

Über den Zusammenbruch der Oxydfilme auf Metalloberflächen in sauren Dämpfen und den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion

Von W. FEITKNECHT*

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

1. Einleitung

Es ist heute allgemein anerkannt, daß sich die meisten Metalle an der Luft mit einem sehr dünnen Oxydfilm überziehen, der vor einem weiteren Angriff durch molekularen Sauerstoff schützt. VERNON¹ und Mitarbeiter haben in umfangreichen Arbeiten gezeigt, daß die atmosphärische Korrosion dieser Metalle darauf zurückzuführen ist, daß dieser Oxydfilm unter dem Einfluß von Verunreinigungen in der Luft, vor allem von SO₂, zusammenbricht.

Bei der Untersuchung der Korrosion von Eisen, Nickel, Kupfer und Zink in synthetischer Atmosphäre, mit bekannten Mengen von SO₂ und Wasserdampf, stellte er die folgenden bemerkenswerten Tatsachen fest.

1. Der Angriff erfolgt nur rasch, wenn eine kritische Feuchtigkeit von etwa 70 % überschritten wird.
2. Unter gleichen Bedingungen ist der Angriff bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden; beim Eisen ist er viel größer als bei den übrigen erwähnten Metallen. Die Korrosionsprodukte, welche sich beim Kupfer bilden, schützen das Metall.
3. Beim Eisen ist das Korrosionsprodukt Hydroxyd, bei den andern Metallen normales oder basisches Sulfat oder Gemische von beiden oder ein Gemisch von Sulfat und Schwefelsäure.

Von anderen Arbeiten, welche sich mit atmosphärischer Korrosion befassen, seien nur diejenigen von ANDERSON und FULLER² und von MORRAL³ erwähnt. Mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen konnten diese Autoren das in einer gewöhnlichen Atmosphäre auf Zink gebildete Korrosionsprodukt als ein basisches Carbonat identifizieren. In einer Atmosphäre, welche SO₂ enthält, kann sich basisches Sulfat bilden, wie wir bei «weißem Rost», der sich an galvanisierten Drähten in Bern gebildet hatte, nachweisen konnten.

VERNON hat die theoretischen Aspekte seiner umfangreichen Beobachtungen besprochen und schon die besondere Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der festen Korrosionsprodukte gelenkt. Die Frage der kritischen Feuchtigkeit ist theoretisch auch von PATTERSON und HEBBS⁴ behandelt worden. Es scheint jedoch, daß bis heute noch keine allgemeine Theorie des Zusammenbruchs der primären Oxydfilme und der Korrosion von Metallen in Säuredämpfen entwickelt worden ist.

Wir begannen unsere Arbeit auf diesem Gebiete vor mehreren Jahren mit der Absicht, die Erscheinungen der atmosphärischen Korrosion und die Eigenschaften der Korrosionsprodukte miteinander in Beziehung zu bringen und auf diese Weise allgemeinere Gesichtspunkte über das verschiedene Verhalten der Metalle in säuredampfhaltiger Luft zu gewinnen.

Wesentlich für ein theoretisches Verständnis der Erscheinungen der Korrosion von Metallen in einem Säuredampf ist die Kenntnis der chemischen und thermochemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte. Es sind, wie schon erwähnt, Oxyde, Hydroxyde, basische und normale Salze; die basischen Salze scheinen eine besonders große Bedeutung zu haben.

Diese Verbindungen und insbesondere die basischen Chloride werden seit einer Reihe von Jahren am Institut für anorganische Chemie der Universität Bern studiert⁵. Der Einfluß dieser festen Produkte auf die *Korrosion in wässrigen Lösungen* wurde kürzlich am Beispiel des Zinks untersucht und die allgemeinen chemischen und thermochemischen Grundsätze erörtert, die für den Ablauf des Angriffs maßgebend sind⁶. Neuerdings wurde gezeigt, daß analoge Grundsätze für die Korrosion von Cadmium gelten⁷.

Zur Festlegung ähnlicher Grundsätze für die *Korrosion von Metallen in Säuredämpfen* begannen wir mit der Untersuchung des Angriffs von Zink, Cadmium, Nickel, Eisen und Kupfer durch Chlorwasserstoff. Wir wählten salzsaure Dämpfe, da die basischen Chloride dieser Metalle besser bekannt sind als die basischen Sulfate und weil das Verhalten von Salzsäure etwas einfacher ist als das des praktisch wichtigeren SO₂. Unsere Versuche wurden hauptsächlich von theoretischen Gesichtspunkten aus unternommen, die Resultate dürften auch einen direkten praktischen Wert haben, da in Laboratorien und Fabriken, wo sich Salzsäuredämpfe bilden, stets starke Korrosionserscheinungen auftreten. Die Einzelergebnisse unserer Untersuchungen sind, soweit sie abgeschlossen sind, mitgeteilt worden⁸⁻¹¹, im folgenden sollen die wesentlichsten daraus gewonnenen Folgerungen zusammengefaßt werden.

2. Die Methoden

Da es unser Ziel war, umfangreicheres Material (mehr orientierender Art) zu sammeln, bedienten wir uns recht

* Nach einem Vortrag, gehalten an der «International Conference on Surface Reactions» in Pittsburgh 1948; einige inzwischen gesammelten Erfahrungen sind mit verwertet worden.

¹ Als zusammenfassende Arbeit vgl. W. H. G. VERNON, *Chem. & Ind.* 47, 314 (1943).

² E. A. ANDERSON und M. L. FULLER, *Metals & Alloy* 10, 282 (1939).

³ F. R. MORRAL, *Trans. Electrochem. Soc.* 77, 279 (1940). [(1931)].

⁴ W. S. PATTERSON und L. HEBBS, *Trans. Faraday Soc.* 27, 277

⁵ Vgl. die Publikationen von W. FEITKNECHT und Mitarbeitern in den *Helv. Chim. Acta* von 1933 an. [192 (1947)].

⁶ F. AEDI, Diss. Bern 1947; W. FEITKNECHT, *Métaux & Corr.* 22,

⁷ E. WYLER, Diss. Bern 1949; W. FEITKNECHT und E. WYLER, *Helv. Chim. Acta* 34, 2269 (1951).

⁸ K. BÜRGI, Diss. Bern 1939.

⁹ H. ZIEGLER, Diss. Bern 1946.

¹⁰ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 29, 1801 (1946).

¹¹ K. LEU, Diss. Bern 1949.

einfacher Methoden. Proben von passender Form und Größe und auf verschiedene Weisen behandelt (mechanisch oder elektrolytisch poliert oder geätzt) wurden in einer Atmosphäre mit einem bekannten Gehalt an HCl, meistens mit Wasserdampf gesättigt, aufgehängt.

In den meisten Fällen wurde Salzsäure von bekanntem Dampfdruck in ein großes Reagensglas von 2 cm Durchmesser gegeben und die Probe in einem bestimmten Abstand über der Oberfläche der Säure aufgehängt. Der Dampf der Säure diffundiert bei dieser Versuchsanordnung von unten zur Metallprobe, und da der Diffusionskoeffizient der Salzsäure bekannt ist, kann die maximale Menge, welche hinaufdiffundieren kann, berechnet werden. Der Angriff erfolgt bei dieser Anordnung hauptsächlich unten an der Probe.

Die Korrosionsprodukte wurden röntgenographisch identifiziert. Die morphologischen Veränderungen der Oberfläche während des Angriffs wurden mit dem Mikroskop und bei den spätern Versuchen¹¹ vor allem mit dem Elektronenmikroskop verfolgt. Die Geschwindigkeit des Angriffs wurde durch Wägen der Proben in bestimmten Zeitabständen ermittelt. In Fällen, wo eine bestimmte Verbindung bekannter Zusammensetzung gebildet wird, kann die ungefähre Menge des umgesetzten Metalls aus der Gewichtszunahme berechnet werden. Im Falle, daß mehrere Verbindungen entstehen und zur Erreichung genauerer Umsetzungsdaten wurde das Korrosionsprodukt am Ende des Versuchs aufgelöst, analysiert und die Gewichtsabnahme der Metallprobe bestimmt.

3. Form, Verteilung und chemische Natur der Korrosionsprodukte

Zusammenfassend ergibt sich, daß drei Angriffsarten unterschieden werden können.

a) Der Film bricht an isolierten Punkten zusammen, und dort beginnt die Korrosion, während die Gebiete dazwischen vorerst unangegriffen bleiben. Mit der Zeit wachsen die zuerst gebildeten Zentren und es entstehen neue, so daß zum Schluß die ganze Oberfläche mit Korrosionsprodukt bedeckt ist.

Diese Korrosionsart ist von VERNON¹² für das *Rosten von Eisen* in SO₂-haltiger Luft beschrieben worden. Die Erscheinungen sind in HCl-Dämpfen bei niedrigen Drucken ganz ähnlich⁹. Der Rost besteht aus Eisen(III)-hydroxyd, und zwar läßt sich stabiles α -FeOOH bei langsamer, metastabiles γ -FeOOH bei rascherer Bildung nachweisen. (Über die bei höhern HCl-Drucken gebildeten Produkte vgl. Tab. 1.)

Nickel zeigt die gleiche Angriffsart. Bei niedrigen HCl-Drucken (ca. 0,02 bis 0,002 mm) bilden sich über den angegriffenen Stellen kleine Tropfen von Nickelchloridlösung. Nach einiger Zeit scheidet sich darin basisches Nickelchlorid III ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Ni}[\text{OH}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aus, und schließlich entstehen trockene Pusteln dieser Verbindung¹⁰. Werden die Proben zuerst erhitzt, so daß sich ein

etwas dickerer Oxydfilm bildet, dann erfolgt der Angriff nur an ganz wenigen Stellen, der Oxydfilm wird unverändert vom Metall abgehoben und das Korrosionsprodukt bildet sich darunter.

Bei höheren HCl-Drucken bilden sich die in Tab. 1 erwähnten Produkte.

Tab. 1. Chemische Natur der Korrosionsprodukte in HCl-Dampf

Metall	Korrosionsprodukte		
	HCl-Druck niedrig	HCl-Druck mittel	HCl-Druck hoch
Zn	$\text{ZnCl}_2, 4\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}$ (bis 0,016 mm)	Lösung von ZnCl_2 (von 0,4 mm an)	Lösung von ZnCl_2 und HCl
Cd	CdClOH (bis 0,012 mm)	$\text{CdCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ fest wenig Lösung	$\text{CdCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; Lösung, HCl
Ni	$\text{NiCl}_2, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, 3\text{H}_2\text{O}$ (bis 0,016 mm)	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ (von 0,4 mm an)	$\text{NiCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$; HCl (von 2 mm an)
Fe	FeOOH	$\text{FeCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Lösung von FeCl_3 ; HCl
Cu	Cu_2O ; CuCl $\text{CuCl}_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; (CuO)	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; Lösung, HCl

b) Die zweite Angriffsart wurde bei Zink und Cadmium beobachtet. In diesem Falle überzieht sich das Metall zuerst mit einer glatten durchsichtigen Schicht, die unter geeigneten Bedingungen Interferenzfarben bis zu vierter Ordnung zeigt. Bei fortschreitendem Angriff wird die Schicht matt und grau und in einer untern Zone wachsen aus dieser grauen Schicht dichtgedrängt weiße Höcker aus; die weitere Umsetzung erfolgt fast nurmehr unten an der Probe.

Die Natur der Korrosionsprodukte ist aus Tab. 1 ersichtlich.

c) Kupfer zeigt eine dritte Angriffsart. Zuerst entsteht ein glatter glänzender Film von Kupfer(I)-oxyd. Unter geeigneten Bedingungen treten Interferenzfarben bis zur vierten Ordnung auf. Nach einiger Zeit wird die Oberfläche rauh, indem sich über dem Oxyd eine Schicht von Kupfer(I)-chlorid bildet. Die darunter befindliche Kupfer(I)-oxydschicht nimmt weiter an Dicke zu, und die Proben erhalten die für diese Verbindung typische rote Farbe. Später wird die Oberfläche der Proben dunkler und kann fast schwarz werden. Schließlich bildet sich auch basisches Chlorid; es erscheint in zwei verschiedenen Ausbildungsformen. Meistens bildet es sich an isolierten Punkten, vor allem unten und an den Rändern der Proben. Nebst dem entsteht es auch als dünne Schicht auf Flächen zwischen den Angriffszentren.

Es wird häufig angegeben, daß das bei der Korrosion gebildete basische Kupferchlorid identisch mit dem natürlichen Atacamit ist. Wir fanden kürzlich, daß basisches Kupferchlorid in vier polymorphen Formen auftritt¹³. Das bei unseren Korrosionsversuchen gebildete basische Kupferchlorid ist nicht identisch mit Atacamit,

¹² W. H. G. VERNON, Trans. Faraday Soc. 31, 1678 (1935).

¹³ W. FEITKNECHT und K. MACET, Helv. Chim. Acta 32, 1639 (1949).

sondern mit dem von uns als die γ -Modifikation bezeichnete und dürfte dem Paratacamit¹⁴ entsprechen.

Bei höheren HCl-Drucken bildet sich normales Chlorid (s. Tab. 1).

In einigen wenigen Versuchen mit Zink und Eisen wurde die Frage des Einflusses der Feuchtigkeit geprüft. Wir fanden, daß beim Zink sogar bei einem Dampfdruck des Wassers von nur 0,4 mm, d. h. ungefähr 2,5 % Feuchtigkeit, ein beträchtlicher Angriff stattfindet und daß das Korrosionsprodukt nach einiger Zeit feucht wird. Nur bei Anwendung von sehr trockenem HCl-Dampf wird das Zink nicht angegriffen.

Eisen wird in einer Atmosphäre mit 10 und 20 % Feuchtigkeit stark angegriffen, wobei sich eine Lösung von FeCl₃ bildet, die sich über die ganze Probe ausbreitet.

Die Tatsache, daß die kritische Feuchtigkeit bei Zink und Eisen in einer HCl-haltigen Atmosphäre so niedrig ist, steht im Zusammenhang mit der Hygroskopizität der Chloride dieser Metalle.

4. Die Geschwindigkeit des Angriffs

Die Angriffsgeschwindigkeit haben wir hauptsächlich bei niedrigen HCl-Drucken studiert. Bei der in 2 angegebenen Versuchsmethode zeigen Zn, Cd, Ni und Fe eine mit der Zeit fast linear erfolgende Gewichtszunahme. Drei typische vergleichbare Kurven sind in Abb. 1 wiedergegeben. Beim Eisen ist die Gewichtszunahme fast zehnmal so rasch wie beim Zink. In allen Fällen ist die Gewichtszunahme ungefähr proportional dem Dampfdruck.

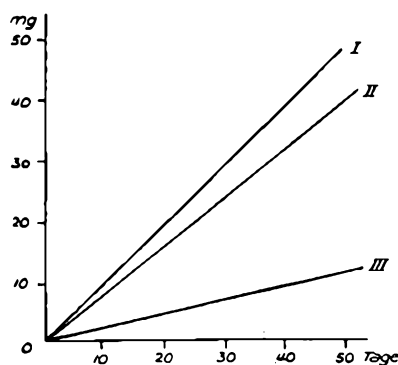


Abb. 1. Gewichtszunahme von Zn (I), Ni (II) und Cd (III) in HCl von 0,016 mm

Aus der Gewichtszunahme und der Formel des gebildeten basischen Salzes läßt sich bei Zn, Cd und Ni die in einer bestimmten Zeit zerstörte Menge Metall abschätzen. Andererseits läßt sich für die in 2 angegebene Methode berechnen, wie viel HCl durch Diffusion an die Metallprobe gelangt, unter der Voraussetzung, daß der HCl-Druck an dieser praktisch Null ist, d. h. daß sämtliche an die Probe gelangenden HCl-Molekeln absorbiert und zur Umsetzung des Metalls zu basischem Salz verbraucht werden. Aus dem Vergleich der so er-

haltenen Daten ergibt sich, daß bei den oben erwähnten Metallen jede an die Oberfläche der Probe gelangende HCl-Molekel gerade soviel Metall zerstört, wie zur Bildung eines Formelgewichtes von basischem Salz benötigt wird, wenn man die Formel $Me_n(OH)_mCl$ schreibt. Da die Formeln der Hydroxysalze der drei erwähnten Metalle $Zn_{2,5}(OH)_4Cl$, $Ni_{1,5}(OH)_2Cl$ und $CdOHCl$ lauten, ist das atomare Verhältnis der zerstörten Metallmengen $Zn : Ni : Cd = 2,5 : 1,5 : 1$. Die stark verschiedene Gewichtszunahme ist also auf die verschiedene Zusammensetzung der Hydroxysalze zurückzuführen.

Beim Zink ist kürzlich die Angriffsgeschwindigkeit in umfangreichen Versuchen in der Weise weiter untersucht worden, daß die festen Überzüge abgelöst, die Gewichtsabnahme der Proben bestimmt und die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte analytisch ermittelt wurden¹⁵. Es ergab sich, daß die aus den orientierenden Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen innerhalb eines recht großen Druckgebietes der HCl (0,0013 bis 0,08 mm bei unserer Versuchsanordnung) durchaus richtig sind. Der Chlorgehalt der Korrosionsprodukte entspricht tatsächlich der Menge, wie sie unter der oben angegebenen Voraussetzung aus der Diffusionsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs berechnet werden kann. Das Verhältnis Cl : Zn ist von einem Druck von 0,003 mm an tatsächlich rund 1 : 2,5. Bei kleineren Drucken sind besonders in den ersten Stadien die Korrosionsprodukte chloridärmer; es wird also durch 1 HCl mehr Zink zerstört.

Da beim Eisen kein basisches Chlorid gebildet wird, vernichtet der die Probe erreichende Chlorwasserstoff viel mehr von diesem Metall, d. h. fast 10mal soviel wie bei Zn.

Kupfer nimmt eine Stellung zwischen Eisen und den ersten drei Metallen ein, indem es Oxyd, basisches Chlorid und CuCl bildet. Da das Verhältnis der verschiedenen Produkte sich mit dem HCl-Druck und mit der Zeit ändert, ist die durch eine das Metall erreichende HCl-Molekel zerstörte Kupfermenge von den Versuchsbedingungen und der Versuchsdauer abhängig. Pro HCl werden 1,5–4 Cu zerstört.

5. Die ersten Stadien des Zusammenbruchs des Oxydfilms bei Zink und Kupfer

Die ersten Stadien des Zusammenbruchs des primären Oxydfilms bei Zink und Kupfer wurden elektronenmikroskopisch untersucht¹¹.

Zu diesem Zweck wurden zunächst von der Oberfläche der Metallproben nach geeigneter Vorbehandlung nach dem Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren^{16,17} elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Dann wurden die Proben eine bestimmte Zeit im HCl-Dampf belassen und die Änderungen der Oberfläche unter Verwendung der gleichen Technik verfolgt.

¹⁵ Unveröffentlichte Versuche von H. KLEINER.

¹⁶ R. D. HEIDENREICH und V. G. PECK, J. Appl. Physics 14, 23 (1943).

¹⁷ W. FEITKNECHT und K. HUBER, Metallurgia Ital. 2, 53 (1950).

¹⁴ C. FRONDEL, Min. Mag. 29, 34–45 (1950).

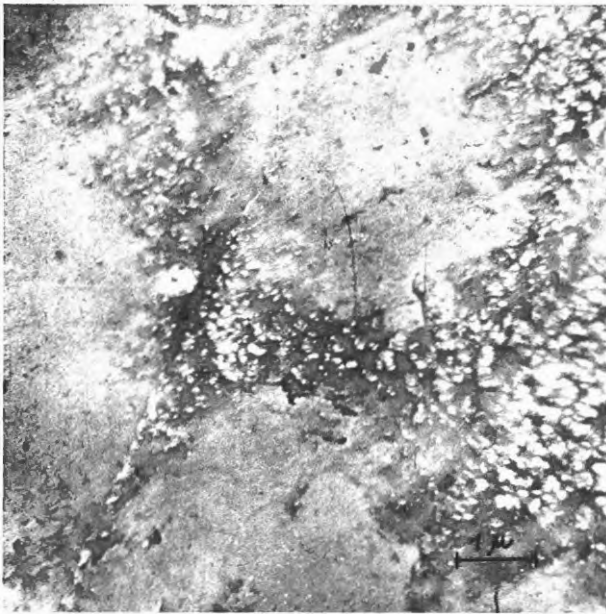


Abb. 2. Elektrolytisch poliertes Zn, Beginn des Angriffs

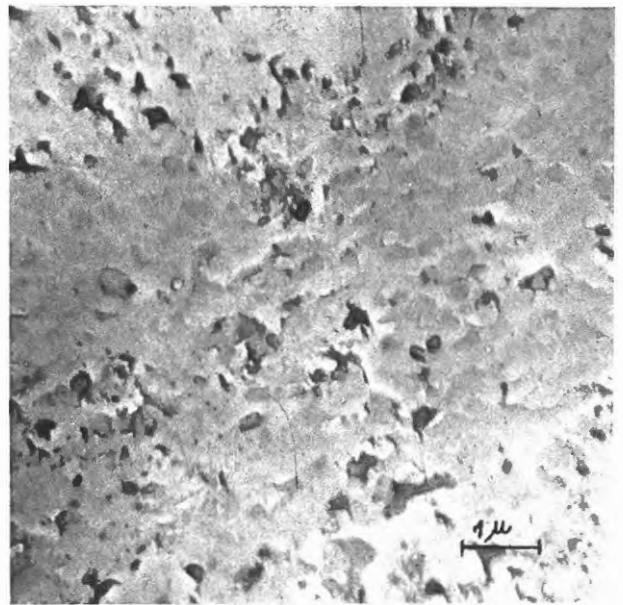


Abb. 4. Film von basischem Zn-Chlorid, Interferenzfarben

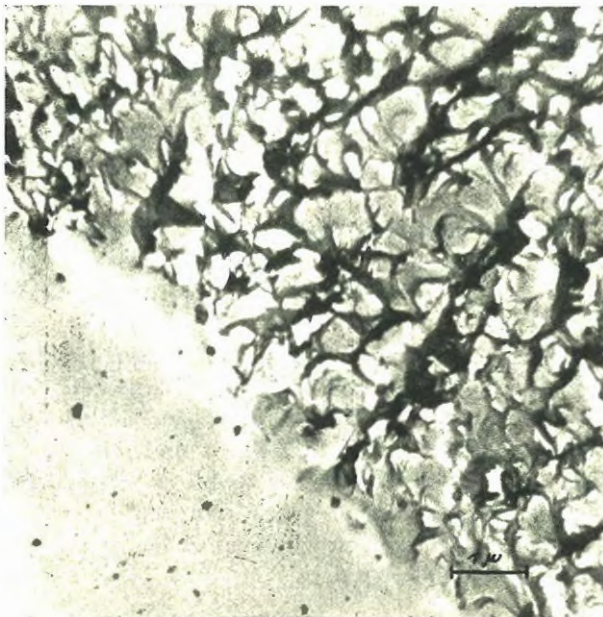


Abb. 3. Geätztes Zn (rekristallisiert), Beginn des Angriffs

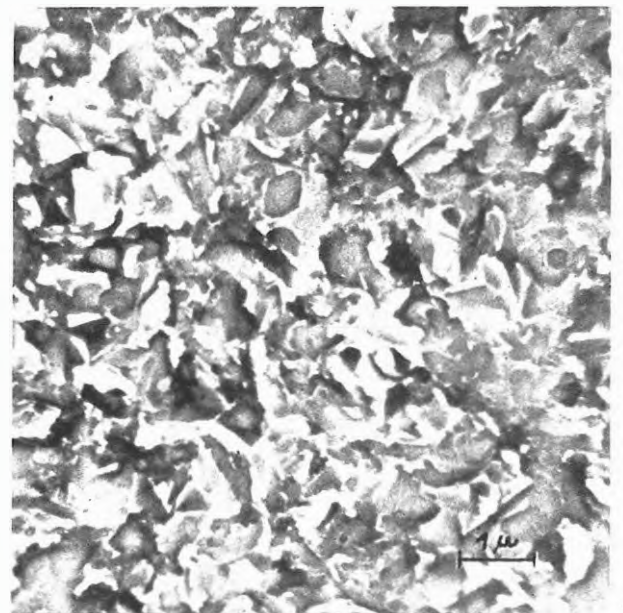


Abb. 5. Rauher Film von basischem Zn-Chlorid

a) Die *Versuche mit Zink* wurden zum Teil mit Proben durchgeführt, die elektrolytisch in Natronlauge poliert worden waren. Man erhält dabei eine Oberfläche, die ganz schwach aufgeraut ist^{17,18} (vgl. Abb. 2, raue Stellen). Nebstdem wurden rekristallisierte und schwach geätzte Bleche verwendet. Bei diesen zeigte jeder Kristallit eine charakteristische unregelmäßige Ätzstruktur¹⁷ (vgl. Abb. 3, obere Hälfte).

Bei unserer Versuchsordnung, bei der die HCl-Dämpfe von unten nach oben über die Proben diffundierten, gelang es, elektronenmikroskopische Bilder aus

der Grenzzone zwischen angegriffenem und unangegriffenem Metall zu machen. Aus den Bildern 2 und 3 ist ersichtlich, wie sich von unten her mit mehr oder weniger regelmäßiger Grenze ein glatter Film über die raue Metalloberfläche schiebt, zuerst die Vertiefungen ausfüllt, um nachher auch die Spitzen zuzudecken.

Der Film besteht aus sehr fein dispersem Hydroxychlorid, beim weitem Einwirken der HCl wird er dicker, bleibt aber zunächst während des Stadiums der Interferenzfarben weitgehend glatt (Abb. 4). Später findet eine Umkristallisation des Hydroxychlorids statt; elektronenmikroskopisch werden an der Oberfläche unregelmäßige Kristallplättchen sichtbar (Abb. 5).

¹⁸ K. HUNEN, *Chimia* 4, 54 (1950).

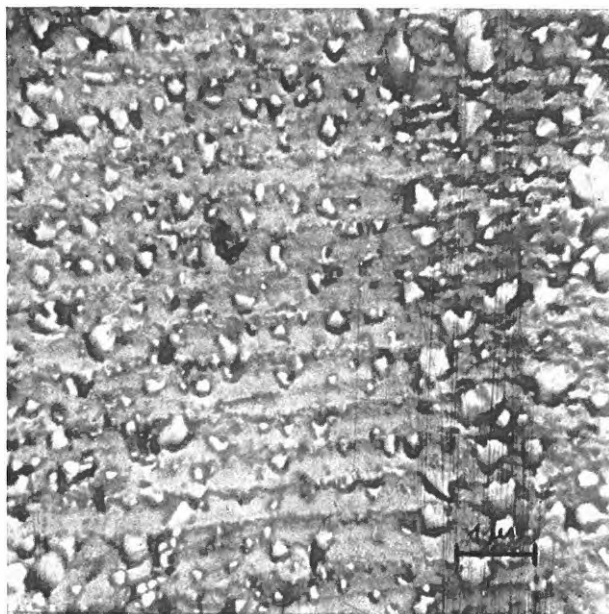


Abb. 6. Cu_2O -Schicht mit schwacher Ätzstruktur des darunterliegenden Cu, kleine unregelmäßige Kristalle von CuCl ($p_{\text{HCl}} = 0,016 \text{ mm}/2\text{h}$)

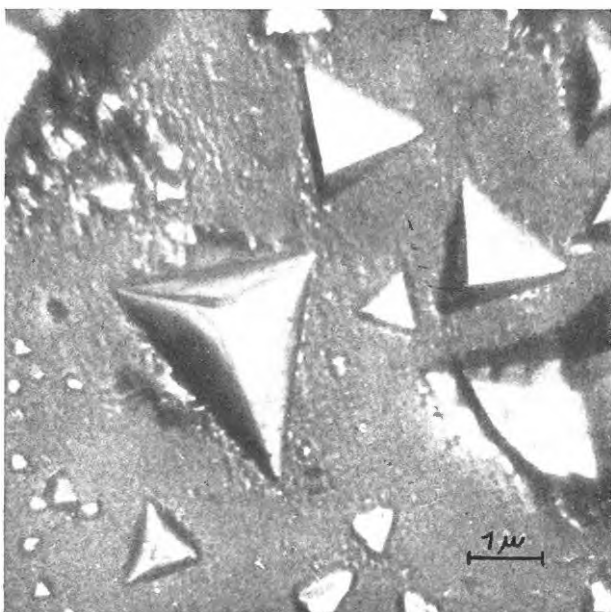


Abb. 7. Glatte Schicht von Cu_2O , regelmäßige Kristalle von CuCl ($p_{\text{HCl}} = 0,016 \text{ mm}/96\text{h}$)

b) Beim Kupfer wurden die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mit rekristallisierten und schwach geätzten Blechen ausgeführt. Die relativ großen Kristallite zeigten meistens eine lineare, seltener eine körnige Oberflächenstruktur^{10,12,11}.

Es wurde schon erwähnt, daß sich die Proben in feuchtem HCl-Dampf zunächst mit einer allmählich dicker werdenden Schicht von Cu_2O überziehen. Dabei wird die Oberflächenstruktur undeutlicher, und unter günstigen Bedingungen wird die Schicht glatt. Nach einiger Zeit

¹⁰ L. WEGMANN und H. STUDER, *Chimia* 4, 26 (1950).

bilden sich auf der Cu_2O -Schicht Kristalle von CuCl. Die Bildung von CuCl ist rascher bei einem höheren HCl-Druck und beginnt meistens, bevor der Oxydfilm glatt geworden ist (Abb. 6). Die Geschwindigkeit der Bildung von CuCl hängt auch von der Orientierung der Kristallite ab, was schon mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Nach einer bestimmten Einwirkungszeit ist bei ein und derselben Probe die Oberfläche von einigen Kristalliten ganz mit CuCl bedeckt, während andere mehr oder weniger frei davon sind. Abb. 7 zeigt einen Kristalliten, auf dem die CuCl-Bildung besonders langsam erfolgte und zu regelmäßigen Kristallen führte.

Im allgemeinen wurde die Cu_2O -Schicht bei niedrigem HCl-Druck dicker, und es konnten unter diesen Bedingungen Schichten von einigen 1000 Å Dicke erhalten werden, bevor sich CuCl zu bilden begann. Die röntgenographische Untersuchung abgekratzter Schichten ergab, daß sie aus sehr kleinen Kriställchen von nur wenigen 100 Å Durchmesser bestanden.

Die Größe der CuCl-Kristalle in den schließlich ent-

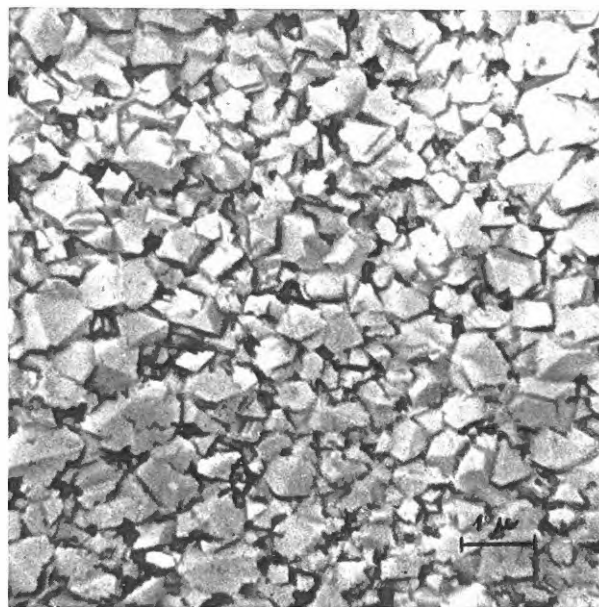


Abb. 8. Oberfläche einer CuCl-Schicht, kleiner HCl-Druck

stehenden zusammenhängenden Schichten variiert mit dem HCl-Druck. Abbildungen 8 und 9 geben Bilder von Oberflächen von Schichten, die bei kleinem bzw. größerem HCl-Druck erhalten wurden.

Es wurde schon erwähnt, daß die Oberfläche bei längerem Angriff durch HCl dunkel wird, und besonders wenn die Proben aus dem Gefäß mit dem HCl-Dampf genommen werden, kann sie sich stellenweise mit einem dünnen schwarzen Film überziehen. Dies ist der Bildung einer äußerst dünnen CuO -Schicht zugeschrieben worden, die die Oberfläche der CuCl-Kristalle überzieht. Diese

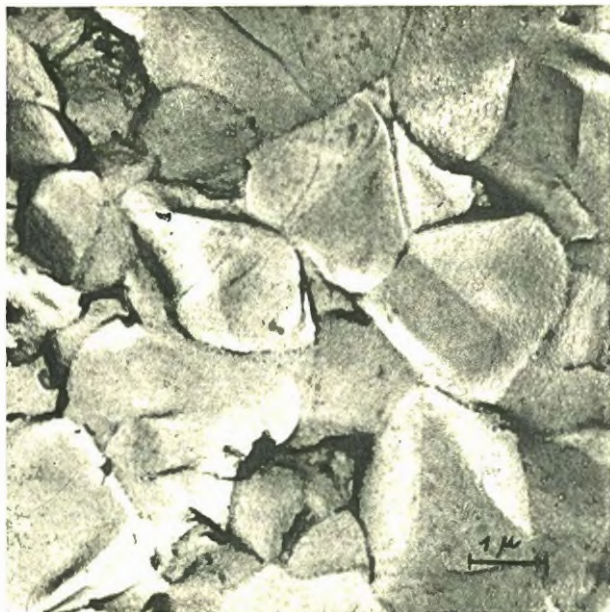


Abb. 9. Oberfläche einer CuCl-Schicht, größerer HCl-Druck mit dünnem CuO-Film überzogen



Abb. 10. Umwandlung von CuCl-Kristallen in basisches Chlorid

erscheinen dann ganz wenig rauh, da der CuO-Film eine feinkörnige Struktur besitzt (Abb. 9).

Das in den späteren Studien auftretende *basische Chlorid* kann sich nach zwei verschiedenen Mechanismen bilden. Einerseits kann es durch Oxydation und Hydrolyse der CuCl-Kristalle entstehen und bildet dann die früher erwähnten ausgedehnten grünlichen Flächen. Die Umwandlung der CuCl-Kristalle kann auch elektronenmikroskopisch leicht erkannt werden (Abb. 10).

Die größeren *Auswüchse von basischem Chlorid* bilden sich nach einem ganz andern Mechanismus. Unter jedem Auswuchs ist im Metall ein Loch, das teilweise mit CuCl

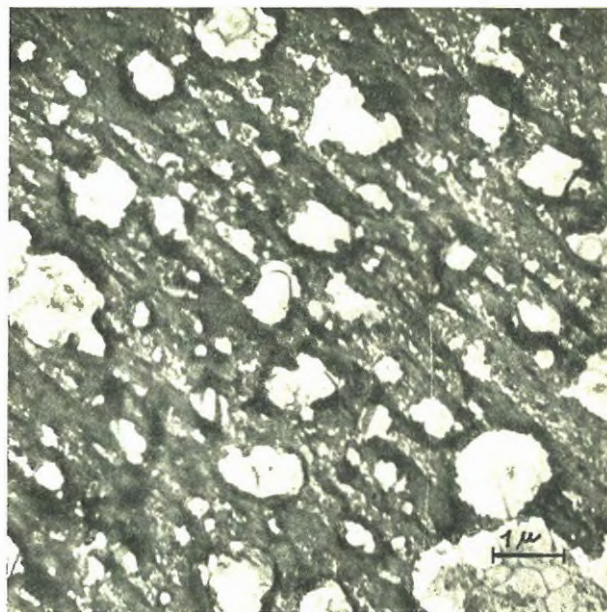


Abb. 11. Thermisch gebildete Cu₂O-Schicht: durch kurzen Aufenthalt in HCl-Dampf (0,016 mm/h) haben sich darauf unregelmäßige CuCl-Kristalle gebildet

ausgefüllt ist. Aus dem Aussehen und der Verteilung der Auswüchse ist zu schließen, daß sie nur an Stellen entstehen, wo sich kleine Tropfen von Feuchtigkeit kondensierten.

Eine Bestätigung dieser Auffassung ergibt sich aus folgendem Versuch. Auf eine Probe, die durch Einwirkung von HCl-Dampf mit einer Schicht von Cu₂O und CuCl bedeckt war, wurde ein Wassertropfen gegeben und die Probe wieder in das Gefäß mit HCl gehängt. Nach einem Tag war der Tropfen verschwunden, und an der Stelle, wo er sich befunden hatte, war ein grüner Auswuchs entstanden.

Kurze Zeit an der Luft erhitztes Kupfer, das mit einer etwas dickeren Oxydschicht bedeckt ist, verhielt sich in einer HCl-haltigen Atmosphäre anders. Die Oxydschicht scheint nicht dicker zu werden; es bilden sich vielmehr darauf sehr schnell CuCl-Kristalle, und sie wachsen rascher als auf nichterhitztem Kupfer (Abb. 11).

6. Der Mechanismus des Zusammenbruchs der Oxydfilme

a) Allgemeine Theorie

Die mitgeteilten Tatsachen führen zum Schluß, daß die Korrosion von Metallen in feuchten Säuredämpfen *elektrochemischen* Prozessen zuzuschreiben ist. Aus der kritischen Feuchtigkeit und deren Zusammenhang mit der Löslichkeit der sich bildenden Salze muß man annehmen, daß eine dünne Feuchtigkeitsschicht nötig ist, damit ein Angriff stattfinden kann. Die in dieser Schicht aufgelöste Säure kann den primären Oxydfilm auflösen oder durch Spalten oder schwache Stellen durchdringen und die Metalloberfläche erreichen. An solchen *anodischen Punkten* können Ionen in die Feuchtigkeitsschicht

übertreten. Die mit dem Oxydfilm bedeckten Stellen werden zu *Kathoden*; hier werden die durch die Kationenbildung freigewordenen Elektronen vom Sauerstoff aufgenommen, und es bilden sich mit den Wasserstoffionen der Feuchtigkeitsschicht Hydroxylionen. Diese Vorgänge sind in Abb. 12 schematisch dargestellt. Die wei-

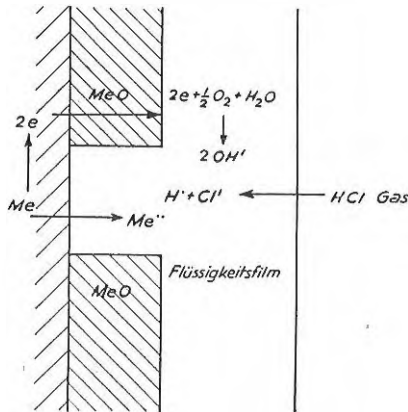


Abb. 12. Schematische Darstellung des ersten Angriffsstadiums

tere Veränderung der Oxydschicht hängt von den chemischen Eigenschaften des Oxyds des betreffenden Metalls ab. Die sekundären Korrosionsprodukte, die sich bilden können, sind gegeben durch die Ausfällungsprozesse, die sich zwischen den kathodisch gebildeten

Metallionen, den anodisch gebildeten Hydroxylionen und den aus der Atmosphäre in die Feuchtigkeitsschicht gelangenden Chlorionen abspielen können.

b) Die Chemie der festen Korrosionsprodukte

Die wichtigsten chemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte, die berücksichtigt werden müssen, sind deren Zusammensetzung und Beständigkeit in wässrigem Milieu, welche letztere am einfachsten durch das Löslichkeitsprodukt charakterisiert werden kann.

Die *Chemie der Oxyde der verwendeten Metalle* ist gut bekannt. Die Löslichkeitsprodukte können Tabellen entnommen oder aus der freien Energie berechnet werden. Die für die weitere Diskussion benötigten Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt; in Kolonne 2 sind die Löslichkeitsprodukte aufgeführt.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit der Oxyde und Hydroxychloride vom pH kann aus dem Löslichkeitsprodukt berechnet werden; sie ist in den Abbildungen 13 und 14 graphisch wiedergegeben.

Hydroxyd wurde nur beim Eisen erhalten, in allen andern Fällen sind neben Oxyd nur die Hydroxychloride und eventuell Chloride zu berücksichtigen. Das Löslichkeitsprodukt von Eisenhydroxyd hängt von dessen Form ab; der in Tab. 2 angegebene Wert ist einigermaßen willkürlich.

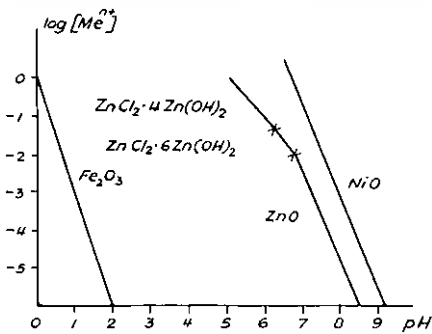


Abb. 13. Abhängigkeit der Löslichkeit von Fe₂O₃, NiO, ZnO und der basischen Zinkchloride vom pH

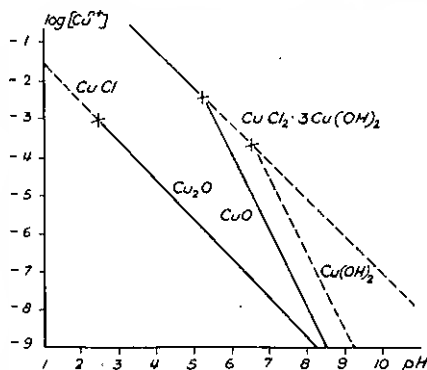


Abb. 14. Abhängigkeit der Löslichkeit basischer Kupferverbindungen vom pH

Tab. 2. Gleichgewichtsdaten der Korrosionsprodukte in HCl-Dampf

Verbindung	Löslichkeitsprodukt (K _L)	Untere Beständigkeitsgrenze molare Konzentration	Literatur
Fe ₂ O ₃	[Fe ³⁺][OH ⁻] ³ = 10 ⁻⁴²	-	20
FeOOH	[Fe ³⁺][OH ⁻] ³ = 10 ⁻³⁰	-	21
NiO	[Ni ²⁺][OH ⁻] ² = 10 ⁻¹⁶	-	22
NiCl ₂ ·2Ni(OH) ₂ ·3H ₂ O	-	~ 2,0	23
ZnO	[Zn ²⁺][OH ⁻] ² = 2,7 · 10 ⁻¹⁷	-	24
ZnCl ₂ ·6Zn(OH) ₂	[Zn ²⁺][OH ⁻] ^{1,71} [Cl ⁻] ^{0,20} = 1,2 · 10 ⁻¹⁶	1 · 10 ⁻⁷	24
ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂	[Zn ²⁺][OH ⁻] ^{1,6} [Cl ⁻] ^{0,4} = ~ 6 · 10 ⁻¹⁵	4,5 · 10 ⁻²	24
CuCl	[Cu ⁺][Cl ⁻] = 5,4 · 10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	18
Cu ₂ O	[Cu ⁺][OH ⁻] = 1,5 · 10 ⁻¹⁶	-	25
CuO	[Cu ²⁺][OH ⁻] ² = 1,0 · 10 ⁻²⁰	-	26
Cu(OH) ₂	[Cu ²⁺][OH ⁻] ² = 1,6 · 10 ⁻¹⁹	-	26
CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	[Cu ²⁺][OH ⁻] ^{1,5} [Cl ⁻] ^{0,6} = 1,5 · 10 ⁻¹⁷	2,3 · 10 ⁻³	13,26

²⁰ M. POURBAIX, *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées*, Delft 1945.

²¹ W. LATIMER, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, New York 1938 ($\Delta F = -50,4$ kcal).

²² Aus der Bildungsarbeit berechnet, K_L von Ni(OH)₂ beträgt 6 · 2 · 10⁻¹⁶ (R. NÄSÄNEN, Ann. Acad. Sci. Fenn. A 49, Nr. 2 (1942)).

²³ W. FEITKNECHT und A. COLLET, *Helv. Chim. Acta* 22, 1428 (1939).

²⁴ W. FEITKNECHT und E. HÄBERLI, *Helv. Chim. Acta* 33, 922 (1950).

²⁵ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 27, 771 (1944).

²⁶ R. NÄSÄNEN, *Ann. Acad. Sci. Fenn. A* 49, Nr. 7 (1942).

Die *Chemie der basischen Salze* ist erst kürzlich sorgfältiger untersucht worden, und für einige von ihnen sind jetzt zuverlässige Löslichkeitsprodukte bekannt. Aus diesen kann die Konzentration des Metallsalzes, bei welcher das basische Salz in Gleichgewicht ist mit einer andern Phase, nämlich Oxyd, Hydroxyd oder einem höher basischen Salz, berechnet werden. Die in diesem Zusammenhang interessierenden Daten stehen in Kolonne 4 der Tab. 2.

In verdünnten *FeCl₃-Lösungen* bilden sich keine basischen Salze. Die basischen Chloride von zweiwertigem Eisen werden sehr leicht oxydiert, und es wird schließlich FeOOH gebildet. Dabei entsteht intermediär eine dunkelgrüne Verbindung, der man die Formel $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{FeOCl}$ geben kann²⁷. Unter gewissen Bedingungen bildet sich diese Verbindung auf korrodierendem Eisen. Bei unseren Versuchen entstand sie bei etwas höheren HCl-Drucken, wurde aber weiter zu Fe₃O₄ oder FeOOH oxydiert. Im folgenden brauchen die basischen Chloride von Eisen nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Die Chemie der basischen Chloride von *Nickel* ist ziemlich kompliziert, sind doch fünf verschiedene Verbindungen gefunden worden²⁸. Von diesen wurde bei unseren Korrosionsversuchen nur Hydroxychlorid III ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) beobachtet. Die Beständigkeitsgrenzen und das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung konnten noch nicht ermittelt werden, da sich die Gleichgewichte von basischen Nickelverbindungen mit den Lösungen von Nickelsalzen außerordentlich langsam einstellen. Aus unseren Versuchen ist zu schließen, daß das beobachtete basische Chlorid nur in einer ziemlich konzentrierten Lösung gebildet wird.

Bei der Hydrolyse von *Zinksalzen* können sich basische Salze, Oxyd oder verschiedene Hydroxyde^{28, 29, 24} bilden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist im System ZnO/H₂O das $\epsilon\text{Zn}(\text{OH})_2$ die stabilste Verbindung. Sein Löslichkeitsprodukt ist fast das gleiche wie das des Oxyds. Da bei unsern Korrosionsversuchen keines der Hydroxyde auftrat, brauchen sie nicht in Betracht gezogen zu werden.

Aus einer sehr konzentrierten Lösung von ZnCl₂, i. e. mehr als ca. 7-m, scheidet sich bei der Hydrolyse ZnOHCl aus. Bei unseren Versuchen wurde es nicht gefunden, was zeigt, daß die Konzentration in der Feuchtigkeitsschicht kleiner als die oben angegebene ist.

Zu berücksichtigen sind Hydroxychlorid II ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$), Hydroxychlorid III ($\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$) und Zinkoxyd. Der Zusammenhang zwischen ihrer Löslichkeit und dem pH kann berechnet werden, da die Löslichkeitsprodukte bekannt sind. Für Lösungen, die nur Zn⁺⁺, Cl⁻ und H⁺ enthalten, ergibt sich der in Abb. 13 graphisch dargestellte Zusammenhang zwischen den angegebenen Hydroxyverbindungen und pH. Wir können

aus dem Diagramm und Tab. 2 entnehmen, daß bei einer Konzentration höher als $4,5 \cdot 10^{-2}$ -m Hydroxychlorid II stabil ist. Es wird schon ausgefällt, wenn die Lösung noch leicht sauer ist; bei größerer Zinkchlorid-Konzentration erhöht sich der Säuregrad. Hydroxychlorid III hat nur ein sehr enges Beständigkeitsgebiet. Die Tatsache, daß es bei unseren Versuchen nicht beobachtet wurde, bedeutet, daß die Konzentration der ZnCl₂-Lösung in der Feuchtigkeitsschicht höher als $4,5 \cdot 10^{-2}$ -m ist. Es sei erwähnt, daß bei der Untersuchung der Korrosion von Zink in Lösungen von NaCl Hydroxychlorid III des öfters festgestellt werden konnte⁹. Sinkt das pH unter 7, so kann Zinkoxyd aufgelöst oder in basisches Salz umgewandelt werden.

Im Falle des *Kupfers* müssen die Gleichgewichte mit dem ein- und dem zweiwertigen Ion berücksichtigt werden. Das einwertige Kupfer kann die Verbindungen Cu₂O und CuCl geben, da bei dieser Wertigkeitsstufe keine basischen Salze gebildet werden. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Cu₂O vom pH wird durch Kurve 1 (Abb. 14) wiedergegeben. Bei einem pH von annähernd 2 und einer Konzentration der Cu⁺-Ionen von 10⁻³ ist das Cu₂O im Gleichgewicht mit dem festen CuCl.

Das zweiwertige Kupferion kann CuO, Cu(OH)₂ und CuCl₂ · 3Cu(OH)₂ geben. Aus dem Diagramm ist zu sehen, daß das Hydroxyd bei allen Bedingungen unbeständig ist. Ferner ergibt sich, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei einem pH kleiner als ca. 4,5 Hydroxychlorid beständiger als das Oxyd wird.

c) Der Zusammenbruch des Oxydfilms bei Eisen und Nickel

Es wurde darauf hingewiesen, daß der Oxydfilm bei Eisen und Nickel nur an isolierten Punkten, offenbar schwachen Stellen, zusammenbricht, während er an den übrigen Stellen unangegriffen bleibt. Aus Tab. 2 kann man sehen, daß die Löslichkeit von Eisenoxyd sehr niedrig ist, doch wird die Konzentration der Salzsäure in der Feuchtigkeitsschicht so groß, daß das Oxyd aufgelöst werden sollte, wenn ein Gleichgewicht erreicht würde. Da die Löslichkeit von Nickeloxxyd wesentlich größer ist, sollte sich der Oberflächenfilm auf Nickel noch leichter auflösen und als ein Ganzes zusammenbrechen.

Die Tatsache, daß bei diesen Metallen kein vollständiger Zusammenbruch des Oxydfilms eintritt, muß der kleinen Lösungsgeschwindigkeit der Oxyde von Eisen und Nickel zugeschrieben werden. Es ist gut bekannt, daß sich das Eisenoxxyd in verdünnter Salzsäure nur langsam auflöst. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für das korrosive Verhalten von Eisen hat EVANS schon vor längerer Zeit hingewiesen, und kürzlich haben PRYON und EVANS die Lösungsgeschwindigkeit verschieden aktiver Eisenoxxyde in Salzsäure näher untersucht³⁰.

Die *Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxxyd* scheint bis jetzt nicht näher untersucht worden zu sein. Bei unseren

²⁷ G. KELLER, Diss. Bern 1948.

²⁸ W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta 13, 314 (1930).

²⁹ W. FEITKNECHT und H. WEIDMANN, Helv. Chim. Acta 26, 1560, 1911 (1943).

³⁰ M. J. PRYON und U. R. EVANS, J. Chem. Soc. 1949, 3330.

Untersuchungen über die basischen Nickelverbindungen fiel uns deren langsame Lösungsgeschwindigkeit auf. Wir haben deshalb durch ähnliche Versuche wie PNYOR und EVANS die Lösungsgeschwindigkeit von Nickeloxyd untersucht³¹. Bei Glühtemperaturen von 400° und mehr hergestellt, löst es sich ähnlich langsam auf wie Eisenoxyd. Kupferoxyd dagegen löst sich unter gleichen Versuchsbedingungen in verdünnter Salzsäure sehr viel rascher auf. Die kleine Lösungsgeschwindigkeit von NiO ist sehr bemerkenswert, da das Löslichkeitsprodukt relativ groß ist, wesentlich größer als bei CuO und sogar größer als bei ZnO (vgl. Tab. 2).

Der auf einzelne Stellen lokalisierte Zusammenbruch des Oxydfilms bei Eisen und Nickel ist deshalb nicht der thermodynamischen Löslichkeit zuzuschreiben; sie wird vielmehr beherrscht durch die *Kinetik der Auflösung*.

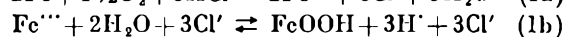
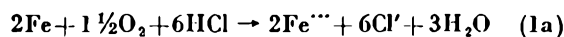
Dem Zusammenbruch des Filmes folgen *elektrochemische Prozesse*. Die angegriffenen Zentren werden zu Anoden, wo die Metallionen austreten; die Flächen mit dem unveränderten Oxydfilm entsprechen Kathoden. Da die Oxyde von Eisen und Nickel Halbleiter sind³², können die Elektronen durch die Oxydschicht wandern und mit Sauerstoff reagieren (vgl. Abb. 12).

In Übereinstimmung mit den verschiedenen chemischen Eigenschaften der basischen Verbindungen von Eisen und Nickel sind die sekundären Vorgänge bei beiden Metallen verschieden.

Die bei Eisen zunächst gebildeten Eisen(II)-Ionen werden bei niedrigen HCl-Drucken durch den Luftsauerstoff zu Eisen(III)-Ionen oxidiert. Da sich keine basischen Salze bilden können, fallen die Hydroxylionen, welche von den kathodischen Flächen zu den anodischen Angriffszentren diffundieren, Eisen(III)-hydroxyd aus, und zwar hauptsächlich als kristallisiertes FeOOH. Dies dürfte etwas Chlorid adsorbieren, aber die Chlorionen bleiben zur Hauptsache in der Feuchtigkeitsschicht gelöst und begünstigen den weiteren Angriff. Dank der sehr geringen Löslichkeit von Eisenhydroxyd wird es schon in leicht saurer Lösung ausgefällt.

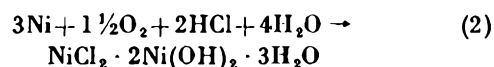
VERNON¹ nahm an, daß die *starke Korrosion von Eisen in sauren Dämpfen* darauf zurückzuführen sei, daß das zuerst gebildete normale Salz schnell hydrolysiert werde und Rost gebe, der den weiteren Angriff begünstige. Wir möchten den Grund für den starken Angriff in der Tatsache sehen, daß aus Lösungen von Eisen(III)-salzen *keine festen basischen Salze* ausgefällt werden können, sondern nur das sehr schwer lösliche Hydroxyd.

Infolge der geringen Löslichkeit des FeOOH erfolgt die Ausfällung schon bei relativ hoher Wasserstoffionenkonzentration. Die sich im gesamten an den anodischen Zentren, in den kathodischen Bezirken und in den dazwischenliegenden Zonen abspielenden Reaktionen können in folgende Gleichungen zusammengefaßt werden:



In der Feuchtigkeitsschicht reichern sich demnach die Cl⁻, die Fe⁺⁺⁺- und H⁺-Ionen an, ein Teil des Eisenchlorids wird zwar am Rost adsorbiert, im großen ganzen begünstigen aber die in der Feuchtigkeitsschicht gelösten Ionen den Angriff, der an das Metall gelangende Chlorwasserstoff wirkt demnach zum großen Teil als Katalysator.

Beim Nickel beginnt der Angriff in den Zentren und führt zu einer konzentrierten Nickelchloridlösung und zu Kondensation von Feuchtigkeit in Form von kleinen Tröpfchen. In diesen wird durch die von den kathodischen Bezirken hinzudiffundierenden Hydroxylionen das unter den gegebenen Bedingungen beständige Nickelhydroxychlorid ausgeschieden. Die zum Metall diffundierenden HCl-Dämpfe werden zum Schluß ganz in der festen Verbindung gebunden. Die in den kathodischen Zonen und in den anodischen Zentren getrennt stattfindenden Reaktionen können in einer Gleichung zusammengefaßt werden:



Aus dieser Gleichung wird ohne weiteres verständlich, daß die Geschwindigkeit des Angriffs durch die Diffusion der HCl-Dämpfe an die Metalloberfläche gegeben ist.

d) Der Zusammenbruch der Oxydschicht auf Zink

Beim Zink bricht der Oxydfilm in Übereinstimmung mit den Daten der Tab. 2 zusammen, sobald die Salzsäuredämpfe die Metalloberfläche erreichen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß sich schnell eine neue dickere Schicht bildet, wobei bei rauher Oberfläche zuerst die Vertiefungen ausgefüllt werden. Wir nehmen an, daß sehr kleine anodische und kathodische Zentren, *Mikrolokalelemente*, entstehen, wobei zunächst die Vertiefungen vorzugsweise anodisch, die Erhöhungen kathodisch zu sein scheinen. Bei fortschreitendem Angriff findet ein ständiger Wechsel der anodischen und kathodischen Stellen statt.

Die Zusammensetzung der Feuchtigkeitsschicht ist so, daß das basische Chlorid II entsteht. Dieses ist zunächst hochdispers und bildet eine optisch homogene Schicht mit sehr feinen Poren. Durch diese Poren können Zinkchlorid und Sauerstoff an die Metalloberfläche diffundieren und in der oben skizzierten Weise reagieren. Die Gesamtreaktion kann in folgender Gleichung zusammengefaßt werden:



Damit wird verständlich, daß der zudiffundierende Chlorwasserstoff der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist.

Im weiteren Verlauf des Angriffs findet eine Umkristallisation des zuerst gebildeten Hydroxychlorids statt;

³¹ W. FEITKNECHT und P. GRAF, *Chimia* 6, 20 (1952).

³² W. MEYER, *Z. Elektrochem.* 50, 274 (1944).

dies führt zu einer Auflockerung der Schicht, wodurch die Diffusion der reagierenden Gase an die Metalloberfläche erleichtert wird.

Diese Deutung des Angriffs von Zink in Salzsäuredampf wird durch die bei den Untersuchungen über die Korrosion von Zink in Zinkchloridlösung gemachten Beobachtungen gestützt³³.

Der Mechanismus des Angriffs von Cadmium scheint ganz ähnlich zu sein; Unterschiede sind dem Unterschied der Chemie der basischen Cadmiumchloride zuzuschreiben.

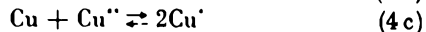
e) Der Zusammenbruch der Oxydschicht auf Kupfer

Das Verhalten von Kupfer ist etwas komplizierter, da Verbindungen im ein- und zweiwertigen Zustand auftreten können. Unsere Versuche zeigen, daß die primäre Oxydschicht sehr gleichmäßig und ganz anders als bei Eisen und Nickel zusammenbricht, sobald sie von HCl-Dämpfen erreicht wird.

Dies ist deshalb besonders interessant, weil Cu_2O in saurem Milieu weniger löslich ist als Eisenoxyd und vor allem Nickeloxyd. Die Lösungsgeschwindigkeit von Cu_2O ist aber größer. Diese ist kürzlich von FERRY und CARRITT³⁴ studiert worden, die Resultate dieser Autoren bestätigen unsere Auffassung.

Infolge des Zusammenbruchs des Primäroxydfilms bilden sich Mikrolokalelemente ähnlich wie auf Zink.

An den anodischen Stellen können folgende Reaktionen stattfinden:

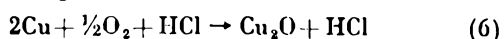


Für das Gleichgewicht (4c) gilt die folgende Gleichung:

$$\frac{(\text{Cu}')^2}{(\text{Cu}'')} = K = 1,8 \cdot 10^{-6} \quad (5)$$

An den anodischen Stellen dürfte das Verhältnis von $\text{Cu}' : \text{Cu}''$ durch Gleichung (5) gegeben sein. Aus den Löslichkeitsprodukten von Cu_2O und CuO (vgl. Tab. 2) folgt nun, daß bei diesem Verhältnis der $\text{Cu}' : \text{Cu}''$ -Ionen nur Cu_2O ausfällt. Die Bildung der Cu_2O -Schicht ist demnach thermodynamisch gegeben. Aus Abb. 14 ergibt sich, daß bis zu einem pH von ca. 2 Cu_2O gebildet wird, in stärker salzsaurem Milieu aber CuCl ausfällt.

In den ersten Stadien ist der Mechanismus des Dickerwerdens der Schicht einigermaßen gleich wie im Falle vom Zink beschrieben; der Unterschied ist der, daß eine poröse Schicht von feinkristallinem Cu_2O gebildet wird und nicht basisches Salz. Die Gesamtreaktion kann wie folgt zusammengefaßt werden:



HCl wirkt nur als Katalysator.

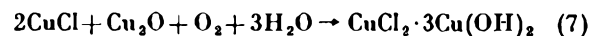
Durch das Dickerwerden der Oxydschicht wird die

Diffusion der HCl an die Metalloberfläche behindert, auf der äußern Seite der Schicht steigt die Konzentration der HCl und Cu_2O wird aufgelöst, und wenn das Löslichkeitsprodukt von CuCl überschritten wird, kristallisiert dieses aus. Aus dem Unterschied der Bildungsgeschwindigkeit von CuCl auf verschiedenen orientierten Kupferkristalliten schließen wir, daß die Porosität der Oxydschicht von der Lage des unterliegenden Metallkristalls abhängig ist. Eine durch Erhitzen des Kupfers in Luft gebildete Oxydschicht, die nicht porös ist, läßt die Salzsäure nicht an die Metalloberfläche gelangen; sie reagiert unmittelbar an der Cu_2O -Oberfläche unter Bildung von CuCl .

In den spätern Stadien können sich an der Oberfläche der Proben Flüssigkeitströpfchen kondensieren. Solche Stellen werden zu Anoden von größern Lokalelementen und es findet ein verstärktes Inlösengehen von Cu' - und entsprechend auch von Cu'' -Ionen statt. Die Cu' -Ionen werden unten in den Angriffszentren als CuCl , die Cu'' -Ionen durch die von den benachbarten kathodischen Bezirken zudiffundierenden OH' -Ionen außen als Hydroxychlorid ausgefällt.

In der äußersten Feuchtigkeitsschicht an kathodischen Bezirken durch Oxydation von Cu_2O und CuCl entstandene Cu'' -Ionen können als CuO oder als $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ gefällt werden, je nach der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration (vgl. Abb. 14).

Die Reaktionen, die zum Hydroxychlorid führen, können in der Gleichung zusammengefaßt werden:



Das ganze komplizierte Verhalten von Kupfer in HCl-Dampf kann demnach unter Berücksichtigung der elektrochemischen Eigenschaften von Kupfer und der Chemie und Thermochemie der basischen Kupferverbindungen gedeutet werden. Die Kupfermenge, die durch eine die Metallprobe erreichende Molekel HCl vernichtet wird, kann größer werden als bei Zink, weil in den ersten Stadien vor allem bei kleinen Drucken der Chlorwasserstoff nur als Katalysator für die Cu_2O -Bildung wirkt. Da in spätern Stadien und bei höhern HCl-Drucken aber zum Teil basisches Chlorid gebildet wird, nimmt unter diesen Bedingungen die Menge des zerstörten Metalles ab.

Zusammenfassung

1. Die wichtigsten Tatsachen über die Korrosion von Eisen, Zink, Cadmium, Nickel und Kupfer in HCl-dampfhaltiger Atmosphäre werden zusammengefaßt. Man kann drei Arten des Zusammenbruchs der primären Oxydschicht unterscheiden. Bei der ersten (Eisen und Nickel) bricht die primäre Oxydschicht nur an isolierten Punkten zusammen, bei der zweiten (Zink und Cadmium) bricht die ganze Oberflächenschicht zusammen und es bildet sich eine glatte Schicht von basischem Salz, bei der dritten (Kupfer) wird im ersten Stadium des Angriffs die Oxydschicht dicker; dann bildet sich eine Schicht von CuCl , und in einem späteren Stadium findet ein verstärkter Angriff an isolierten Zentren statt.

³³ W. FEITKNECHT und R. PETERMANN, *Korr. u. Metallsch.* 7, 181 (1943); R. PETERMANN, *Diss.* Bern 1946.

³⁴ J. D. FERRY und D. E. CARRITT, *Ind. Eng. Chem.* 38, 612 (1946).

2. Die ersten Stadien des Zusammenbruchs der primären Oxydschicht bei Zink und Kupfer wurden mit Hilfe des Elektronenmikroskops studiert.

3. Es wird ein elektrochemischer Mechanismus des Zusammenbruchs des primären Oxydfilms und der atmosphärischen Korrosion durch Säuredämpfe vorgeschlagen. Das besondere Verhalten jedes einzelnen Metalles ist verständlich, wenn die chemischen, thermochemischen und kinetischen Eigenschaften der möglichen festen Korrosionsprodukte berücksichtigt werden.

4. Die wichtigsten Tatsachen über die chemischen und thermochemischen Eigenschaften der Korrosionsprodukte, die auf Eisen, Nickel, Zink und Kupfer auftreten, werden zusammengestellt, und der Mechanismus der Korrosion dieser Metalle wird im einzelnen besprochen.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden ermöglicht durch Beiträge aus den Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes.