

Auswertung von Gleichung (33) genügt es, die Näherung für die A_1 einzusetzen und nach dem Gliede abzubrechen. Mit Gleichung (36) und Gleichung (40) erhält man so ein

$$C^{(2)} = b \ln \left(\frac{\sigma V}{e^{1/2} \sqrt{\epsilon_a \epsilon_i} i_A \alpha} \right) \quad (44)$$

Man sieht an Hand von Gleichung (34) leicht übersehen, daß es sinnvoll, die Entwicklung (38) nicht weiter zu gehen als bis zum Gliede mit ϵ^2 . Zur Bestimmung der nächsten Näherung müßte nämlich konsequenterweise die Randbedingung (5) in dritter Näherung benutzt werden. Eine Fortsetzung des Verfahrens zu höheren Ordnungen, die zur Untersuchung von Zellen mit großen $\ln \frac{\epsilon_a}{\epsilon_i}$ notwendig wäre, ließe sich so ohne prinzipielle Schwierigkeiten bewerkstelligen.

Literatur

Waber, J. electrochem. Soc. 101, 271 (1954), 102, 420 (1955).
Waber und M. Rosenbluth, J. electrochem. Soc. 102, 344 (1955).

- [3] R. Gilmot, J. electrochem. Soc. 103, 549 (1956).
[4] J. Skwirzinski und M. Huttly, J. electrochem. Soc. 104, 651 (1957).
[5] E. Haring und W. Blum, Trans. electrochem. Soc. 44, 313 (1923).
[6] O. Busse, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 789 (1932).
[7] E. Mantzell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 303 (1936); 43, 174 (1937).
[8] G. Gardam, Trans. Faraday Soc. 34, 698 (1938).
[9] R. Hull, Proc. of the Annual Convention of the American Electroplaters' Soc. 5, 52 (1939).
[10] C. Kasper, Trans. Amer. electrochem. Soc. 77, 353 (1940); 77, 365 (1940); 78, 141 (1940); 82, 153 (1942).
[11] T. Hoar und J. Agar, Discuss. Faraday Soc. 1, 162 (1947).
[12] C. Kasper, Trans. Amer. electrochem. Soc. 78, 131 (1940).
[13] C. Wagner, J. electrochem. Soc. 98, 116 (1951); 99, 1 (1952).
[14] P. Drossbach, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 23 (1952); 56, 599 (1952).
[15] M. Breiter und Th. Guggenberger, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 594 (1956).
[16] P. Drossbach und R. Meggle, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 414 (1957).
[17] B. Levich und A. Frumkin, Acta Physicochim. URSS. 18, 325 (1943).
[18] C. Wagner, J. electrochem. Soc. 104, 129 (1957).

Zur Wirkungsweise von Korrosionsinhibitoren

Die Durchlässigkeit von molekularen Schichten für Wasserstoffionen

Von GEORG KARAGOUNIS und HERMANN REIS

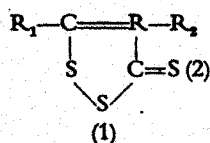
Aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 31. März 1958)

Eine Reihe von Korrosionsinhibitoren wurden über Fe-Oberflächen in mono- und polymolekularen Schichten gespreitet und auf ihre Schutzwirkung gegen einen Säureangriff geprüft. Auf Grund der Arbeitshypothese, daß die molekularen Zwischenräume für die H^+ -Ionen durchlässig sind, wurde ein vernetztes Polysulfid von hoher Schutzwirkung gegen Säurekorrosion synthetisiert.

a) Problemstellung

Eine Reihe von Untersuchungen haben Lüttringhaus und seine Mitarbeiter¹⁾ gezeigt, daß die Klasse der Trithione der allgemeinen Strukturformel



gezeichnete Inhibitorwirkung bei der Auflösung von Eisen in verdünnten Säuren (Sparbeize) besitzen. Die bevorzugte Stellung dieser Körperklasse gegenüber anderen Verbindungen bringt Lüttringhaus mit dem räumlichen Bau des Moleküls in Zusammenhang, indem er annimmt, daß das Trithion mit zwei seiner Schwefelatome (1) und (2) an der Eisenoberfläche adsorbiert wird, wobei als besonders günstiger Umstand die Tatsache

wirkt, daß der Abstand der genannten Schwefelatome (2,86 Å) mit dem Abstand der Eisenatome im α -Metallgitter (2,87 Å) fast zusammenfällt. Während des Sparbeizvorganges aufgenommenes Trithion scheint hierbei chemisorbiert zu werden, wie Versuche von Lüttringhaus und Baron mit radioaktiv markierten Trithionen zeigen. Denn auch nach gründlichem Auswaschen bleibt immer ein Restbetrag von Radioaktivität auf den Eisenblechen zurück, die durch chemisorbiertes Trithion verursacht ist.

Wir haben uns auf einen Vorschlag von Lüttringhaus hin dem Problem der Inhibitorwirkung verschiedener Substanzen auf Eisenoberflächen zugewandt, wobei wir mit Hilfe einer andersartigen Methode einen Zugang zur Klärung der komplexen Wirkungsweise dieser Substanzen suchten. Die angewandte Methode weicht zwar von den Bedingungen ab, unter welchen das Sparbeizen in der Praxis ausgeführt wird, wir hielten jedoch die weiter unten beschriebene Arbeitsweise für notwendig als Vorarbeit zur Klärung der einzelnen physikalisch-chemischen Vorgänge, welche bei der hem-

¹⁾ A. Lüttringhaus und H. Goetze, Angew. Chem. 64, 102 (1952); H. Baron, Dissertation Freiburg 1956; H. Reis, Dissertation Freiburg 1955.

tenden Wirkung der Inhibitoren auf die Auflösungs-
geschwindigkeit des Eisens in Säuren in Frage
kommen.

b) Versuche

Bekanntlich unterscheidet man zwei Arten von Ad-
sorption. Die Chemisorption, welche auf kovalenten
Kräften beruht und die physikalische Adsorption, die
entweder durch elektrostatische Dipolanziehung oder
durch van der Waalssche Kräfte zustandekommen
kann. Die physikalische Adsorption durch elektrostati-
sche Anziehung findet bevorzugt an Kanten und Ecken
eines heteropolaren Gitters statt, wo die Feldstärke am
größten und die Wirkung der entgegengesetzt geladenen
Ionen weitgehend ausgeschaltet ist. Dagegen ist die van
der Waalssche Adsorption an Hohlräumen und Kapil-
laren besonders stark, weil dort die Londonschen Dis-
persionskräfte, für welche die Elektronendichte maß-
gebend ist, am größten sind. Da es nicht möglich ist, den
Einfluß dieser Faktoren bei den verschiedenen ver-
wandten Eisen- bzw. Eisenoxydpräparaten und vor allen
Dingen bei den einzelnen Inhibitorsubstanzen für einen
Vergleich exakt konstant zu halten, haben wir die Inhibi-
toren nicht aus einer wäßrigen Lösung an der Eisenober-
fläche adsorbieren lassen, sondern dieselben auf der Ober-
fläche des Eisenpulvers gespreitet. Die mit verschiedenen
Schichtdicken belegten Eisenpräparate wurden auf ihre
Auflösungsgeschwindigkeit in Säuren als Funktion der
aufgetragenen Moleküllagen untersucht. Diese Bedin-
gungen entsprechen nicht, wie bereits erwähnt, den in
der Praxis vorkommenden Verhältnissen bei der Spar-
eize. Wir hielten es jedoch für notwendig, zunächst die
Durchlässigkeit von möglichst kohärent ausgebreiteten
Schichten von Inhibitoren für Wasserstoffionen in Ab-
hängigkeit von den Molekülschichten zu untersuchen.
Hierbei wurden Belegungen, angefangen von unterhalb
einer monomolekularen Schicht bis zu mehrfachen Mole-
küllagen verwandt.

Die Herstellung von Eisenpräparaten mit genau de-
finierten Molekülschichten von Inhibitoren setzt die
Kenntnis der spezifischen Oberfläche des angewandten
Eisenpulvers voraus. Sie wurde nach der Impfmethode
ermittelt, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben
worden ist²⁾. Sie besteht darin, daß man eine verhältnis-
mäßig niedrig, zwischen 35 und 60 °C schmelzende orga-
nische Substanz, wie Salol, α -Naphthylamin, p-Chlor-
enzol, 9-Äthylanthracen usw. auf die Oberfläche des
in verteilten Stoffes spreitet und die niedrigste Be-
legungsdichte ermittelt, bei welcher die Körner die
Fähigkeit erlangen, die Unterkühlung einer Schmelze der
ausgebreiteten Substanz aufzuheben. Denn es hat sich
herausgestellt, daß hier eine kritische Belegungsichte
existiert, welche mit der Bildung einer monomolekularen
Schicht der ausgebreiteten Substanz auf der Oberfläche
des Trägermaterials zusammenfällt. Das zweidimensional
auf der festen Unterlage ausgebreitete Substanzgitter

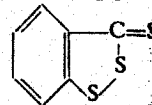
wirkt in der unterkühlten Schmelze als Kristallisations-
keim. Der Zusammenhang zwischen der kritischen Be-
legungsdichte B_k und der spezifischen Oberfläche des
Pulvers F_s wird durch die Gleichung gegeben:

$$F_s = \frac{B_k}{d \cdot D_{\text{Min}}}$$

worin d die makroskopische Dichte der ausgebreiteten
Substanz und D_{Min} die minimale Schichtdicke bedeutet,
bei welcher die Keimaktivität auftritt. Diese minimale
Schichtdicke wurde mit Hilfe von bekannten Oberflä-
chen (Titandioxydpräparat mit 13,7 m²/g) nach obiger
Methode zu 5,8 Å bestimmt. Dieser Wert ist in der fol-
genden Arbeit einheitlich für alle Substanzen angewandt.

Es wurden Fe-Pulver mit der spezifischen Oberfläche
0,44 bzw. 7,0 m²/g sowie Fe₂O₃ mit 0,97 m²/g verwandt.
Diese Werte wurden mit Salol als Ausbreitungssubstanz
bestimmt. Die folgenden Substanzen sind nach derselben
bereits beschriebenen Methode auf Eisenpulver gesprei-
tet und auf ihre Durchlässigkeit für Salzsäure untersucht
worden: Dibenzylsulfid (C₆H₅CH₂)₂S, Dibenzyldisulfid
(C₆H₅CH₂)₂S₂, Dibenzylsulfoxyd (C₆H₅CH₂)₂SO,
Dibenzylsulfon (C₆H₅CH₂)₂SO₂, Dibenzylselenid
(C₆H₅CH₂)₂Se, Dibenzylselenoxyd (C₆H₅CH₂)₂SeO

Dicetylsulfid (C₁₈H₃₃)₂S, Benzotrithion



ein linear polymeres und ein vernetzt polymeres Sulfid,
welchen sehr wahrscheinlich die Strukturformeln I
bzw. II zukommen.

Über den physikalisch-chemischen Zustand der mit
obigen Substanzen belegten Eisenpulver läßt sich zur
Zeit folgendes sagen. Da die Eisenpulver nach dem Ver-
dampfen des Äthers, in welchem die Substanzen gelöst
waren, auf eine Temperatur etwas über dem Schmelz-
punkt der Substanz erhitzt wurden, ist eine Spreitung des
flüssigen Inhibitors über die einzelnen Eisenkörner sehr
wahrscheinlich. Bekanntlich findet Spreitung einer Flüssig-
keit auf einer festen Oberfläche dann statt, wenn die
Adhäsionsarbeit der flüssigen zur festen Phase das Dop-
pelte der Kohäsion der Flüssigkeit übersteigt, d. h. wenn

$$\gamma_{\text{fest}} + \gamma_{\text{flüssig}} - \gamma_{\text{fest-flüssig}} > 2\gamma_{\text{flüssig}}$$

Daß tatsächlich bei dieser Arbeitsweise Spreitung der
Inhibitorsubstanz über die Eisenoberfläche unter Bil-
dung einer kohärenten Schicht erfolgt, konnte durch
Messung der Leitfähigkeit des in einer Glaskapillare
zwischen zwei Elektroden gepreßten Eisenpulvers³⁾ in
Abhängigkeit von der Belegungsichte gezeigt werden.
Die Leitfähigkeitskurven weisen einen plötzlichen Abfall
im Bereich der kritischen Belegungsichte B_k auf, bei
welcher die Eisenkörner keimaktiv werden, d. h. die
Fähigkeit erlangen, die unterkühlte Schmelze der aus-
gebreiteten Inhibitorsubstanz zur Kristallisation zu bring-
en. Der starke Anstieg des Widerstandes zeigt unzwei-
deutig, daß die einer monomolekularen Schicht entspre-
chende Substanzmenge in kohärenter Weise über die

²⁾ G. Karagounis, Helv. chim. Acta 36, 282 (1953); 36,
381 (1953); 37, 805 (1954).

³⁾ Über die verwendete einfache apparative Anordnung
siehe G. Karagounis, Helv. chim. Acta 36, 1681 (1953).

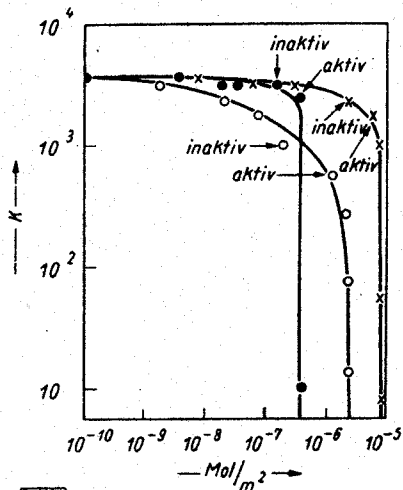


Abb. 1

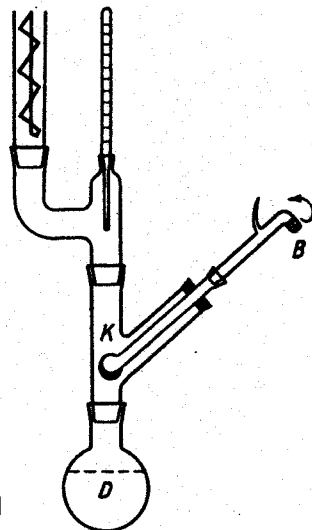


Abb. 2

Eisenkörner gespreitet ist, so daß ein Stromübergang von Korn zu Korn verhindert wird. Abb. 1 demonstriert den Leitfähigkeitsverlauf von Eisenpulvern, die mit Dibenzylsulfid, Benzotrithion bzw. Dicetylsulfid belegt sind.

Der Zustand der Ausbreitung ist gerade im Falle der hier benutzten Schwefelverbindungen mit einer starken Adhäsion der Schichten zur Unterlage verbunden. Für die adsorbierten Moleküle ist dies wegen des Eintauchens der *d*-Elektronen des Schwefels in die unbesetzten Energiezustände des metallischen Eisens von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden⁴). Der Einfluß der Unterlage auf molekulare Schichten konnte durch die Änderungen, welche die Intensität der IR-Absorptionsbanden durch die Ausbreitung der Substanz über Silberjodid bzw. Natriumchloridoberflächen erfahren, nachgewiesen werden⁵). Es ist somit nicht wahrscheinlich, daß die erste Molekülschicht eine Anordnung besitzt, die einer Kristallfläche des Gitters entspräche. Dagegen muß das bereits für die zweite Molekülschicht angenommen werden, da sonst die Fähigkeit von bimolekularen Belegungen, als Impfkern für die eigene unterkühlte Schmelze zu wirken, nicht erklärt werden kann.

Die Impfversuche zur Bestimmung der Keimaktivität der verschiedenen Belegungen wurden in einer Apparatur, welche aus Abb. 2 ersichtlich ist, vorgenommen. Die unterkühlte Schmelze des Inhibitors befindet sich in der kleinen Kugel *K*, die von einem Dampfbad umgeben ist. Durch Verwendung von Flüssigkeiten mit verschiedenem Siedepunkt ist man imstande, je nach dem Schmelzpunkt der Inhibitorsubstanz (von 45° bis 155°C) den für den Versuch notwendigen Unterkühlungsgrad der Schmelze einzustellen. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes läßt man durch Drehung des Schliffes die mit dem Inhibitor belegten Eisenkörper, welche sich

in *B* befinden, in die Schmelze fallen und beobachtet, ob sie eine Kristallisation der unterkühlten Schmelze hervorrufen. Durch Wiederholung dieses Versuches mit sämtlichen Belegungen wird der *B_k*-Wert ermittelt.

Die Prüfung der Säurebeständigkeit der belegten Eisenpulverpräparate wurde in 5%iger Salzsäure vorgenommen und die in Lösung gegangene Eisenmenge nach Zimmermann-Reinhardt mit Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt.

c) Ergebnisse und Diskussion

In den Diagrammen 3, 4 und 5 ist die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit ρ des Eisenpulvers während der ersten 30 Minuten vom Säurezusatz an, bezogen auf 1 cm²

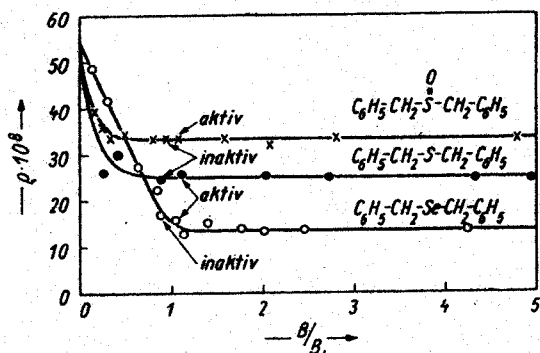


Abb. 3

Eisenoberfläche gegen den Quotienten *B/B_k*, d. h. das Verhältnis der jeweils untersuchten Belegungsichte *B* zu der kritischen Belegungsichte *B_k*, welche einer monomolekularen Schicht entspricht, aufgetragen. Das Diagramm 6 bezieht sich auf die Auflösungsgeschwindigkeit der durch Schichten der polymeren Sulfide geschützten Eisenpulver als Funktion der Belegungsichte *B*. Man entnimmt aus dem Kurvenverlauf, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisenpulvers mit zunehmender

⁴) U. a. E. B. Maxted, J. chem. Soc. [London] 1949, 1987; J. chem. Physics 20, 1021 (1952).

⁵) G. Karagounis und O. Peter, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 827 (1957); 61, 1094 (1957).

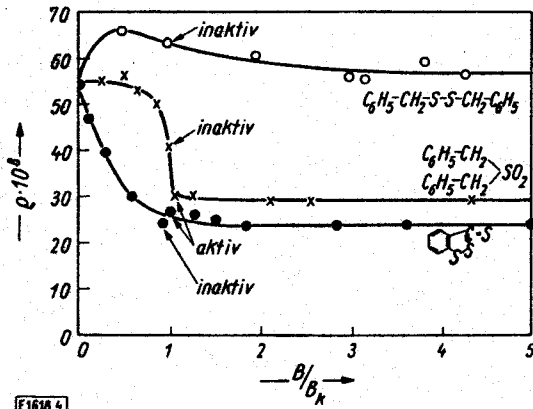


Abb. 4

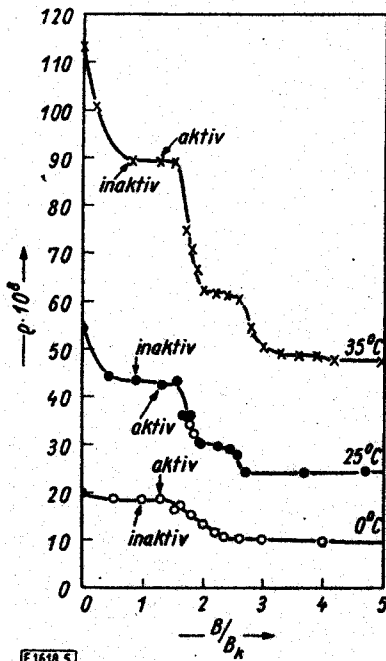


Abb. 5

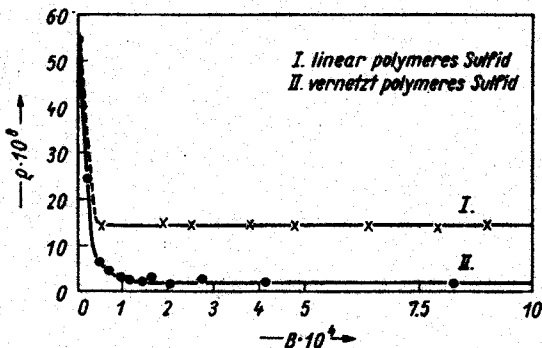


Abb. 6

keimaktiv werden. Diese Belegungen schwanken bei verschiedenen Inhibitoren um den Wert der monomolekularen Belegung, was nicht zuletzt davon herrührt, daß bei der Berechnung für alle Substanzen eine einheitliche minimale Schicht D_{Min} (5,8 Å) zugrunde gelegt worden ist.

Das Bemerkenswerte an diesen Kurven ist die Tatsache, daß die genannten Grenzwerte, d. i. die maximale Schutzwirkung der Inhibitoren bei mehrfacher Molekülschichtbelegung, für die einzelnen Inhibitoren bei verschiedenen Höhen auftreten.

Tabelle 1

Substanz	i_{Grenz}	% Schutz $= \frac{i_0 - i_{\text{Grenz}}}{i_0} \cdot 100$
Dibenzylsulfid ⁶⁾	$55,3 \cdot 10^{-8}$	0 %
Dibenzylsulfoxyd	33,5	38,4%
Dibenzylsulfoxon	28,3	47,8%
Dicerylsulfid	24,2	55,5%
Benzotrithion	23,4	56,8%
Dibenzylsulfid	21,7	60,0%
Lineares Polysulfid	14,2	73,8%
Dibenzylselenid	13,6	75,0%
Vernetztes Polysulfid	2,1	96,2%

In Tab. 1 ist die prozentuale Schutzwirkung der untersuchten Substanzen im Zustande molekularer Ausbreitung zusammengestellt.

Zur Deutung dieses Verhaltens machen wir als Arbeitshypothese die Annahme, daß das Ausmaß der Schutzwirkung durch den Inhibitor durch Art und Größe der molekularen Zwischenräume im Kristallgitter bestimmt wird. Je kleiner die Summe der auf einen cm^2 entfallenden molekularen Zwischenräume ist, welche einem hydratisierten Proton H_3O^+ den Durchtritt gestatten, um so besser schützt die kohärente Schicht, um so tiefer kommt der horizontale Ast der Kurve zu liegen. Diese Zwischenräume dürfen nicht mit den makroskopischen Poren verwechselt werden⁷⁾, welche durch die Unvollkommenheit in der Ausbildung eines Filmes zustande kommen. Hier sind vielmehr die echten zwischenmolekularen Räume gemeint, wie sie im Querschnitt durch ein ideales Gitter zwischen den undurchdringlichen Molekülen notwendigerweise auftreten. Für das Naphthalin-gitter beispielsweise errechnet man, daß es einen Flächenbedarf von 36 \AA^2 besitzt, während die einem solchen Molekül zukommende leere Zwischenfläche 17 \AA^2 beträgt⁸⁾. Wenn man sich vorstellen würde, daß auf einer Eisenoberfläche die Naphthalinmoleküle in derselben Art angeordnet sind wie auf einer Kristallgitterfläche, so würden die Wasserstoffionen, für deren Querschnitts-

⁶⁾ Die Unwirksamkeit dieses Stoffes beruht auf seiner sehr leichten Reduzierbarkeit durch den beim Säureangriff entstehenden Wasserstoff.

⁷⁾ Eine eingehende Diskussion der bei Adsorption von Inhibitoren auf Eisenflächen zurückbleibenden Poren ist von Machu gegeben. Vgl. W. Machu „Oberflächenvorbehandlung von Eisen- und Nichtisenmetallen“. Akadem. Verlagsgesellschaft. Geest & Portig, Leipzig 1954, S. 262.

⁸⁾ Nach Wykoff, Crystal Structures; Interscience Publishers, New York 1953.

Belegungsdichte des Inhibitors bis zu einem konstanten Grenzwert abnimmt, in welchen die Kurven ziemlich plötzlich, um den Wert der monomolekularen Belegung herum, einlaufen. Das Einbiegen der Kurven in die Grenzwerte erfolgt nicht exakt bei $B/B_K = 1$, sondern eher bei einer Belegung, bei welcher die Eisenpulver

che man etwa 5 Å² ansetzen dürfte, durch diese molekularen Zwischenräume passieren können und einen Angriff einleiten⁹⁾.

Das Verhalten des Dicetylsulfides weicht von dem der anderen Inhibitoren ab (Abb. 4). Die Kurve der Auflösungsgeschwindigkeit als Funktion der Belegungsdichte zeigt deutlich das Auftreten von Stufen, die um so ausgesprochener werden, je höher die Temperatur ist. Mit steigender Temperatur prägen sich die Stufen deutlicher aus, und zwar erscheinen sie jedesmal bei der Ausbildung einer neuen molekularen Schicht.

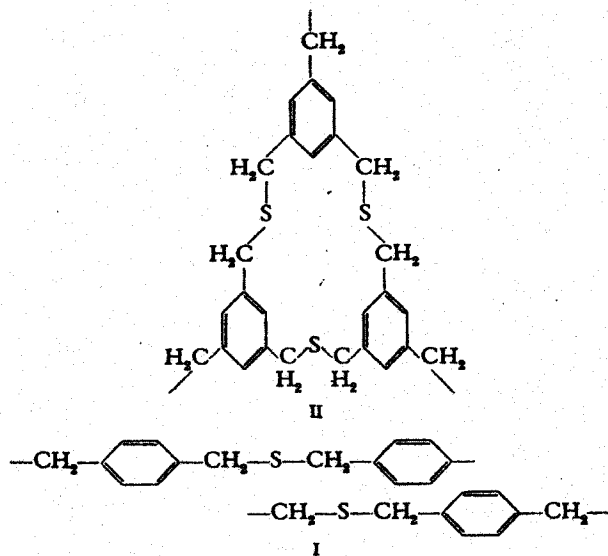
Zur Deutung dieses Verhaltens müssen wir die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit als aus zwei Teilgeschwindigkeiten zusammengesetzt betrachten, aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Salzsäure durch die Deckschichten des Dicetylsulfides und die Auflösungs geschwindigkeit der freien Eisenatome an der Eisenoberfläche. Letztere ist der langsamere Vorgang und bestimmt die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit. Die Schichtdicken von 1 bis 5 Moleküllagen aller verwandten Substanzen, außer Dicetylsulfid, werden durch die Säure so rasch durchlaufen, daß die Diffusionszeit für den gesamten Ablauf nicht ins Gewicht fällt. Im Falle des Dicetylsulfides jedoch beginnt die Diffusionszeit der Säure mit der Zeit der Auflösungsvorgänge an der blanken Eisenoberfläche zu konkurrieren. Der Grund dafür liegt offenbar in der größeren Länge der Kohlenwasserstoffkette des Dicetylmoleküls. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Dicetylsulfid mit dem S-Atom an der Eisenoberfläche haftet, während die Kohlenwasserstoffkette nach außen ragt, so daß in der Lösung die Säure längs der ganzen Kette (19 Å) diffundieren muß, um zur Eisenoberfläche zu gelangen. Da nun die Diffusion durch die Schicht reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend wird, macht sich die Zahl der aufgetragenen Moleküllagen wohl bemerkbar. Für die Richtigkeit dieses Schlusses spricht die Beobachtung, daß die Stufen mit steigender Temperatur deutlicher werden, d. h. daß die Diffusionszeit mit steigender Temperatur mehr ins Gewicht fällt. In der Tat stellt man an Hand der gemessenen ρ -Werte bei den verschiedenen Temperaturen fest, daß die Auflösungsgeschwindigkeiten des blanken Eisens zwischen 0° und 35°C um etwa das 6fache steigen, während der Diffusionskoeffizient des HCl für denselben Temperaturbereich nur um 75% ansteigt¹⁰⁾. Der kleinere Temperaturkoeffizient der Diffusion gegenüber der Auflösungsgeschwindigkeit bedingt, daß bei erhöhter Temperatur die Diffusion in stärkerem Maße die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt und damit die Stufen ausgesprochener werden. Damit dürfte eindeutig ein Effekt demonstriert worden sein, nämlich das Ineinandergreifen von Diffusion durch die Inhibitorschicht und Reaktion an der Eisenoberfläche, auf welche man vielfach indirekt hingewiesen bzw. über welche viel diskutiert worden ist¹¹⁾.

⁹⁾ Vgl. die Abschätzungen der molekularen Zwischenräume bei den Einschlußverbindungen. F. Cramer, „Einschlußverbindungen“. Verlag J. Springer 1954.

¹⁰⁾ Landolt-Börnstein, Tabelle 68b.

¹¹⁾ H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektro-

Für die Mehrzahl der gemessenen Substanzen sind Gitterdimensionen und Gitterstrukturen nicht bekannt. Ein Vergleich der gemessenen Abstufungen der Schutzwirkung (Tab. 1) mit der Größe der Zwischenräume zur Prüfung dieser Arbeitshypothese ist zur Zeit nicht möglich¹²⁾. Wir haben jedoch, in dem Bestreben die molekularen Zwischenräume möglichst klein zu machen, zwei Arten von Hochpolymeren synthetisiert, ein lineares Polymeres I und ein vernetztes II. Die Dimensionen des letzteren Polysulfides II sind derart, daß die Räume zwi-



schen den einzelnen Atomgruppen eng sind, so daß sie hydratisierte H⁺-Ionen nicht durchlassen. Die Modellbetrachtung zeigt, daß das vernetzte Polysulfid, dem in der Stellung der -CH₂-S-CH₂-Gruppen eine gewisse Flexibilität zukommt, auf einer Eisenoberfläche mit den Eisenabständen von 2,87 Å mit seinen S-Atomen, deren Abstände etwa dem doppelten der Eisenabstände entsprechen, an diese verankert sein kann. Der resultierende Molekülfilm weist nirgends, wegen seiner hochpolymeren Natur, molekulare Zwischenräume auf. Die zwischen den drei Phenylkernen eingeschlossene Fläche ist so klein, daß sie einem H₃O⁺ keinen Durchtritt gestattet. Dies ist an den Stuartschen Modellen (Abb. 7) demonstriert.

In der Tat ist die Schutzwirkung des auf Eisenpulver ausgebreiteten vernetzten Polysulfides eine ausgezeichnete. Auch bei erhöhter Temperatur (90°C) ist der Säureangriff sehr gering und wir müssen die Restbeträge der Auflösung auf Inperfektion in der Ausbreitung der Substanz zurückführen. Das lineare Polysulfid zeigt eine etwas geringere Schutzwirkung, wie es auch auf Grund der zwischen den einzelnen polymeren Ketten vorkommenden Zwischenräume zu erwarten ist.

kristallisation von Metallen (1954). Ebenfalls H. Fischer, Werkstoffe und Korrosion 6; 26 (1955) und die dortige Diskussion.

¹²⁾ Über Versuche, den Flächenbedarf der benutzten Inhibitoren durch Messung ihrer Spreitungsdrucke mit Hilfe der Langmuirschen Waage zu ermitteln, soll später an anderer Stelle berichtet werden.

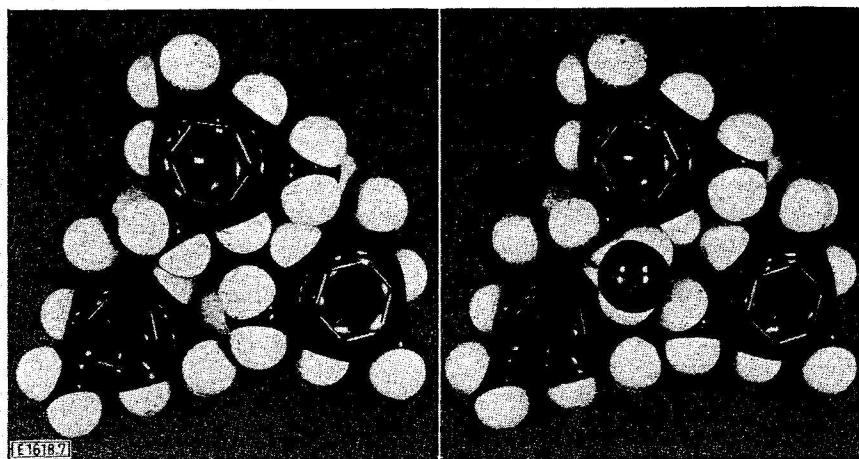


Abb. 7

Das vernetzte Polysulfid ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich, nur Methyljodid löst einen gewissen Anteil auf. Taucht man Eisenbleche kurz in eine Methyljodidlösung ein und erhitzt sie schwach, um das anhaftende Lösungsmittel zu entfernen, so resultieren außerordentlich korrosionsbeständige Eisenbleche. Wir haben auch das Polysulfid in einer Reihe von Emulgatoren fein suspendiert und die Emulsionen auf ihre Inhibitorwirkung unter Bedingungen, welche den in der Praxis angewandten Sparbeizen gleichkommen, geprüft. Es erwies sich in seiner Wirkung gleich, wenn nicht überlegen, den besten im Handel bekannten Sparbeizzusätzen.

Daß allein die Spreitung einer Substanz über Eisenoberflächen nicht genügt, um den Angriff der Säuren zu verhindern, sondern daß auch eine mehr oder minder feste adsorptive Bindung mit der Unterlage notwendig ist, zeigen Versuche an Fe_2O_3 -Oberflächen, welche mit denselben Substanzen bedeckt und auf ihre Auflösungs-geschwindigkeit in Säuren geprüft wurden. Der Wert von $\rho = 28 \cdot 10^{-6}$ für das reine Eisenoxyd blieb selbst

bei Belegungen mit mehrfachen Moleküllagen unverändert, womit gezeigt ist, daß diese Inhibitoren die Fe_2O_3 -Oberfläche nicht schützen. Der Schwefel ist offenbar nicht imstande, seine einsamen Elektronen mit dem Eisenoxyd zu teilen, wie dies für das metallische Eisen der Fall ist. Zum selben Resultat führt die Oxydation des Schwefels in den Inhibitoren zu Sulfonen, deren Schutzwirkung auf die Eisenkorrosion erheblich geringer ist als die der Sulfide. Die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffes sind, wegen der, im Vergleich zum Schwefel größeren Elektronegativität des Sauerstoffes, nicht imstande zum Elektronenverband des metallischen Eisens überzutreten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, indem, unter den oben dargelegten Gesichtspunkten, synthetisierte Verbindungen auf ihre Inhibitorwirkung untersucht werden.

Wir möchten Herrn Prof. Lüttringhaus für gewährte Arbeitsleichterungen und für viele Diskussionen bestens danken. Der Max-Buchner-Forschungstiftung möchten wir auch an dieser Stelle für die gewährte Hilfe bestens danken.