

Korrosion und Korrosionsschutz

Definition: Korrosion

Chemische Reaktionen metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe mit ihrer Umgebung, bezeichnet man als Korrosion.

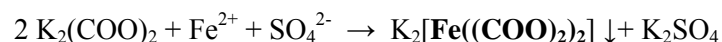
Diese Reaktionen gehen dem Alltagsverständnis nach langsam von statten. Andererseits haben metallische Werkstoffe den Ruf unvergänglich zu sein. Dieser Widerspruch kann mit der Demonstration der Reaktion von pyrophorem Eisen mit dem Luftsauerstoff ausgeräumt werden.

Als **pyrophor** (gr. feuertragend) werden Chemikalien bezeichnet, die mit dem Sauerstoff der Luft heftig reagieren. Dies gilt für Eisen nur in feinsten Pulverform, welches man mit folgenden Darstellungen erhalten kann.

Kalium-di-oxalato-ferrat(II)-Darstellung:

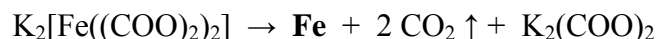
Ein Reagenzglas 1 cm hoch mit Kaliumoxalat befüllen, in ein anderes etwa gleich viel Eisen(II)-Sulfat geben. Beide Salze mit 10 ml Wasser lösen, in einen Erlenmeyerkolben gießen und ein paar Minuten stehen lassen. Den entstandenen gelben Niederschlag filtrieren und waschen.

Bei dieser Umsetzung entsteht das schwerlösliche Salz Eisen(II)-oxalat (Xi):

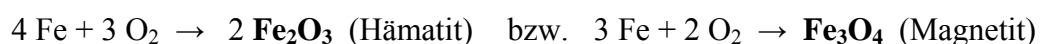


Demonstration: pyrophores Eisen

Das getrocknete Eisenoxalat wird in einem mit Wattebausch verschlossenen Reagenzglas zunächst vorsichtig erhitzt (Bunsenbrenner), so dass sich kleine schwarze Flecke bilden. Schließlich erhitzt man stark, bis der gesamte Niederschlag schwarz ist. Dabei entsteht der gewünschte Eisenstaub:



Das noch heiße Glas sofort mit einem Stopfen luftdicht verschließen und abkühlen lassen. Gießt man das schwarze Pulver auf eine Feuerfeste Unterlage, kann man im abgedunkelten Raum sehr gut ein Aufglühen beobachten, bei dem zweiwertiges und dreiwertiges Eisenoxid entsteht:

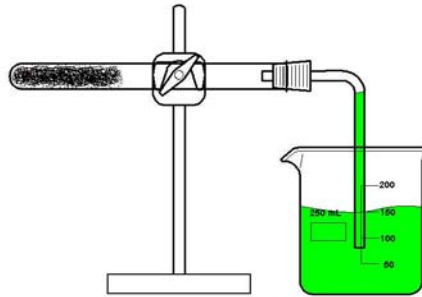


In trockener Umgebung ist Eisen sehr stabil, denn es liegt passiviert vor: Es ist von einer dünnen Oxidschicht umgeben, was es vor Angriffen (selbst durch Schwefelsäure) schützt.

Luftverbrauch rostender Eisenwolle:

Ein Reagenzglas wird mit Eisenwolle halb gefüllt und mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Das durch den Stopfen führende Glasrohr taucht man in ein Becherglas, das mit Fluorescein angefärbtes Wasser enthält.

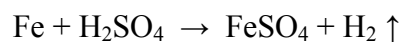
Nach einiger Zeit erkennt man, dass das Wasser im Rohr ansteigt und die Eisenwolle braune Flecken zeigt. Im Glas muss also ein Unterdruck entstanden sein.



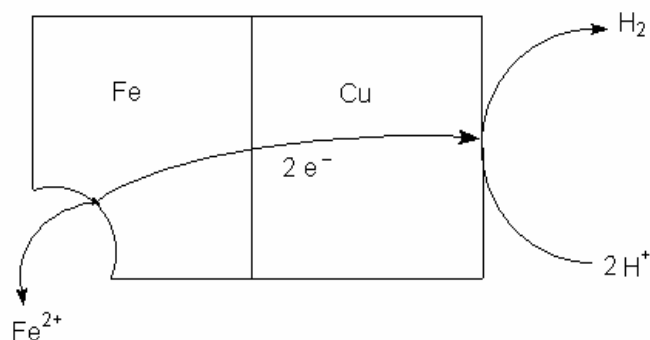
Kupferkatalysiertes Rosten:

Eisengrenalien sind im Reagenzglas selbst durch starke Säuren nicht zu lösen. Dies liegt daran, dass sich die Oberfläche der Grenalie schnell mit Eisenionen überzieht, sodass die Protonen nicht weiter angreifen können.

Gibt man aber eine Kupfersulfatlösung zu, ist sofort eine starke Gasentwicklung zu beobachten.



Die Kupferionen scheinen die Reaktion also zu katalysieren. Dies lässt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



Diesen „Kurzschluss“ zwischen dem Eisen und den Protonen durch das Kupfer bezeichnet man als **Lokalelement**. Die Wirkung dieses Lokalelements erklärt auch die häufige Korrosion an Verbundstellen wie Kabelanschlüssen an Fahrradrahmen etc.

Die Wirkung des Lokalelements ist sogar stark genug, Eisen unter Wasser oxidieren zu lassen: Legt man ein Eisen- und ein Kupferblech (mit Kontakt) in Leitungswasser, so sind nach 12 Stunden deutliche braune Flecke zu erkennen. Elektronenakzeptor ist hier ebenfalls ein Proton, das durch die Autoprotolyse des Wasser entstanden ist.

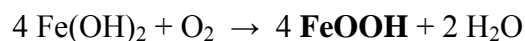
Beide letztgenannten Korrosionen bezeichnet man aufgrund des Elektronenakzeptors als **Säurekorrosion**.

Bei der Korrosion kann auch Sauerstoff als Elektronenakzeptor auftreten, etwa bei der

Oxidation von Eisenhydroxid:

Man gibt (frisches, grünes) Eisensulfat in destilliertes Wasser. Die Lösung verteilt man in zwei Reagenzgläser denen man einige Tropfen NaOH zugibt, bis sich ein blaugrüner Eisen(II)-hydroxid Niederschlag bildet. Man verschließt die Gläser mit einem Stopfen und durchmischt deren Inhalt. Danach öffnet man ein Glas und schüttelt einige Zeit.

In beiden Gläsern wird der blaugrüne Eisen(II)-hydroxid Niederschlag in braunen Rost umgesetzt. Jedoch geschieht dies durch das Schütteln viel schneller, die Entstehung von Rost wird also durch Luft beschleunigt.



Im Alltag entsteht Rost meist unter Wassertropfen die auf Eisen oder Stahl liegen:

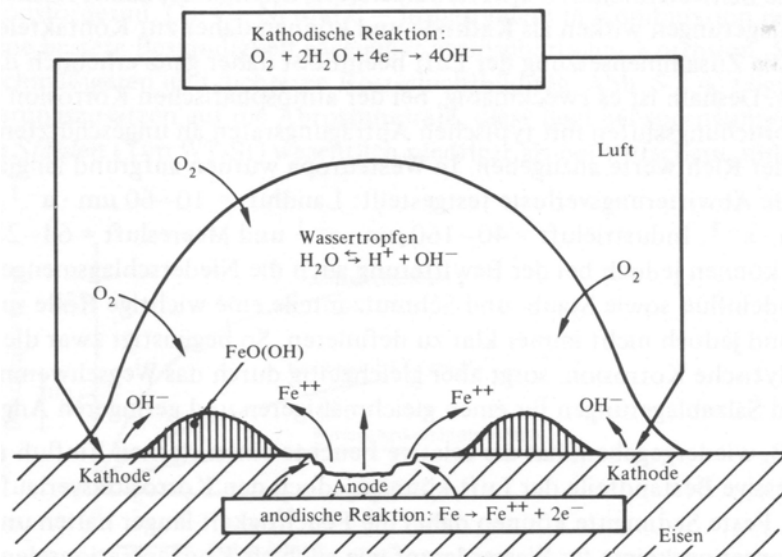


Abb. 2. Rosten unter Wassertropfen

Korrosionsschutz

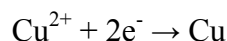
Oben aufgeführte Reaktionen implizieren im wesentlichen drei Korrosionsschutzmaßnahmen:

- Fernhalten von Sauerstoff (z.B. Zentralheizungsanlage)
- Fernhalten von Feuchtigkeit (z. B. Einfetten)
- Verwendung von „günstigen“ Lokalelementen (Opferanode)

Weit verbreitet sind Überzüge mit edleren Metallen. Diese werden meist galvanisch aufgetragen.

Galvanische Verkupferung:

Man gibt eine Kupfer- und eine Eisenelektrode in eine mit Essigsäure versetzte Kupfersulfatlösung (10g CuSO₄, 50 ml Wasser, 5 ml Essigsäure). Dann verbindet man die Kupferelektrode mit dem Pluspol, die Eisenelektrode entsprechend mit dem Minuspol. Nun wird eine Gleichspannung so eingestellt, dass leichte Gasentwicklung zu erkennen ist.



Metallische Überzüge werden jedoch auch noch durch andere Verfahren aufgetragen: Plattieren (mechanisch), Aufdampfen, Feuerverzinken (tauchen in flüssiges Zink).

Günstige Lokalelemente werden, vor allem im Schiffsbau, für den Korrosionsschutz verwendet. Dabei wird der zu schützende Werkstoff mit einem unedleren Metall leitend verbunden, sodass dieses korrodiert wird.

Opferanode:

Eine Schale wird mit 100 ml NaCl- und 3 ml K₃[Fe(CN)₆]-Lösung gefüllt. Danach werden drei Eisennägel in die Wanne gegeben, wobei einer leitend mit Zink verbunden wird, ein anderer mit Kupfer. Nach einigen Minuten erkennt man eine Blaufärbung in der Umgebung des mit dem Kupfer verbundenen Nagels, später auch am freien Nagel. Der mit dem Zink verbundene Nagel bewirkt keine Blaufärbung seiner Umgebung.

Die Blaufärbung wird durch die Entstehung von Berliner Blau (Fe₄^{III+}[Fe^{II+}(CN)₆]₃) bewirkt, welches durch die vom Hexacyanoferrat gelösten Fe²⁺-Ionen gebildet wird.

Verwendete Chemikalien:	Gefährdung:	R-Sätze:	S-Sätze:	Entsorgung:
Kaliumoxalat $K_2(COO)_2$	Xn	21/22	24/25	
Kalium-di-oxalato-ferrat $K_2[Fe((COO)_2)_2]$				15
Fluorescein				3
Magnetit Fe_3O_4				15
Schwefelsäure H_2SO_4	C	35	26-30-36/37/39-45	13
Eisensulfat $FeSO_4$	Xn	22	24/25	15
Eisenhydroxid $Fe(OH)_2$				14
Natronlauge $NaOH$	C	35	26-37/39-45	13
Rost $FeOOH$				15
Kupfersulfat $CuSO_4$	Xn, N	22-36/38-50/53	22-60-61	15
Kalium-Hexacyanoferrat $K_3[Fe(CN)_6]$				28
Berliner Blau $Fe_4^{III+}[Fe^{II+}(CN)_6]_3$			24/25	15

- S-Satz 22: Staub nicht einatmen
- S-Satz 24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- S-Satz 26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S-Satz 30: Niemals Wasser hinzugießen
- S-Satz 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S-Satz 37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen
- S-Satz 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S-Satz 60: Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S-Satz 61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- R-Satz 21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R-Satz 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R-Satz 35: Verursacht schwere Verätzungen
- R-Satz 36/38: Reizt die Augen und die Haut
- R-Satz 50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- Entsorgung 3: Halogenfreie Lösungsmittel
- Entsorgung 13: Verdünnt in den Ausguss
- Entsorgung 15: Schwermetallhaltige anorganischer Feststoffabfall/wässrige Lösungen

Literatur:

- **P.J. Gellings:** Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen; Carl Hanser München 1981
- **G. Wranglen:** Korrosion und Korrosionsschutz; Springer-Verlag 1985
- **P. W. Atkins:** Chemie: Einfach alles; 2. Auflage, VCH-Verlag 1998