren und zentralen Teil des Tropfens ein Auftreten *radialer Ströme*, die mit einer Bildung hydratisierter Eisen(III)-oxyd-Filme in der peripheren Zone verknüpft sind.

Der Nachweis solcher Belüftungsströme bei Tropfen auf einer Eisenunterlage erfolgte hauptsächlich durch Ferroxylindeikator², mittels dessen es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, kathodische und anodische Gebiete auf der vom Tropfen benetzten Fläche zu identifizieren. Auch für Aluminiumlegierungen als Unterlage läßt sich ein Indikator verwenden, nämlich Alizarin, das anodische und kathodische Gebiete durch Verfärbung sichtbar macht³. Eine für alle Metalle brauchbare Methode ist jedoch bisher nicht bekannt.

Im folgenden seien nun die Ergebnisse eines auf anderer Grundlage beruhenden, bisher für diesen Zweck noch nicht verwendeten Experimen-

¹ U. R. *Evans*, Korros. u. Metallschutz 6, 74, 173 (1930).

² U. R. *Evans*, Metal Ind. London 29, 481 (1926).

³ G. W. *Alkimow* und A. S. *Oleschko*, Korros. u. Metallschutz 11, 126 (1935).

tes beschrieben, das für die Existenz dieser von der differentiellen Belüftungstheorie erklärten Radialströme spricht und daher umgekehrt für ihren Nachweis geeignet ist.

Abb. 1 zeigt die im Prinzip einfache Anordnung. Zwischen die horizontalen Endflächen der beiden Polschuhe eines Magneten wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und von der Seite beleuchtet, so daß der Tropfen von vorne im Dunkelfeld, am besten durch eine Lupe oder mikroskopisch beobachtet werden kann.

Der verwendete Elektromagnet ist so dimensioniert, daß Feldstärken bis etwa 10000 Gauß bei einigen Millimeter Luftspalt erzeugt werden können; die Feldstärke kann kontinuierlich geregelt und ihre Richtung kommutiert werden. Der Eisenkern des Magneten ist mit Längsbohrungen versehen, durch die Wasser konstanter Temperatur von einem Ultrathermostaten gepumpt wird. Dadurch wird eine Erwärmung der Polschuhe und des Tropfens selbst verhindert. Um auch eine etwaige Erwärmung des Tropfens und des ihn umgebenden Gases im Luftspalt infolge der Beleuchtung möglichst zu vermeiden, werden die Wärmestrahlen vor Eintritt in den Beobachtungsraum ausgefiltert. Die ultramikroskopische Beobachtungsweise setzt voraus, daß sich im Tropfen kleine Schwebeteilchen befinden, an denen die Bewegungen im Tropfeninneren wahrgenommen werden können. Solche submikroskopische Partikel sind praktisch immer in einer Flüssigkeit vorhanden, erforderlichenfalls können sie aber auch in Form eines chemisch jeweils nicht reagierenden Pulvers oder ähnlichem eigens zugesetzt werden.

Um den Tropfen auch mit verschiedenen Gasen bequem belüften zu können, werden fallweise die beiden Polschuhe von einer zylindrischen Glaszelle, die mit zwei seitlichen Ansätzen für die Zu- und Abführung des Gases versehen ist, umschlossen, so daß unter Zuhilfenahme zweier entsprechend geformter Gummidichtungen eine abgeschlossene Beobachtungskammer entsteht. Die eine der beiden Gummidichtungen trägt außerdem eine Bohrung, durch die ein Tropfer eingeführt ist, mittels dessen die eventuell einer Vorbehandlung unterzogene Flüssigkeit unter Ausschluß unerwünschter Belüftung auf den unteren oder oberen Polschuh in Form eines Tropfens (liegend oder hängend) aufgebracht werden kann (vgl. Abb. 2).

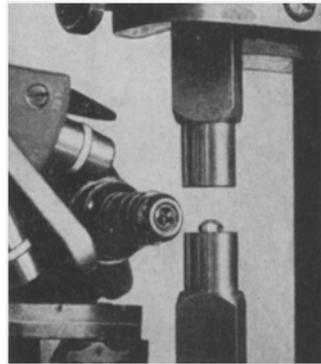


Abb. 1. Die beiden Polschuhe der Elektromagneten (weiter Luftspalt) mit Tropfen auf dem unteren Polschuh. Dahinter Beleuchtungsobjektiv, weiter links Objektive des Stereomikroskops.

Bringt man nun beispielsweise einen Tropfen von etwa 0,1 cm einer 1 n KCl-Lösung in das homogene Feldgebiet des Luftspaltes auf den frisch abgedrehten Polschuh (schwedisches Eisen, Verunreinigungen 0,1%) und schaltet das Magnetfeld ein, so beobachtet man, daß sich der Tropfen *dreht*, und zwar sind hier Drehvektor und magnetischer Feldvektor immer gegensinnig gerichtet, das heißt also, wenn man die Feldrichtung kommutiert, kehrt sich mit ihr auch der Drehsinn des Tropfens um. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ändert sich im Laufe

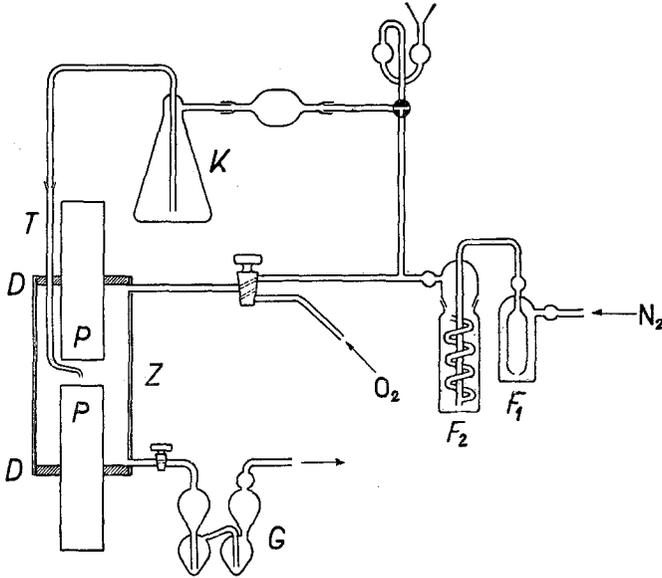


Abb. 2. Schema der Versuchsanordnung. K — Kochflasche, T — Tropfer, F₁, F₂ — Waschflaschen, P — Polschuhe des Magneten, Z — Zelle, D — Dichtungen, G — Abschlufflasche.

des Korrosionsvorganges: Ihren größten Wert erreicht sie meist erst einige Zeit nach dem Aufbringen des Tropfens, um dann allmählich abzuklingen; eine deutliche Drehung ist aber im allgemeinen sogar noch nach einigen Stunden feststellbar, vorausgesetzt, daß der Tropfen während dieser Zeit immer der gewöhnlichen atmosphärischen Belüftung ausgesetzt bleibt und die im Laufe der Reaktion auftretende Trübung noch eine Beobachtung zuläßt.

Die Verhältnisse ändern sich auffallend, wenn man den KCl-Tropfen abwechselnd mit verschiedenen Gasen belüftet. Stickstoff hat eine Verlangsamung, Sauerstoff eine Vergrößerung der Umdrehungsgeschwindigkeit zur Folge, wie aus der als Beispiel gebrachten Abb. 3 ersichtlich ist, die die Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit von der Zeit wiedergibt, wenn abwechselnd mit Stickstoff (Abszisse dünn) oder Sauerstoff (Abszisse dick ausgezogen) belüftet wurde.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit bei Horizontalbeobachtung eine gewisse Schwierigkeit darstellt und außerdem die Winkelgeschwindigkeit (praktisch wird die Zeit gestoppt, die ein Teilchen im Tropfeninneren zum Durchlaufen eines Winkels von etwa 60° braucht) nicht für alle konzentrischen Gebiete im Tropfeninneren die gleiche ist. Es erwies sich als zweckmäßig, die Beobachtung etwas schräg von oben durchzuführen, am vorteilhaftesten mit einem Stereomikroskop, so daß die volle Auflagefläche des Tropfens sichtbar ist, wodurch der durchlaufene Winkel leichter festgestellt werden kann. Als „Umdrehungsgeschwindigkeit“ wird in dieser Arbeit stets die Winkelgeschwindigkeit bezeichnet, die im Tropfen etwa im halben Abstand des Radius vom Zentrum und in halber Tropfenhöhe herrschte.

Die Wirksamkeit der Belüftung mit Sauerstoff wird auch noch durch die Tatsache verdeutlicht, daß die größten Umdrehungsgeschwindigkeiten dann auftreten, wenn die Kammer unter einem Überdruck von reinem Sauerstoff gehalten wird. Doch verläuft in allen diesen Fällen die Flüssigkeitsbewegung noch so langsam, daß durch sie eine erhebliche Störung des Korrosionsvorganges selbst nicht anzunehmen ist.

Im Zuge der Untersuchungen wurde auch geprüft, inwieweit der Feuchtigkeitsgehalt des den Tropfen umgebenden Gases von Belang ist. Hierbei ließ sich z. B. leicht zeigen, daß sich der Tropfen in wasserdampfgesättigter Sauerstoffatmosphäre rascher dreht als in trockenem Stickstoff. Damit erscheint die — heute allerdings kaum noch vertretene — Konvektionstheorie als widerlegt, nach der allein die im Innern des Tropfens infolge der Verdunstung an seiner Oberfläche stattfindende Konvektion für den Ablauf des Korrosionsvorganges verantwortlich zu machen wäre. Gegen sie spricht übrigens auch die Tatsache, daß eine Intensivierung der Beleuchtungsstärke oder ihre Verminderung bis herab zur Beobachtungsschwelle keine quantitative Änderung im Ablauf des Versuches ergibt.

Zur Variation der Versuchsbedingungen wurde die Eisenunterlage unter Verwendung immer gleichen Materiales verschieden vorbehandelt. Auf frisch abgedrehter Unterlage, die nur etwa zwei Minuten der Luft ausgesetzt war, ergab sich, wenn die Flüssigkeit im Stickstoffstrom ausgekocht und in reiner Stickstoffatmosphäre aufgebracht worden war, nur eine ganz schwache Drehung. Belüften mit Sauerstoff bewirkte aber eine starke Vergrößerung bis auf den zehnfachen Wert. Hochglanzpolierte Unterlagen zeigten unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen praktisch dasselbe Verhalten. Dagegen verhielten sich

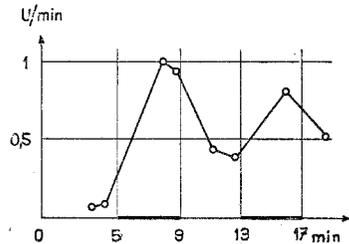


Abb. 3. Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit des Tropfens infolge abwechselnder Belüftung durch Stickstoff (Abszisse schwach) und Sauerstoff (Abszisse stark ausgezogen).

Unterlagen, die durch 24 oder mehr Stunden an der Luft gelegen waren, in der Weise verschieden, daß eine abwechselnde Belüftung mit Sauerstoff und Stickstoff von deutlich geringerem Einfluß auf die Umdrehungsgeschwindigkeit des Tropfens war, wenn auch hier das Verhältnis immer noch mindestens 3:2 betrug. Die Verwendung von Ommett-Eisen lieferte ganz ähnliche Resultate wie oben beschrieben.

Einige von verschiedenen Autoren zur näheren Untersuchung der Tropfenkorrosion durchgeführten Versuche wurden in entsprechend modifizierter Form wiederholt und brachten eine Bestätigung derer Resultate. Hier sei z. B. nur ein von *Evans*² angegebenes Experiment erwähnt: Bringt man in den zentralen Teil des Tropfens künstlich Sauerstoff, etwa so, daß man den Polschuh, der die Auflage des Tropfens bildet, durchbohrt und die Durchbohrung mit Sauerstoff beschickt, während das den Tropfen umgebende Gas Stickstoff ist, so erscheinen Drehvektor und magnetischer Feldvektor — im Gegensatz zum gewöhnlichen oben beschriebenen Fall — parallel.

Die Drehung des Tropfens tritt auch dann auf, wenn nur seine Randzone und sein Zentrum unmittelbar mit dem Eisen in Kontakt ist, während der dazwischenliegende Teil durch einen breiten konzentrischen Ring, z. B. von Pizein, abgedeckt ist.

Bringt man schließlich in dem Luftspalt den Tropfen auf einem Mikroskopierdeckgläschen als *isolierender Unterlage* so an, daß sicher an keiner Stelle eine Berührung mit dem blanken Eisen stattfindet, so bleibt er *in Ruhe*. Um ihn zur Drehung zu bringen, hat man künstlich einen Radialstrom in der Weise zu erzeugen, daß peripher und zentral je eine entsprechend geformte und dimensionierte Platinelektrode angebracht wird. Die eine Elektrode, ringförmig ausgebildet, umschließt den Tropfenrand, die andere ragt als kleines Stäbchen vertikal von oben in den Mittelteil des Tropfens; zwischen beide Elektroden wird eine entsprechende Spannung angelegt. Wenn auch in diesem Fall die Stromlinien nicht ganz identisch sind mit denen der Korrosionsströme nach der Belüftungstheorie, kann doch eine gute Vergleichbarkeit beider \mathfrak{S} -Werte angenommen werden. Um dem Tropfen die gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit wie beim Korrosionsversuch mit atmosphärischer Belüftung zu erteilen, war eine Stromstärke von $\mathfrak{S} = 2 \cdot 10^{-5}$ A erforderlich.

Die hier angeführten Werte stellen typische Beispiele aus einer größeren Anzahl von Versuchen dar. Die Einzelwerte zeigten untereinander Streuungen, wie sie für Korrosionsversuche charakteristisch sind.

Die beschriebene Methode zum Nachweis radialer Korrosionsströme hat den Vorteil, daß sie sich nicht nur für Ferromagnetica, sondern für alle Unterlagen, die etwa als Bleche auf den Polschuh gelegt werden können, anwenden läßt und daß sie für jede Konzentration der Flüssigkeit brauchbar ist, außerdem, daß der Ablauf der Korrosion nicht durch

den Zusatz von Indikatoren gestört wird; dafür könnte aber die Reaktion im Magnetfeld wegen der dem System aufgeprägten Bewegung und der Wirkung des Feldes selbst⁴ gewissen Änderungen unterliegen, insofern man das Magnetfeld während des ganzen Ablaufes des Vorganges einwirken läßt.

Außer mit KCl-Lösungen sind — mit ähnlichen Ergebnissen — auch Versuche mit verdünnten Säuren und anderen Salzen ausgeführt worden. Dabei ist zu beachten, daß nicht in allen Fällen die Drehungen der Flüssigkeiten auf Korrosionsströme, die von differentieller Belüftung herrühren, zurückzuführen sind (z. B. bei Kupfersulfat-, Eisenchloridlösungen usw.); dies läßt sich aber stets leicht experimentell durch unterschiedliche Belüftung feststellen.

Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

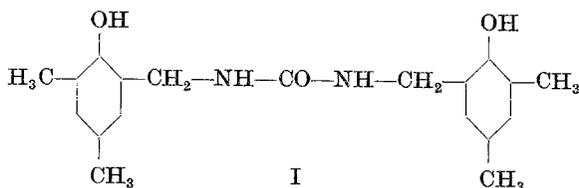
I. kurze Mitteilung: Über die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate.

Von
G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Die Umsetzung von Harnstoff mit 2 Mol Formaldehyd im alkalischen Medium führt nach *A. Einhorn* und *A. Hamburger*¹ bei rechtzeitiger Unterbrechung der Kondensation zum Dimethylolharnstoff, während nach längerer Kondensationsdauer höhermolekulare, schwer lösliche Produkte entstehen. Diese werden durch Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zu dem *N,N'*-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid (I) gespalten. Der Körper I entsteht in Ausbeuten



bis zu 90%. Auf Grund dieser Tatsachen kann angenommen werden, daß es sich in dem oben angeführten, höhermolekularen Produkten um

⁴ Vgl. *S. S. Bhatnagar* und *K. N. Mathur*, *Magnetochemistry*, S. 326, London: McMillan & Co. 1935.

¹ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 41, 24 (1908).