

Grundlagenfach Chemie

Korrosion

Michael Liebich



Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	3	4 Übungen	8
2 Rostvorgang	3	5 Lösungen	11
3 Rostschutz	6		

List of Figures

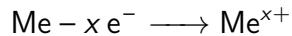
1	links: Säurekorrosion, rechts: Sauerstoffkorrosion	4
2	Eisennägel, unterschiedlich präpariert	5
3	Schema für die Rostbildung. Der blaue Bereich symbolisiert einen Wassertropfen, der graue Bereich ein Stück Eisen	5
4	Schema für die Wirkungsweise einer Opfer-Anode	6
5	Reduktionspotenziale. Je kleiner, desto leichter gibt das Metall Elektronen ab.	7
6	Korrosionsschutz durch Opferanoden aus Magnesium	7
7	Nägel ausgesetzt: a) Luft, b) Wasser, c) Luft und Wasser, d) Wasser, Luft, Kochsalz, e) Wasser und Säure	8
8	Korrosion auf der Teilchenebene	9

Quellen

- [Whi10] Kenneth Whitten. *Chemistry*. Belmont, CA: Brooks/Cole Cengage Learning, 2010. ISBN: 0495391638.
- [Bro11] Theodore Brown. *Chemie : studieren kompakt*. München u.a: Pearson, 2011. ISBN: 3868941223.
- [Lin14] Claudia Linde. *Chemie 2000+ NRW Sek II/Chemie 2000+ Qualifikationsphase*. Bamberg: Buchner, C C, 2014. ISBN: 3766133772.

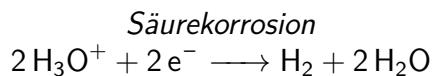
1 Einführung

Die meisten Metalle verändern sich mit der Zeit, wenn sie Luft und Wasser ausgesetzt sind: sie korrodieren. Fahrräder rosten, Wasserleitungsrohre lecken, in Druckkesseln bilden sich Risse, Kupferteile auf Dächern erhalten einen grünen Belag... Bei jeder Form von Korrosion werden Metallatome zu Metall-Ionen oxidiert:

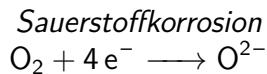


Wobei x die Anzahl Elektronen ist.

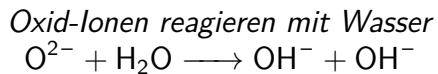
Die meisten dieser Vorgänge lassen sich auf zwei grundlegende Arten der Korrosion zurückführen: Säure-Korrosion und Sauerstoff-Korrosion. Im einen Fall dient H_3O^+ , im anderen O_2 als Oxidationsmittel (als Elektronenempfänger).



Die H_3O^+ -Ionen stammen von der Reaktion einer Säure mit Wasser.



Elementarer Sauerstoff nimmt die Elektronen auf und wird zu Oxid-Ionen reduziert. Oxid-Ionen sind starke potenzielle Basen und reagieren mit Wasser unter Bildung von Hydroxid-Ionen:



Falls Sauerstoff-Korrosion in einer sauren Umgebung stattfindet, wird die Reaktion beschleunigt, da die Oxid-Ionen mit H_3O^+ -Ionen weiterreagieren. Das Gleichgewicht verschiebt sich dadurch nach rechts, da mehr Produkte gebildet werden können.

Die Oxid- und Hydroxid-Ionen bilden meistens unlösliche Salze mit den Metall-Ionen. Wir kennen diese Salze beispielsweise als Rost oder grünen Oxid-/Hydroxid-Überzügen auf Kupfer.

2 Rostvorgang

[Bro11] Das Rosten von Eisen ist ein allen vertrauter Korrosionsprozess mit grossen wirtschaftlichen Auswirkungen. Nach Schätzungen dienen bis zu 20% der jährlichen Eisenproduktion der Vereinigten Staaten dem Ersatz von gerostetem Eisen. In der Schweiz werden ca. 4.5 Milliarden CHF aufgewendet wegen Rostbildung.

Damit Eisen rostet, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein: es muss Wasser und Sauerstoff vorhanden sein. Faktoren wie der pH-Wert, die Gegenwart von hydratisierten Ionen, von edleren Metallen und auch mechanische Belastungen des Eisens können den Korrosionsvorgang zusätzlich beschleunigen. Innerhalb des Eisenobjekts gibt es Orte der Oxidation (Anode) und Orte der Reduktion (Kathode). An der Anode wird Fe zu Fe_2^{2+} oxidiert. Die dabei frei werdenden Elektronen wandern weiter zur Kathode, wo O_2 reduziert wird. Dieser Prozess kann beobachtet werden, wenn ein Nagel in Wasser gelegt

wird, das Phenolphthalein (zur Anzeige von Hydroxid-Ionen) und Kaliumhexacyanoferrat, $K_3[Fe(CN)_6]$ zur Anzeige von Fe^{2+} -Ionen enthält.

Die nachfolgende Grafik zeigt die lokalen Anoden und Kathoden innerhalb eines Eisenobjekts. Links werden die Elektronen an Hydroxonium-Ionen abgegeben, rechts an Sauerstoff. Die roten Bereiche stellen Rostformen dar, also Eisenoxide/hydroxide. In beiden Fällen kann die Bildung von Eisen(II)-Ionen mittels Kaliumhexacyanoferrat nachgewiesen werden.

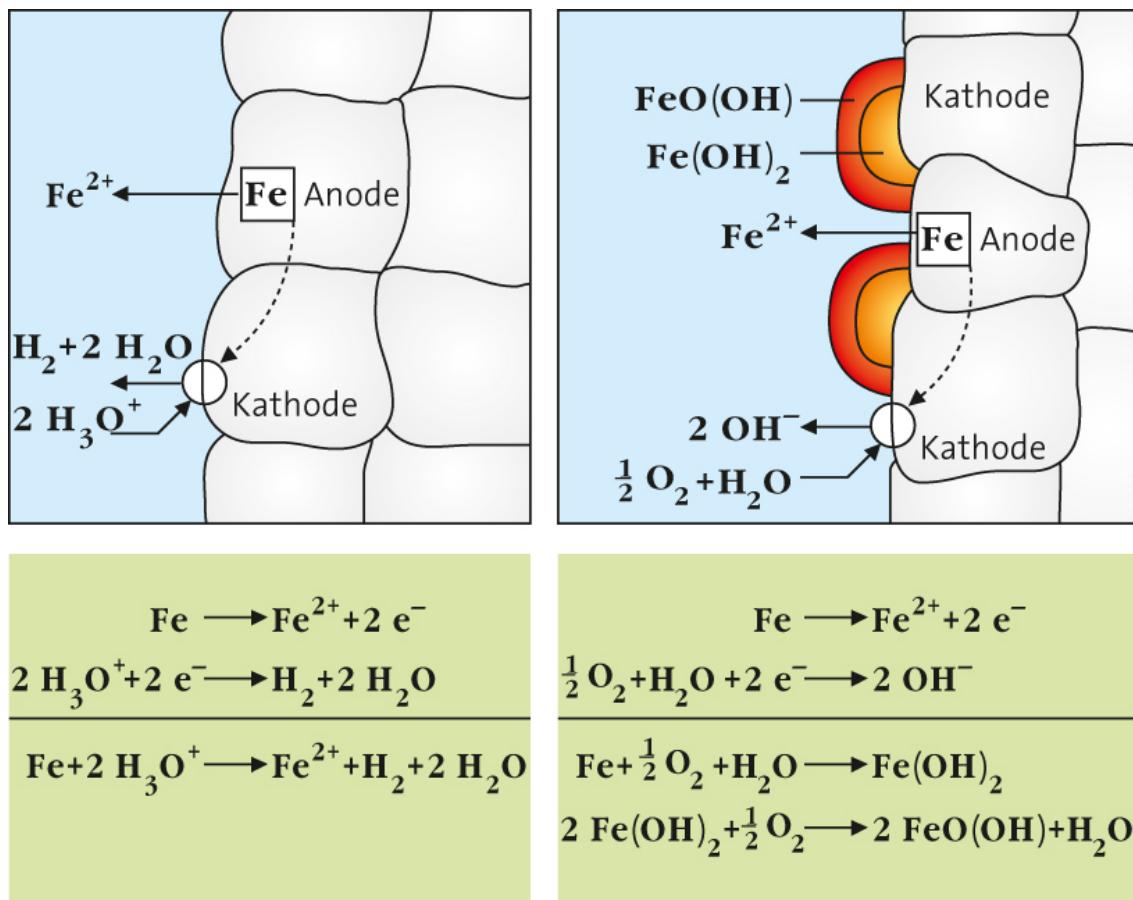


Figure 1: links: Säurekorrosion, rechts: Sauerstoffkorrosion
[Lin14]

Eisennägel können unterschiedlich präpariert werden, um die Rostbildung zu vergleichen. Das folgende Bild zeigt links einen Eisennagel, der zuvor verkupfert wurde, rechts oben einen verzinkten Nagel und in der Mitte einen Nagel, der leitend mit einem Zink-Stück verbunden ist.

Übung 1: Nägel, unterschiedlich präpariert

Lösung auf Seite 11

Deuten Sie die unterschiedlichen Resultate auf der Teilchenebene. Notieren Sie die ablaufenden Oxidations- und Reduktionshalbreaktionen.

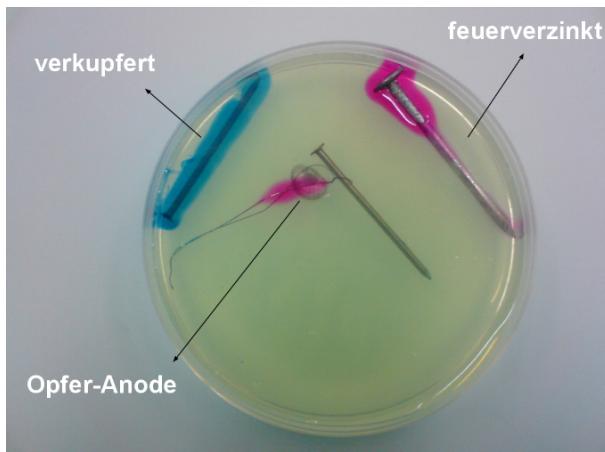


Figure 2: Eisennägel, unterschiedlich präpariert

Beschriften Sie das folgende Schema mit Formeln. Zeichnen Sie Pfeile, um den Pfad der Elektronen und Teilchen anzugeben.

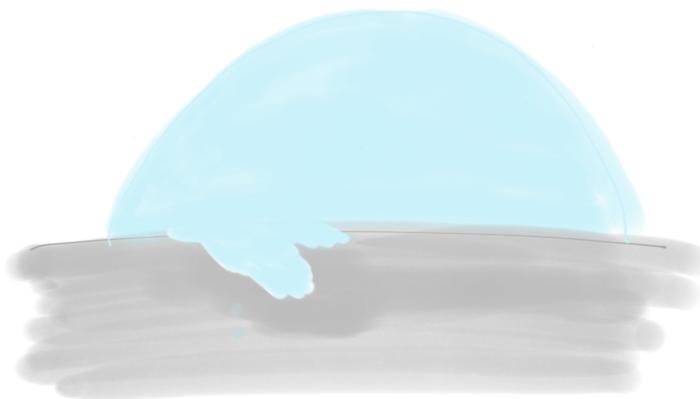


Figure 3: Schema für die Rostbildung. Der blaue Bereich symbolisiert einen Wassertropfen, der graue Bereich ein Stück Eisen

Die Fe^{2+} -Ionen wandern von der Anode durch die Lösung zur Kathode und bilden dort Eisen(II)-hydroxid. Das Fe^{2+} -Ion wird zu Fe^{3+} weiter oxidiert.

Das Material, das wir "Rost" nennen, ist eine komplexe hydratisierte Form von Eisen(III)-oxiden und -hydroxiden mit unterschiedlicher Anzahl Wasser-Molekülen. Rost kann mit der allgemeinen Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ angegeben werden.

Im Winter werden die Straßen gesalzen. Dies fördert die Bildung von Rost. Warum?

3 Rostschutz

[Whi10] Es gibt mehrere Methoden, um die Rostbildung zu verhindern. Die wichtigsten Methoden sind:

1. Beschichtung des Metalls mit einer dünnen Schicht eines weniger leicht oxidierbaren Metalls.
2. Leitende Verbindung des Metalls mit einer Opfer-Anode, einem Stück Metall, das leichter oxidiert.
3. Bildung eines Metalloxids auf der Oberfläche, das das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützt.
4. Galvanisierung oder Beschichtung mit Zink, einem reaktiveren Metall.
5. Überzug mit einem schützenden Schicht, bspw. Farbe oder Öl.

Opferanode

Beschriften Sie das folgende Schema. Zeichnen Sie Pfeile, um den Pfad der Elektronen und Teilchen anzugeben.

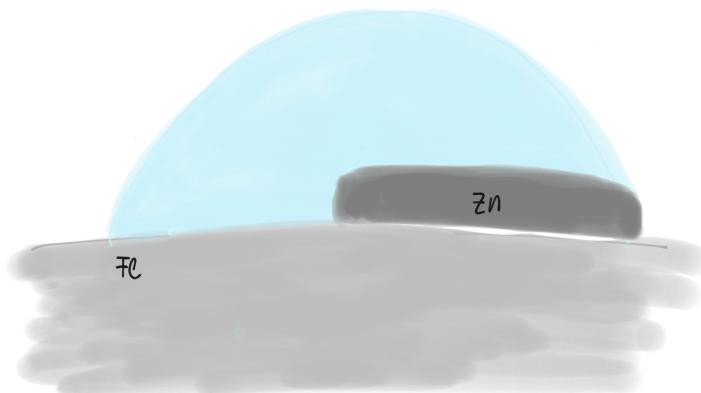


Figure 4: Schema für die Wirkungsweise einer Opfer-Anode

Welche Metalle können als Opfer-Anoden wirken? Alle Metalle, die ein tieferes Reduktionspotenzial besitzen als das zu schützende Metall. Magnesium könnte bspw. verwendet werden, um Zink vor Korrosion zu schützen, da es ein ca. dreimal kleineres Reduktionspotenzial besitzt.

	$E_{\text{reduction}}^{\circ}$
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.37 V
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763 V
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.44 V
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.14 V
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.337 V

Figure 5: Reduktionspotenziale. Je kleiner, desto leichter gibt das Metall Elektronen ab.

Das Bild unten zeigt, wie eine Pipeline durch Opferanoden aus Magnesium geschützt werden können. Da Magnesium an Stelle von Eisen oxidiert, spricht auch von einer "Opfer-Anode". Ähnliche Methoden werden angewandt, um Brücken und Schiffsrümpfe vor Korrosion zu schützen. Andere günstige Metalle wie Zink werden ebenfalls verwendet. Die Galvanisierung mit Zink verhindert die Rostbildung auch dann, wenn das darunterliegende Eisen exponiert wird.

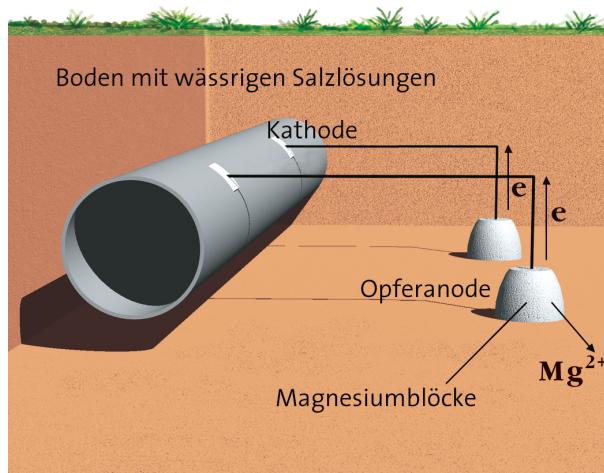


Figure 6: Korrosionsschutz durch Opferanoden aus Magnesium
[Lin14]

Aluminium, ein reaktives Metall, reagiert rasch mit O_2 aus der Luft und bildet eine Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid, Al_2O_3 . Die Schicht ist sehr widerstandsfähig und inert gegenüber Sauerstoff, Wasser und den meisten korrosiven Reagenzien der Umwelt. So sind Aluminium-Objekte "automatisch" vor weiterer Korrosion geschützt.

4 Übungen

Übung 2: Nägel in unterschiedlichen Umgebungen

Lösung auf Seite 11

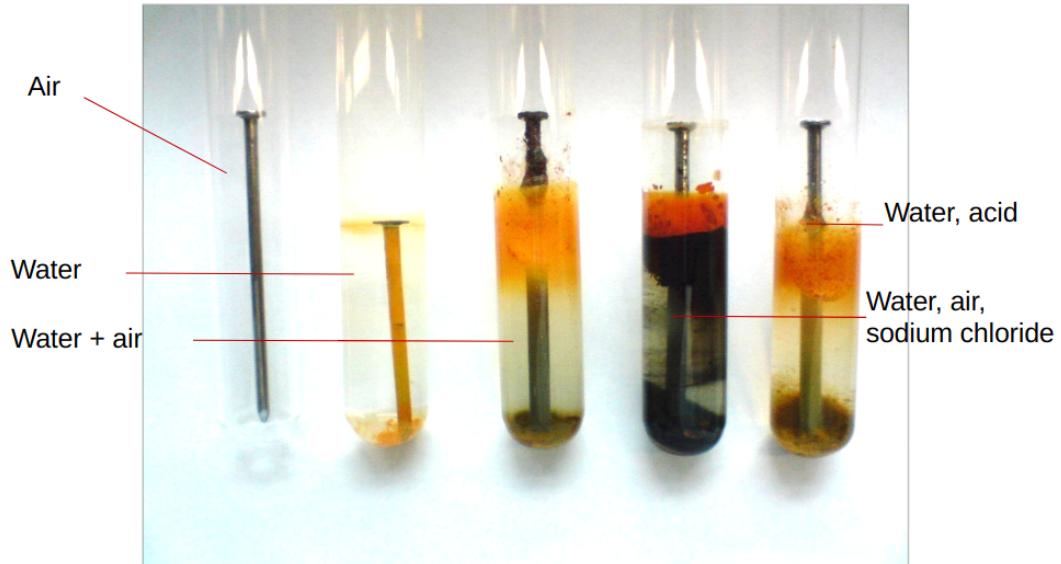


Figure 7: Nägel ausgesetzt: a) Luft, b) Wasser, c) Luft und Wasser, d) Wasser, Luft, Kochsalz, e) Wasser und Säure

Warum korrodiert Eisen in den Umgebungen unterschiedlich stark? Welche Reaktionen finden statt? Wo finden die Reaktionen bevorzugt statt?

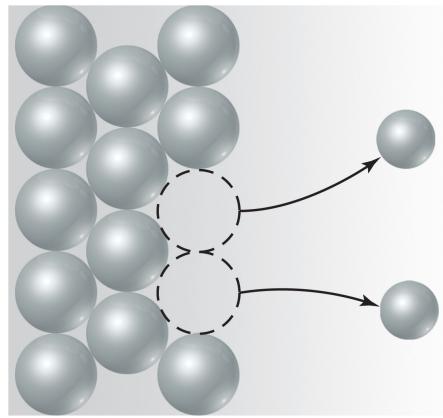


Figure 8: Korrosion auf der Teilchenebene

Kommentieren Sie das Schema. Was passiert auf der Teilchenebene, wenn Metalle korrodieren? Warum sind die zwei Teilchen auf der rechten Seite kleiner dargestellt?

- Würden Sie auf Grund der Reduktionspotenziale erwarten, dass Kupfer in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff-Kationen oxidiert?
- Bei der Renovation der Freiheitsstatue wurden Teflon-Abstandsstücke zwischen dem Eisengerüst und der Kupferoberfläche montiert. Welche Rolle spielen die Abstandsstücke?

Übung 5: Korrosions-Schutz

Lösung auf Seite **11**

In einem Sanitär-Handbuch steht, dass man eine Messingröhre nicht direkt mit einem galvanisierten Stahlrohr verbinden sollte, da elektrochemische Reaktionen zwischen den zwei Metallen Korrosion hervorufen. Messing ist ein Gemisch aus Kupfer und Zink. Welche spontanen Redoxreaktionen verursachen die Korrosion? Begründen Sie Ihre Antwort aufgrund von Reduktionspotenzialen.

Übung 6: Lokalelement zur Reinigung

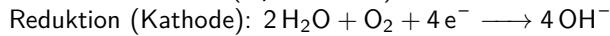
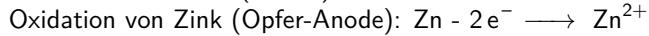
Lösung auf Seite **11**

Zur Reinigung von Silberschmuck, der durch die Bildung von Silbersulfid Ag_2S dunkel angelaufen ist, eignet sich folgendes Verfahren: Man legt den Silberschmuck auf Alufolie, übergiesst ihn mit heißem Wasser und fügt einen Teelöffel Kochsalz hinzu. Nach etwa einer halben Stunde sind die angelaufenen Teile wieder silbrig hell.

1. Erklären Sie, warum sich hier ein Lokalelement bildet, und erläutern Sie die Funktion einer Kochsalzlösung.
2. Formulieren Sie die in diesem Lokalelement ablaufenden Reaktionen.
3. Entwickeln und skizzieren Sie ein galvanisches Element, in dem ebenfalls diese Reaktionen ablaufen.

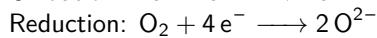
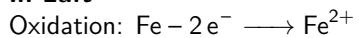
5 Lösungen

Übung 1: Halbreaktionen

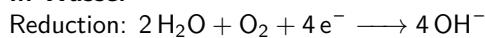


Übung 2: Nägel in unterschiedlichen Umgebungen

In Luft



In Wasser



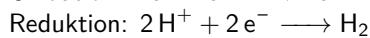
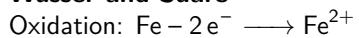
In Wasser und Luft

Die zwei Voraussetzungen für den Rostvorgang sind erfüllt. Die Korrosion ist besonders stark an der Grenzfläche zwischen der Wasseroberfläche und der Gasphase.

In Wasser + Luft + Natriumchlorid

Das gelöste Natriumchlorid bildet einen Elektrolyten und beschleunigt die Reaktion, da der Stromkreislauf dadurch geschlossen wird.

Wasser und Säure



Übung 3: Korrosion

Atomrümpfe (Atome ohne Valenzelektronen) werden von Wassermolekülen hydratisiert. Die Aussenelektronen verbleiben auf dem Metall. Da positiv geladene Ionen kleiner als ihre entsprechenden Atome, sind rechts Ionen dargestellt.

Übung 4: Korrosionsschutz

a) Ja, da Kupfer ein Reduktionspotenzial von +0.34 V hat, während Sauerstoff und Wasserstoff-Kationen ein Reduktionspotenzial von +0.82 V aufweisen.

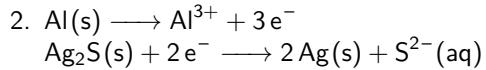
b) Die Distanzhalter verhindern die Bildung von Lokalelementen, die den Korrosionsprozess beschleunigen würden.

Übung 5: Korrosionsschutz

In sauren Bedingungen, verläuft die Oxidation von Zn, 1.99 V; Fe, 1.67 V; und Cu, 0.893 V, spontan. Sobald die drei Metalle sich berühren, wird Zn als Opfer-Anode für Eisen und Kupfer wirken. Sobald Zink verbraucht ist, wird Eisen oxidiert.

Übung 6: Lokalelement zur Reinigung

1. Beim Kontakt von Silber aus dem Silberbesteck und Aluminium bildet sich aufgrund der unterschiedlichen Potenziale ein Lokalelement zwischen den Metallen. Aluminium mit dem kleineren Potenzial bildet die Lokalanode und wird unter Bildung von Aluminium-Ionen oxidiert. Die Elektronen fliessen zum Silber, wo die Reduktion stattfindet. Es werden Silber-Ionen aus dem Silbersulfid reduziert. Die Kochsalz-Lösung fungiert als Ionenleiter.



3. Ein galvanisches Element, in dem diese Reaktionen ablaufen, besteht aus einer Aluminium-Halbzelle mit einer Aluminium-Elektrode und einer Silber-Halbzelle mit einer Silber-Elektrode. Die beiden Metall werden durch einen äusseren Draht miteinander verbunden. Als Elektrolyt kann hier eine Kochsalzlösung dienen.

