

Philipps-Universität Marburg

Fachbereich Chemie

WS 2006/2007

Seminar: Übungen im Experimentalvortrag

Leitung: Prof. B. Neumüller, Dr. P. Reiß, Prof. Koert



Korrosion

Experimentalvortrag vom 18.01.2007

Kathrin Adam

Altes Schloß 5

35043 Marburg

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeines	3
1.1 Definition	3
1.2 Bedeutung	3
1.3 Arten von Korrosion	4
1.4 Versuch 1: Was passiert beim Rosten?.....	4
1.5 Erscheinungsformen von Korrosion	6
2. Der Korrosionsvorgang	7
2.1 Demo 1: Korrosion von Eisen.....	8
2.2 Das Lokalelement	11
2.2.1 Versuch 2: Kontaktkorrosion zwischen Fe und Cu	11
3. Entfernen von Rost	13
3.1 Versuch 3: Entfernen von Rost (Rostentferner/-umwandler).....	14
4. Korrosionsschutz	15
4.1 Aktiver Korrosionsschutz	15
4.1.1 Versuch 4: Opferanode (Mg).....	16
4.2 Passiver Korrosionsschutz	17
4.2.1 Versuch 5: Verkupfern eines Eisennagels.....	18
4.2.2 Versuch 6: Schutzwirkung durch Kupfer- bzw. Zinküberzug.....	19
4.2.3 Demo 2: Wann korrodiert eine verzinnte Dose?	21
5. Literaturangaben	23

1. Allgemeines

1.1 Definition

Das Wort Korrosion stammt vom lateinischen Wort *corrodere* ab und bedeutet soviel wie zerfressen oder zernagen.

Die Definition des Begriffs „Korrosion“ ist genormt. Nach DIN 50900 Teil 1 heißt es:

Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. [...]

Als „Rost“ bezeichnet man für gewöhnlich die Korrosion von Eisen an der Luft oder in wässrigen Lösungen.

Erste schriftliche Aufzeichnungen über Rost stammen von Platon (427-347 v. Chr.). Er bezeichnete Rost als das Erdige, das sich aus dem Metall ausscheidet.

1.2 Bedeutung

Der Korrosion kommt große Bedeutung zu, so entstehen jährlich etwa 25 Mrd. Euro Verlust am Bruttosozialprodukt durch Korrosion. 1/3 der jährlichen Eisenproduktion wird nur für den Ausgleich der durch Rost entstandenen Verluste verwendet.

Auch Umweltkatastrophen können teilweise auf Korrosion zurückgeführt werden. So kann z.B. Erdöl aus durch Korrosion beschädigten Erdöltanks austreten und ins Erdreich gelangen. Durch Korrosion können auch Unfälle entstehen, z.B. durch defekte Halterungen.

1.3 Arten von Korrosion

Bei der Korrosion unterscheidet man die Metallkorrosion in oxidierenden Gasen, die man allgemein als chemische Korrosion bezeichnet und die elektrochemische Korrosion. Bei der chemischen Korrosion bildet die Metalloberfläche die Anode, die Grenzfläche Deckschicht – Gasphase wirkt als Kathode. Die Deckschichteigenschaften entscheiden, wie der Korrosionsprozess verläuft. Ist die Deckschicht kompakt und festhaftend auf dem Metall, dann wird dieses passiviert, ist sie sehr locker und porös und dadurch gasdurchlässig, so kann die Korrosion bis in die Tiefe eindringen.

Bei der elektrochemischen Korrosion handelt es sich um eine Metallkorrosion in wässrigen Elektrolyten. An der Metalloberfläche laufen hierbei mindestens zwei Elektrodenreaktionen gleichzeitig ab. Die Reduktion des korrosiven Agens und die Oxidation des Metalls. Dabei kompensieren sich die anodischen und kathodischen Teilströme, so dass das System nach außen stromlos ist. Die elektrochemische Korrosion wird nochmal in die Sauerstoff- und Säurekorrosion eingeteilt.

1.4 Versuch 1: Was passiert beim Rosten?

Geräte: Stativplatte, Stativstange, Doppelmuffe, Klemme, durchbohrter Stopfen mit Glasrohr, Demo-Reagenzglas, Becherglas, Glasstab

Chemikalien: NaCl

Stahlwolle

Methylenblau

R: 22

S: -

Xn

Ethanol:

R: 11

S: 7-16

F

Durchführung:

Zunächst füllt man das Demo-Reagenzglas etwa bis zur Hälfte mit Stahlwolle und befeuchtet diese mit einer gesättigten NaCl-Lösung. Das Reagenzglas wird mit dem Stopfen (mit Glasrohr) verschlossen und umgedreht aufgehängt. Hierbei wird das Glasrohr in das mit Metylenblau angefärbte Wasser eingetaucht.

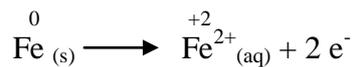
Beobachtung:

Das angefärbte Wasser steigt im Glasrohr auf. Nach einiger Zeit verfärbt sich die Stahlwolle rot-braun.

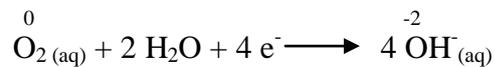
Erklärung:

Bei der Korrosion läuft eine Redox-Reaktion ab. In diesem Fall wird das Eisen oxidiert und Sauerstoff reduziert. Bei dieser Reaktion wird Sauerstoff verbraucht, was zu einem Unterdruck im Reagenzglas sorgt, da keine Luft nachströmen kann. Durch diesen Umstand steigt das angefärbte Wasser im Glasrohr hoch.

Oxidation:



Reduktion:



1.5 Erscheinungsformen von Korrosion

Korrosion kann in unterschiedlicher Form in Erscheinung treten. Hier wäre z.B. die ebenmäßige Korrosion zu nennen, die Korrosion findet parallel zur Oberfläche des Metalls statt. Tritt sie nur lokalisiert auf, so spricht man von Lochfraß. In Abb. ist ein 14,1 t schwerer Meteorit aus Eisen zu erkennen. Die Aushöhlungen sind durch Lochkorrosion während der Zeit auf der Erde entstanden.

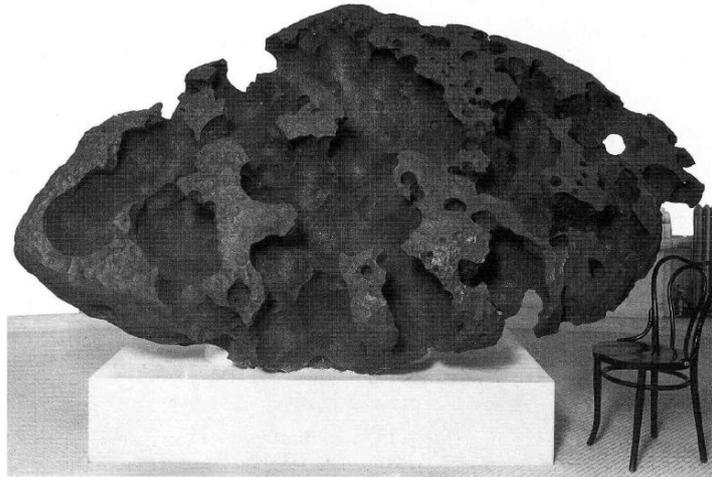


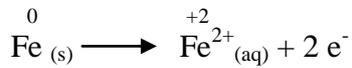
Abb.1: Eisenmeteorit

Weiterhin wäre noch die interkristalline Korrosion zu nennen. Die Korrosion findet entlang von Korngrenzen statt, sie tritt vor allem bei Legierungen auf.

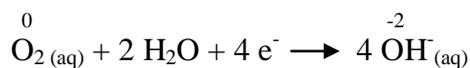
2. Der Korrosionsvorgang

Betrachtet man den Korrosionsvorgang näher, so lässt sich dieser in mehrere Teilreaktionen einteilen.

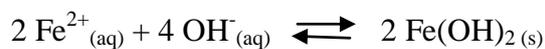
Zunächst findet die **Primäroxidation** statt, hierbei werden Fe(II)-Kationen gebildet.



Eine weitere Teilreaktion ist die **Reduktion**, hierbei wird Sauerstoff reduziert und es bilden sich Hydroxidionen.



Als **Fällung** bezeichnet man die Reaktion von $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ mit $\text{OH}^{-}_{(aq)}$, bei dieser bildet sich Eisenhydroxid, welches ausfällt.



Es folgt die **Sekundäroxidation**, bei der das Eisenhydroxid mit Sauerstoff u.a. zu Eisenoxidhydroxid reagiert. Fe(II) wird zu Fe(III) oxidiert.



Von der **Rostbildung** spricht man, wenn Eisenoxidhydroxid zu „ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ reagiert. Dieses hat die typische rotbraune Farbe, die man von Rost meist kennt.



Ist allerdings zu wenig Sauerstoff für die vollständige Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ vorhanden, so bilden sich Zwischenstufen.



Bei dieser Reaktion wird das grüne Magnetit-Hydrat gebildet.



Hierbei bildet sich der schwarze Magnetit.

Häufig kann man feststellen, dass bei korrodierten Gegenständen, die innerste Schicht schwarzen Rost aufweist und sich an der äußeren Schicht grüner und rotbrauner Rost befindet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die primär gebildete Rostschicht die Nachlieferung des Sauerstoffs durch Diffusion hemmt, so dass unter ihr nur noch eine „unvollständige“ Oxidation des $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ stattfinden kann.

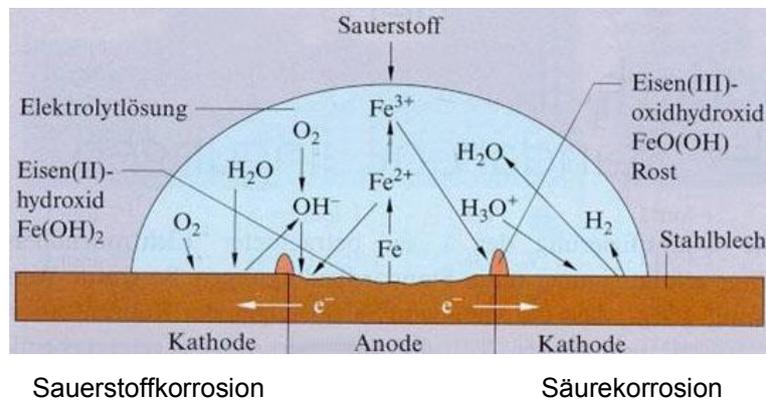


Abb.2 : Korrosionsvorgang

2.1 Demo 1: Korrosion von Eisen

Geräte: 2 Petrischalen, 400 mL Becherglas, Glasstab, Dreifuß, Drahtnetz, Bunsenbrenner, Tiegelzange, Schmirgelpapier

Chemikalien: KNO_3

R: 8

S: 17-24/25

O

Aceton

R: 11-36-66-67

S: 9-16-26

F, Xi

Phenolphthalein-Lösung

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (w = 0,01)

Gelatine

Eisennägel

Durchführung:

2 g Kaliumnitrat, 4 mL Phenolphthalein-Lösung, 8 mL $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung und 8 g Gelatine werden in 200 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Rühren solange erhitzt, bis sie klar ist. 4 Nägel werden geschmirgelt und mit Aceton entfettet. Zwei Nägel werden um 90° gebogen, wobei einer davon danach an der Biegestelle noch bis zur Rotglut erhitzt wird. Der 3. Nagel wird in der Mitte bis zur Rotglut erhitzt und der 4. Nagel bleibt unverändert. Die Nägel werden in die Petrischalen gelegt und mit der etwas abgekühlten, aber noch warmen Lösung übergossen. Die Petrischalen sollten nun nicht mehr bewegt werden. Nach 1-2 Tagen ist die Gelatine fest und das Ergebnis kann betrachtet werden.

Beobachtung:

Nachdem man die noch warme Lösung über die Eisennägel gegossen hat, kann bereits nach kurzer Zeit eine Blaufärbung im Bereich der Nägel beobachtet werden. Am nächsten Tag ist zu erkennen, dass sich die Zonen um die Nagelköpfe und die Spitzen blau gefärbt haben. Bei dem gebogenen Nagel hat sich der Bereich um die Biegestelle besonders stark blau gefärbt. Bei dem gebogenen Nagel, der zudem noch an der Biegestelle geglüht wurde, kann keine Blaufärbung im Bereich der Knickstelle festgestellt werden. Beim Nagel, der in der Mitte geglüht wurde, ist die Zone im geglühten Bereich ebenfalls nicht blau. Allerdings sind die Zonen in den geglühten Bereichen rot.

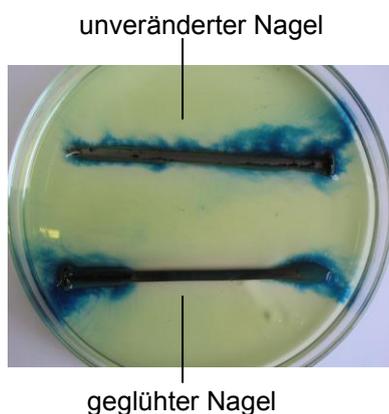


Abb.3

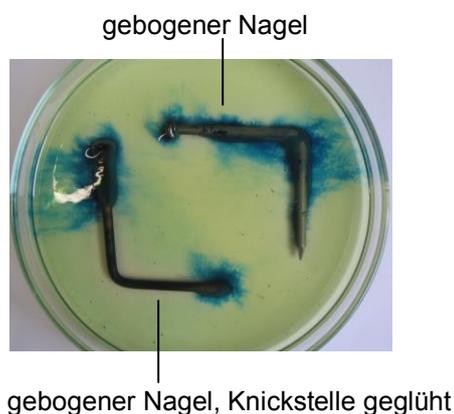
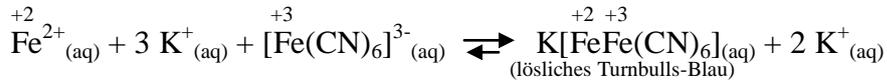
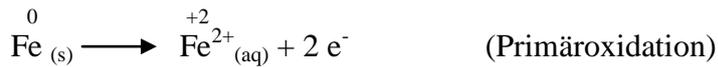


Abb.4

Erklärung:

Die blauen Zonen weisen auf die Oxidationsreaktion hin, die roten Zonen auf einen Überschuss an OH^- - Ionen, der durch die Reduktionsreaktion entsteht.

Blaue Zone:



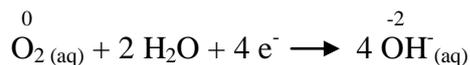
Die bei der Primäroxidation entstandenen Fe(II)-Ionen reagieren mit dem zugesetzten Hexacyanoferrat(III) und bilden dabei das lösliche Turnbulls-Blau. Die Farbe ist auf einen Metall-Metall-Charge-Transfer zurückzuführen. Hierbei ruft gelbes Licht einen d-Elektronenübergang vom Fe^{2+} zum Fe^{3+} hervor.

Rote Zone:

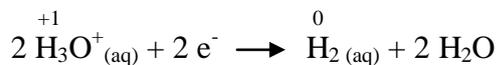
Die Rotfärbung kommt durch einen lokalen Überschuss an OH^{-} - Ionen zustande. Der Säure-Base-Indikator Phenolphthalein ist bei einem $\text{pH} > 9$ rot.

Der Überschuss kann durch Sauerstoffkorrosion, sowie durch Säurekorrosion entstehen.

Sauerstoffkorrosion:



Säurekorrosion:



Die Korrosion ist besonders stark an den mechanisch beanspruchten Stellen, wie Nagelkopf, -spitze und Knickstelle. Durch die Beanspruchung bilden sich Risse im Metall, was zu einer Oberflächenvergrößerung führt. Das Agens kann an diesen Stellen besser eindringen und führt dadurch zu einer stärkeren Korrosion.

2.2 Das Lokalelement

Lokalelemente beschleunigen die elektrochemische Korrosion. Es ist ein kurzgeschlossenes galvanisches Element.

Das galvanische Element wurde nach Luigi Galvani (1737-1798) benannt. Bei diesem Element handelt es sich um eine elektrochemische Zelle, in der chemische Energie in freie elektrische Energie umgewandelt wird. Sie besteht im einfachsten Falle aus zwei verschiedenen Metallen, die sowohl elektrolytisch als auch metallisch leitend miteinander verbunden sind.

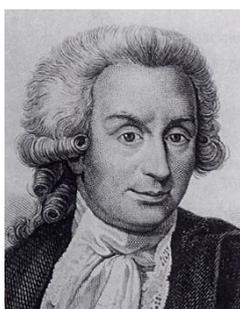


Abb.5 : Luigi Galvani

Bei Versuch 2 handelt es sich um ein Lokalelement.

2.2.1 Versuch 2: Kontaktkorrosion zwischen Fe und Cu

Geräte: U-Rohr mit Fritte, 250 mL Becherglas, 2 Elektrodenkabel, Spannungsmessgerät, 2 Krokodilklemmen, Doppelmuffen, Stativplatte, Stativstange, Klemmen, Schmirgelpapier, Pipette, Pipettenhütchen

Chemikalien: NaCl

$K_3[Fe(CN)_6]$

Phenolphthalein-Lösung

Aceton

R: 11-36-66-67

S: 9-16-26

F, Xi

Eisennagel

Kupferblech

Durchführung:

2,5 g NaCl, 0,25 g $K_3[Fe(CN)_6]$, 100 mL entionisiertes Wasser und 2 Pipetten Phenolphthalein-Lösung werden miteinander vermischt. Wenn sich alles gelöst hat, gießt man diese Lösung in das U-Rohr, wobei man darauf achten muss, dass beide Schenkel gleich hoch gefüllt sind. Das Kupferblech und der Eisennagel werden in jeweils einen Schenkel eingetaucht und elektrisch leitend miteinander verbunden. Sobald eine Rotfärbung der Lösung, in die das Kupferblech eingetaucht ist, sichtbar wird, schaltet man das Spannungsmessgerät dazwischen und liest die Spannung ab.

Beobachtung:

Die Lösung, in die das Kupferblech eingetaucht ist, färbt sich rot.

Die Lösung, in die der Eisennagel eingetaucht ist, färbt sich blau.

Am Spannungsmessgerät kann eine Spannung von $\sim 0,4$ V abgelesen werden.

An der Kupferelektrode sind kleine Gasbläschen zu erkennen

Erklärung:

Eisen ist unedler als Kupfer und hat daher eine größere Tendenz Elektronen abzugeben.

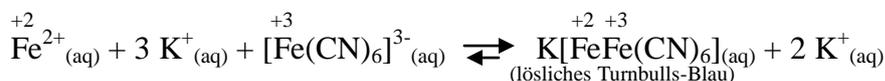
Eisen gibt Elektronen an Kupfer ab.

Eisen bildet die Anode, an der die Oxidation des Eisens stattfindet.



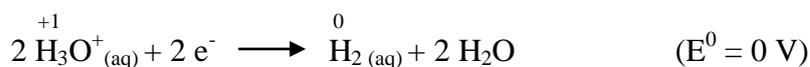
Eisen hat ein Standardreduktionspotenzial (E^0) von $-0,41$ V.

Die Bildung der Eisen(II)-Kationen wird durch folgende Reaktion nachgewiesen:



Es bildet sich das lösliche Turnbulls-Blau.

Das Kupferblech bildet die Kathode. Hier läuft folgende Reaktion ab:



Durch diese Reaktion entsteht ein partieller Überschuss an OH^- - Ionen. Dieser wird durch den Säure-Base-Indikator Phenolphthalein angezeigt. Der Indikator ist bei einem $pH > 9$ rot.

Die elektromotorische Kraft (EMK) der Zelle berechnet sich wie folgt:

$$\text{EMK} = \Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) + (-E^0(\text{Anode}))$$

$$\text{EMK} = 0 \text{ V} + (-(-0,41 \text{ V})) = 0,41 \text{ V}$$

Bei der Freiheitsstatue hat eine solche Kontaktkorrosion stattgefunden. Sie besteht aus einem Eisengerüst und Kupfer. Durch Korrosion drohte sie deshalb 1990 einzustürzen. Daher wird in Restaurierungsarbeiten jeder Eisenstab durch hochwertigen Stahl ersetzt.



Abb.6: Freiheitsstatue

3. Entfernen von Rost

Bei Rost handelt es sich um die Verbindungen Fe_2O_3 und $\text{FeO}(\text{OH})$. Um Rost zu entfernen gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Zum Einen kann man ihn mechanisch z.B. durch Schmirgeln entfernen, zum Anderen gibt es die Möglichkeit ihn mit Hilfe von Rostentfernern zu beseitigen. Bei Rostentfernern handelt es sich meist um Säuren, die den Rost auflösen. Es können auch sogenannte Rostumwandler eingesetzt werden um den Rostvorgang aufzuhalten.

In Versuch 3 wird das Entfernen des Rostes durch Rostentferner und –umwandler gezeigt.

3.1 Versuch 3: Entfernen von Rost (Rostentferner/-umwandler)

Geräte: 2 Petrischalen, Reagenzglas, Reagenzglasklammer, Pinzette, Bunsenbrenner

Chemikalien: 4 gerostete Eisennägel

Cola

Zitronensäure (w = 0,03)

Durchführung:

Ein gerosteter Eisennagel wird in ein Reagenzglas gegeben. Anschließend fügt man soviel Zitronensäure hinzu, bis der Nagel vollständig eintaucht. Nun erhitzt man das Reagenzglas vorsichtig.

Ein weiterer gerosteter Eisennagel wird in einer Petrischale mit Cola übergossen, nach einigen Minuten kann man den Eisennagel wieder aus der Flüssigkeit nehmen.

Beobachtung:

Der Eisennagel, der mit Zitronensäure behandelt wurde, weist keinen Rost mehr auf. Die Zitronensäure-Lösung ist leicht gelb.

Der Eisennagel, der in Cola eingelegt wurde, weist dort schwarze Stellen auf, wo sich zuvor Rost befunden hatte. Es ist kein rotbrauner Rost mehr zu erkennen.

Erklärung:

Zitronensäure:

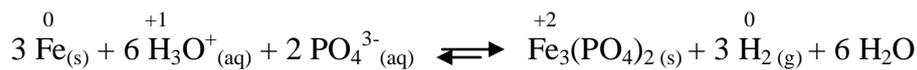
Durch die Zitronensäure kommt es zu einer Komplexbildung. Der gebildete Eisen-Citrat-Komplex ist wasserlöslich und gelblich.



Cola:

Die in der Cola enthaltene Zitronensäure bildet, wie oben bereits beschrieben, einen wasserlöslichen Eisen-Citrat-Komplex.

Die zudem enthaltene Phosphorsäure wandelt den Rost in Eisenphosphate um, die fest am Eisen haften und so dieses, zumindest kurzfristig, vor erneutem Rosten schützt.



4. Korrosionsschutz

Um der Korrosion vorzubeugen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Man unterscheidet dabei den aktiven und passiven Korrosionsschutz.

4.1 Aktiver Korrosionsschutz

Vom aktiven Korrosionsschutz spricht man dann, wenn die getroffenen Maßnahmen direkt in den Korrosionsprozess eingreifen. Auch hier werden weitere Unterteilungen vorgenommen.

- Kathodischer Korrosionsschutz:

Hierbei kann das zu schützende Metall mit einem unedleren leitend verbunden werden, das unedlere Metall bezeichnet man dann als Opferanode. (Versuch 4)

Ebenfalls vom kathodischen Korrosionsschutz spricht man, wenn man das Metall mit einer anderen metallischen Struktur verbindet, die über Fremdstromversorgung zur Anode wurde.

- Anodischer Korrosionsschutz:

Bei dieser Art von Schutz wird das zu schützende Metall mit einem anderen Metall überzogen, auf dem sich eine festhaftende Oxidschicht bildet.

- Entfernung bzw. Reduzierung der Wirkung der angreifenden Stoffe:

Zum Schutz werden Reduktionsmittel oder Inhibitoren der Umgebung zugesetzt. Die angreifenden Stoffe werden dadurch in ihrer Wirkung reduziert oder ganz entfernt.

Auch am Magnesium-Band wird Wasserstoff gebildet, da Elektronen hier auch direkt nach außen abgegeben werden und dadurch die Hydronium-Ionen entladen werden.

Solche Mg-Opferanoden werden zum Schutz vor Korrosion z.B. in Warmwasserbereitern verwendet. Häufig wird vergessen diese Opferanoden rechtzeitig auszutauschen, was zur Korrosion des Kessels führt.



Abb.7: Opferanoden aus Warmwasserbereitern
(v.l. neu, teilweise verbraucht, völlig verbraucht)

An Schiffen werden zum Schutz des Schiffsrumpfes Zink-Opferanoden angebracht.



Abb.8: Zink-Opferanoden an einem Schiff

4.2 Passiver Korrosionsschutz

Vom passiven Korrosionsschutz spricht man, wenn die angreifenden Stoffe vom zu schützenden Metall ferngehalten werden. Hierbei gibt es verschiedene Überzüge, die diesen Schutz bieten.

- Anorganische und organische Überzüge als Deck- und Sperrschicht:
Hierzu zählt man Oxide, Phosphate, Silikate, Emaille, Zement, Gummi, Polyethylen, Polypropylen, Lackierungen und Anstriche, wie z.B. Kunstharze, Mennige oder Bleichromat. Die beiden Letzteren sind giftig und finden daher fast keine Anwendung mehr.
- Metallische Überzüge:
Es gibt die Möglichkeit, das zu schützende Metall mit einem edleren oder mit einem unedleren Metall zu überziehen.
Welche Vor- und Nachteile die beiden Varianten haben, wird in Versuch 6 gezeigt.

4.2.1 Versuch 5: Verkupfern eines Eisennagels

Geräte: Becherglas, Tiegelfzange, Petrischale, Schmirgelpapier

Chemikalien: CuSO₄-Lösung (w = 0,05)

R: 22-36/38-50/53 **S:** 22-60-61 **Xn, N**

Aceton

R: 11-36-66-67 **S:** 9-16-26 **F, Xi**

Eisennagel

Durchführung:

Der Eisennagel wird geschmirgelt und mit Aceton entfettet, anschließend taucht man ihn für kurze Zeit in die 5 %-ige CuSO₄-Lösung.

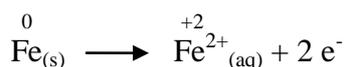
Beobachtung:

Der Nagel überzieht sich mit einer Kupferschicht.

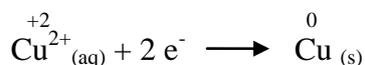
Erklärung:

Da Eisen unedler als Kupfer ist, gibt es Elektronen ab. Eisen wird oxidiert, die in der CuSO₄-Lösung enthaltenen Cu²⁺-Ionen werden reduziert, wodurch sich elementares Kupfer bildet, das sich auf dem Eisennagel abscheidet.

Oxidation:



Reduktion:



Der Kupferüberzug ist allerdings nicht komplett und weist einige Risse auf, aber um die Schutzwirkung in Versuch 6 nachzuweisen, eignet sich der verkupferte Nagel durchaus.

4.2.2 Versuch 6: Schutzwirkung durch Kupfer- bzw. Zinküberzug

Vorbereitung: Verzinkte Eisennägel

Die Eisennägel werden geschmirgelt und entfettet. Anschließend werden sie mit Zinkfarbe aus dem Baumarkt bestrichen. Wenn die Farbe getrocknet ist, können die Nägel für den Versuch verwendet werden.

Geräte: Tiegelzange, 3 Demo-Reagenzgläser

Chemikalien: verkupfelter Eisennagel aus Versuch 5

verzinkte Eisennägel

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ($w = 0,01$)

Durchführung:

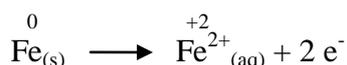
In die 3 Demo-Reagenzgläser füllt man jeweils einige Milliliter $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ein. In das erste gibt man den verkupferten Eisennagel aus Versuch 5 (beschädigte Kupferschicht). In das zweite wird ein verzinkter Eisennagel mit unbeschädigtem Zinküberzug und in das dritte ein verzinkter Eisennagel, bei dem der Zinküberzug zuvor mit einem Spatel angekratzt wurde, gegeben.

Beobachtung:

Im ersten Demo-Reagenzglas färbt sich die Lösung blau. Im zweiten ist eine hellgelbe Färbung festzustellen, im dritten ist ebenfalls eine Gelbfärbung zu erkennen.

Erklärung:

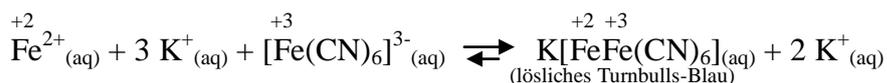
Wenn die schützende Kupferschicht defekt ist, kommt es zur Korrosion des Eisennagels. Der Korrosionsvorgang schreitet sogar schneller voran, es handelt sich um eine Kontaktkorrosion (siehe Versuch 2), da der Eisennagel leitend mit der Kupferschicht verbunden ist. Der Nagel bildet dabei die Anode:



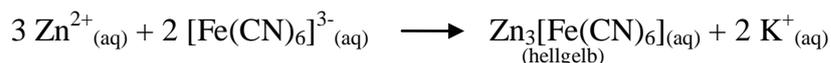
Die Kupferschicht bildet die Kathode:



Die bei der Oxidation gebildeten Fe^{2+} -Ionen bilden nun mit dem Kaliumhexacyanoferrat(III) das lösliche Turnbulls-Blau:

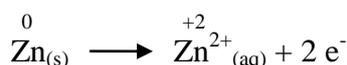


Die Zink-Schicht löst sich mit der Zeit auf, die dabei entstehenden Zn^{2+} -Ionen werden mit der Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung nachgewiesen. Es bildet sich ein hellgelber Komplex:



Ist die Zink-Schicht beschädigt, so bleibt der Eisennagel trotzdem vor Korrosion geschützt. Zink ist unedler als Eisen, aus diesem Grund fließen die Elektronen vom Zink zum Eisen. Der Eisennagel bildet die Kathode, an der die Hydroniumionen entladen werden.

Anode:



Kathode:



Die bei der Anodenreaktion gebildeten Zn^{2+} -Ionen bilden, wie oben bereits beschrieben, mit dem Kaliumhexacyanoferrat(III)-Ionen einen hellgelben Komplex.

Fazit:

Überzieht man ein Metall zum Schutz mit einem edleren Metall, so hat dies den Vorteil, dass sich der Überzug nicht auflöst. Sollte die Schutzschicht jedoch beschädigt werden, so schreitet der Korrosionsvorgang auf Grund einer Kontaktkorrosion sogar schneller voran. Wird das Metall mit einem unedleren Metall überzogen, hat dies den Vorteil, dass das Metall auch dann noch vor Korrosion geschützt ist, wenn der Schutzüberzug beschädigt ist. Nachteilig ist jedoch, dass sich die Schutzschicht mit der Zeit auflöst und so ständig eine Abgabe von Schwermetallionen an die Umwelt erfolgt.

4.2.3 Demo 2: Wann korrodiert eine verzinnte Dose?

Um Dosen vor Korrosion zu schützen, sind sie meist mit einer Zinnschicht überzogen. Man hat vielleicht selbst schon festgestellt, dass z.B. Ananas, die einige Tage in einer offenen Dose gestanden haben, einen metallischen Geschmack annehmen. Was dabei passiert zeigt Demo 2.

Chemikalien: verzinnte Dose

Zitronensäure (w = 0,03)

Durchführung:

Eine verzinnte Dose wird etwa zu 2/3 mit einer 3 %-igen Zitronensäure gefüllt und offen 2-3 Tage ruhig stehen gelassen.

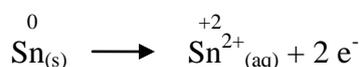
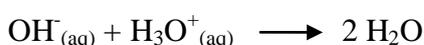
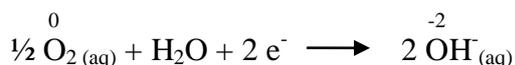
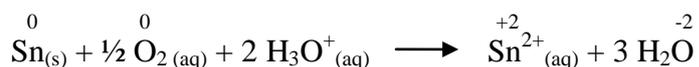
Beobachtung:

Die Dose verfärbt sich. Im oberen Bereich hat sich eine rostbraune Schicht gebildet, darunter schließt sich eine dunkelgraue Schicht an. Im untersten Bereich hat sich das Metall nicht verfärbt.

Erklärung:

Zinn ist ein relativ edles Metall, das dem Angriff von schwachen Säuren standhält. Wenn es mit Wasser in Berührung kommt, überzieht sich dieses sofort mit positiven Sn-Ionen und Protonen aus der Säure. Die Protonen werden kaum entladen, da nicht genügend von ihnen an die Metalloberfläche gelangen. Die positiv geladene Grenzschicht hält sie davon ab. Jedoch kann durch diese positive Grenzschicht der ungeladene Sauerstoff hindurch diffundieren.

Folgende Reaktionen laufen dabei ab:

Oxidation:Reduktion:Gesamtreaktion:

Wie man den Reaktionsgleichungen entnehmen kann, zersetzt sich die Zinnschicht. Dadurch kann es nun zur Korrosion der Dose kommen. Das Metall kann angegriffen werden, da sich die schützende Zinnschicht auflöst.

Das die Dose nur im obersten Bereich korrodiert liegt daran, dass der Sauerstoff nur in diesen Bereich hinein diffundiert.

5. Literaturangaben

Bücher und Zeitschriften:

Chemie im Kontext Sek II; Reinhard Demuth, Ilka Parchmann, Bernd Ralle; Cornelsen Verlag; 2006

Praxis der Naturwissenschaften-Chemie 5/45. Jahrgang 1996; Aulis Verlag Deubner & Co KG; Köln

Anorganische Chemie; Riedel; 6. Auflage; de Gruyter Verlag; Berlin 2004

Naturwissenschaften im Unterricht – Physik/Chemie; 33/36 Jahrgang 1988

Internet:

www.chemieunterricht.de/dc2/auto/a-v-ks02.htm

www.chemieunterricht.de/dc2/tip/02_98.htm

www.chemieunterricht.de/dc2/tip/08_01.htm

www.wikipedia.org/wiki/Opferanode

dc2.uni-bielefeld.de/dc2/grundsich/versuche/gv-v-045.htm

Sonstige:

Gerstner; Skript zum Anorganische chemischen Praktikum für Lehramt; 1. Unveränderter Nachdruck; Marburg 2003

Experimentalvortrag „Korrosion und Korrosionsschutz“ von Thomas Nassauer; FB Chemie; Marburg 1999

Experimentalvortrag „Coca Cola“ von Daniela Michel; FB Chemie; Marburg 2004

Abbildungen:

Titelbild: www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_a/illustr/rost.jpg

Abb.1: www.physik.uni-augsburg.de/~ferdi/materialpraktikum/anleitungen/Korrosion-Theorieteil.pdf

Abb.2, 5, 6, 7: Chemie im Kontext Sek II; Reinhard Demuth, Ilka Parchmann, Bernd Ralle; Cornelsen Verlag; 2006

Abb.3, 4: Kathrin Adam

Abb.8: Chemie heute, Sekundarbereich II; Schroedel Verlag; Hannover 1998