Angriff von Seiten der Tierwelt auch wohl nützlich werden könnte zur Abwehr von pflanzlichen Schmarotzern, vor allem von Pilzen. Die Arbeit von Gertz bringt nun in vollem Maße die Bestätigung dieser Vermutung, indem sie nachweist, wie sogar gegen einen Schmarotzer aus der Gruppe der Blütenpflanzen manche Gewächse ähnlich wie gegen tierische Feinde gewappnet sind. Glatte Stengeloberfläche bei *Quercus*, mechanische Versteifungsringe bei manchen Arten, so bei *Digitalis*, Verkieselung bei *Phragmites*, Oxalsäure, ätherische Oele, Alkaloïde und giftiger Milchsaft (Beispiele: *Begonia metallica*, *Dictamnus*, *Hyoscyamus*, *Papaver*) werden erwähnt. Auch Spezialistentum und Gegenanpassung kommen vor, so gedeiht *Cuscuta Epithymum* auf Thymian trotz des in dieser Gattung enthaltenen ätherischen Oeles, welches alle anderen Cuscuta-Arten abwehrt. Referent geht noch kurz auf einige von Gertz nebenbei gemachten Beobachtungen ein, die mit dem Grundthema in nur lockerem Zusammenhang stehen.

Das Rosten des Eisens.

Studien und Untersuchungen von Dipl.-Ing. P. MEDINGER.

Kapitel IV.

Das Rosten der Wasser- und Gasleitungsröhren unter dem Einfluß der Boden-Agentien.

Eine ständige Rubrik in den Zeitschriften und Handbüchern der Wasser- und Gasleute bildet die Frage der Korrosion, resp. Zerstörung der eisernen Leitungsröhren im Erdboden. Es ist dies leicht verständlich, indem ja das Leitungsnetz die Hauptkapitalanlage der Gas- und Wasserwerke bildet. Trotz der unheimlich angeschwollenen Literatur ist diese Frage dennoch relativ wenig geklärt.

Daß die eisernen Röhren im Boden dem Rosten ausgesetzt seien, darauf war man wohl schon von jeher gefaßt, und man suchte sich von Anfang an durch Anstriche, Teeren u. s. w. so gut wie möglich dagegen zu schützen. Und so drehen sich denn auch die meisten der diese Frage behandelnden, vielfach polemischen Veröffentlichungen weniger um die Frage des Rostens an sich, als vielmehr um die Streitfrage, welche Eisensorten mehr und welche weniger dem Rosten ausgesetzt seien, speciell um die Frage ob Gußeisen oder Schmiedeeisen vorzuziehen sei. So wurden nicht nur die einzelnen Eisensorten wie Gußeisen, Flußeisen, Schweißeisen etc. in Bezug auf Rosttendenz verglichen, sondern auch die verschiedenen Stahlsorten.

Die Ergebnisse der meisten dieser zahlreichen Versuche sind recht wenig überzeugend, dies umsomehr, als sie bei den verschiedenen Autoren sich vielfach widersprechen. Sehr viele von ihnen geben nur Aufschluß über die Anfangsgeschwindigkeit des Rostens der verschiedenen Eisen- und Stahlsorten ohne die Tatsache zu berücksichtigen, daß sich in späteren Studien die Geschwindigkeitsverhältnisse des Rostens vielfach umkehren. Recht treffend bemerken daher Heyn und Bauer, daß die Frage, welche Eisensorte stärker roste, je nach dem Zeitpunkte, wo man den Versuch abbricht, ganz willkürlich beantwortet werden kann. Dies habe ich selbst in zahlreichen Versuchen bestätigen können.

Dazu kommt, daß die Fehlergrenzen bei diesen Rostversuchen sehr groß sind, und von manchen Autoren die gefundenen Resultate, resp. Differenzen in der Rostgeschwindigkeit verschiedener Materialien, obwohl innerhalb dieser Fehlergrenzen liegend, frisch und fröhlich zu Gunsten des einen und zu Ungunsten des andern ausgelegt wurde. Endlich trugen die Versuchsbedingungen, insofern den praktischen Verhältnissen wenig Rechnung, als sie in ruhendem Elektrolyten vorgenommen wurden, während im Erdboden letzterer beständig wechselt. Trotzdem kann man aus dem Studium der bisherigen Literatur über diese Frage das Ergebnis feststellen, daß wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Rohrmaterialien in der Praxis nicht bestehen.

Ich will deshalb hier nur die wichtigsten Resultate dieser und meiner eigenen Untersuchungen kurz erwähnen. Im allgemeinen ist die anfängliche Rosttendenz um so größer, je kohlenstoffreicher das Eisen ist, nimmt also vom Gußeisen über Schweißeisen zum Flußeisen ab. Es ist jedoch die anfängliche Rosttendenz deshalb nicht etwa dem Kohlenstoffgehalt des Eisens proportional. Es kommt dabei auf die Bindungsform des Kohlenstoffes im Eisen vor allem an, wie auch auf die übrigen Begleitkörper u. s. w. Einer der wesentlichsten Unterschiede zwischen Gußeisen und Flußeisen in Bezug auf ihr Verhalten beim Rosten ist der, daß infolge der zahllosen kleinen Lokalelemente im Gußeisen (hauptsächlich durch den Graphit bedingt) die Rostbildung bei diesem recht gleichmäßig über die ganze Metalloberfläche hin beginnt. Beim Flußeisen dagegen bilden sich infolge der Herstellungsweise vielfach solche Lokalelemente zwischen weit auseinander liegenden Stellen aus und es treten dann an den betreffenden anodischen Stellen oft begrenzte, recht tiefe Einfressungen, resp. Durchfressungen auf. Diese Erscheinungen bereiten dann umsomehr Aerger, als solche Röhren sonst vielfach noch gut erhalten scheinen, aber doch wegen einer oder einiger schadhaften Stellen ganz ersetzt werden müssen. Uebrigens sind solche Erscheinungen, wenn auch selten, doch auch beim Gußeisen nicht ausgeschlossen.

Die Gußhaut des Gußeisens soll nach K. Arndt fester und gleichmäßiger am Material haften und dadurch einen besseren Rostschutz abgeben als die lockerere und unregelmäßigere Walzhaut des Flußeisens. Was diesen Unterschied aber sehr problematisch macht, ist der Umstand, daß weder die eine noch die andere dieser Schutzhüllen praktisch je ein ununterbrochenes gleichmäßige Gefüge ist, sondern beide weisen zahlreiche Lücken auf, die teils durch die Art der Fabrikation selbst bedingt sind, teils durch Stoßen beim Transport, Auf- und Abladen u. s. w. entstehen. Und an den so freigelegten Stellen rostet das Eisen dann wesentlich rascher als wenn sich daneben keine Oxydulschicht befände, und der Rost sprengt diese Schicht bald ab. Abgesehen von diesen Schutzschichten haben die bisherigen Erfahrungen gezeigt, daß Gußeisen an feuchter Luft langsamer rostet als Flußeisen, während in feuchtem Sande die Verhältnisse umgekehrt liegen. Dies gilt aber nur für das Anfangsstadium des Rostens. Sehr bald überzieht sich das Gußeisen beim Rosten im Boden mit einer sehr gleichmäßigen, ununterbrochenen, schützenden dünnen Rostschicht, und von dann an geht der Rostprozeß nur sehr langsam und gleichmäßig weiter (normale Verhältnisse vorausgesetzt). Beim Flußeisen bildet sich die Rostschicht meist ungleichmäßig aus, und es kommt zu tieferen lokalen Zerfressungen.

Ein jeder aber, der sich längere Zeit mit dem Studium dieser Frage und mit diesen Versuchen beschäftigt hat, wird bestätigen können, daß es bei allen Eisensorten immer wieder vorkommt, daß das eine oder das andere Material die unangenehmsten Ueberraschungen bereitet. Und auch den Wasser- und Gasleitungsleuten kamen ähnliche unliebsame Ueberraschungen häufig vor. Die Ursache dieser oft völlig rätselhaften Erscheinungen wurde dann meist mit mehr oder weniger Berechtigung außergewöhnlichen lokalen Verhältnissen, wie Gegenwart von Säuren, Gasentwickelung u. s. w., vor allem aber der Einwirkung vagabondierender Ströme zugeschrieben.

Einer dieser Fälle ist mir vor ca. zwei Jahren zur Begutachtung unterbreitet worden und hat Veranlassung dazu gegeben, daß ich in meine Untersuchungen über das Rosten des Eisens auch dieses Spezialgebiet mit einbegriff. In der Umgegend von Esch a. d. Alz. wurden die gußeisernen Röhren der interkommunalen Wasserleitung nach verhältnismäßig kurzem Gebrauch an der Außenseite, besonders an den Flanschen, stark zerfressen und teilweise durchlöchert vorgefunden. Einige Stück dieser beschädigten Rohre wurden mir zur Untersuchung und Begutachtung eingesandt.

Es handelte sich, wie die Untersuchung bald ergab, um einen Fall der in der einschlägichen Literatur mehrfach erwähnten «Spongiose» des Gußeisens. Dieses schwammigwerden des Gußeisens äußert sich darin, daß das Eisen stellenweise so weich wie hartes Holz wird, so daß es sich mit dem Federmesser schneiden läßt. Es hat dabei seine ursprüngliche Form fast oder gar nicht geändert, besteht aber fast nur mehr aus den Nebenbestandteilen des Eisens, resp. deren Oxydationsprodukten, während das Eisen selbst zum größten Teil verschwunden ist. Die Ursache dieser nicht seltenen Erscheinung wird auf die bereits oben erwähnten anormalen lokalen Verhältnisse, oder meist auf die Einwirkung vagabondierender Ströme zurückgeführt.

Es sei mir gestattet, bevor ich auf meine eigenen Untersuchungen eingehe, hier kurz einige Zitate aus der Literatur über ähnliche Fälle zu erwähnen, die mit dem von mir untersuchten einige Analogie zeigen oder Erklärungsversuche enthalten.

Jacques Boyer berichtet in «La Nature»[1]) unter dem Titel: „Les méfaits des courants vagabonds": Les corrosions des conduites progressent souvent dans toute l'épaisseur du métal jusqu'à perforation, si bien qu'on a pu trouver des parties entières de tuyaux de fonte, paraissant indemnes et cependant assez désagrégées par l'électrolyse pour se couper avec un couteau en certains points». — Wie der Titel angibt, nimmt Boyer als Ursache die Einwirkung der vagabondierenden Ströme an. In zahlreichen Fällen wurde dieser Faktor als Ursache der Spongiose auch einwandfrei festgestellt. Auf die Wirkung der vagabondierenden Ströme werde ich im nächsten Kapitel dieser Studien zu sprechen kommen.

Thomas Steel[2]) erwähnt einen Fall, in dem durch Wasser (und Rauchgase) gußeiserne Röhren in einigen Monaten ganz in eine graphitähnliche Masse verwandelt wurden. Ursprünglich enthielt das Material 93,5% Eisen, davon waren verschwunden 84,5%. Der Rest bestand aus Oxyd, Phosphat, Kieselsäure und Graphit. Das Wasser war ziemlich weich (24° Härte) und enthielt *reichlich Chlor (38 mgr) und Sulfate (21° Sulfathärte).*

Krizan[3]) bespricht verschiedene Fälle, in denen das Material gußeiserner Röhren von außen nach innen in eine schneidbare, graphitähnliche Masse verwandelt wurde, unter erheblicher Vermehrung der Verunreinigungen des Eisens. Die Röhren lagen *in mit Gyps durchsetztem gelbem Lehm.* Vagabondierende Ströme

[1]) La Nature, 1914. II. p. 119.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 29 p. 1141.
[3]) Zeitschrift für öffentliche Chemie. 1912.

kamen als Ursache nicht in Betracht; der Verfasser nimmt die Bildung von kleinen Lokalströmen im Gußeisen an, *wobei das Calciumsulfat als guter Elektrolyt gedient habe.*

An der Frankfurter Wasserleitung hat M. Freund 1904[4]) ähnliche Erscheinungen festgestellt. Die bei 105° getrocknete Substanz des zerstörten Rohres enthielt: Eisen 46,18% Phosphorsäure (P_2O_5) 15,00%, Kieselsäure 20,0%, Kohlenstoff 8,10%; woraus er folgende Zusammensetzung berechnet: Ferrisilikat: 44%, freies Eisen 10,4%, Ferrophosphat 37,10%, Kohlenstoff (Graphit) 8,10%.

Zahlreiche andere Veröffentlichungen über dieses Thema übergehe ich, weil sie nur Wiederholungen des bereits gesagten wären. Sie begnügen sich auch meistens mit der Feststellung und der Beschreibung ähnlicher Fälle, ohne auf deren Ursache näher einzugehen, oder ohne in dieser Hinsicht neue Gesichtspunkte zu bringen.

In Anschluß an diese Literaturangaben will ich die Ergebnisse der analytischen Untersuchung der mir eingesandten Rohrstücke hier anführen. Im ursprünglichen, unzersetzten Zustand hatte das Rohrmaterial folgende Zusammensetzung:[5])

Eisen .	92,64 %	Phosphor	1,69 %
Kohlenstoff	3,42 %	Silicium .	1,78 %
Mangan . .	0,40 %	Schwefel	0,074 %

Eisengehalt des ursprünglichen Materials: 92,64%.

Eisengehalt verschiedener Proben des zerstörten Eisens: 40,90% 44,20%, 36,10%, 30,50%. In all diesen Proben war an den frisch aus dem Boden entnommenen Rohrstücken das Eisen, soweit es in Salzsäure löslich war, *beinahe ausschließlich in Form von pulverförmigem metallischem Eisen vorhanden* (nur etwa 4% in Form von Oxyd). Von den Nebenbestandteilen des ursprünglichen Gußeisens enthielt das zersetzte Material im Durchschnitt:

Kohlenstoff .	24 %
Silicium	12 %
Phosphor . . .	2,70 %
Schwefel . . .	0,40 %

Nachdem durch Monatelanges Liegen an der Luft einer feingepulverten Mischprobe das Eisen vollständig oxydiert war, ergab deren Analyse:

[4]) Zeitschrift für angew. Chemie. 1904.

[5]) Die analytischen Bestimmungen wurden teils von mir selbst, teils von Herrn Chemiker A Thill ausgeführt, dem ich für seine wertvolle Unterstützung hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Eisenoxyd	41,50 %
Gesamtkohlenstoff.	14,70 %
davon Graphitkohle .	11,90 %
Mangan	0,72 %
Phosphor	1,85 %
Silicium .	7,52 %

Da die korrodierten Stellen keinerlei Volumvermehrung aufwiesen, (meist sogar an der äußeren Rohroberfläche gar nicht zu erkennen waren) so war aus den betreffenden Stellen über 60% des Eisens verschwunden, herausgelöst worden. Die Begleitkörper des Eisens fanden sich darin bis zum beinahe achtfachen Betrage angereichert und zwar, mit Ausnahme des Kohlenstoffes, in Form ihrer Sauerstoffverbindungen, als Silikat, Phosphat, Sulfat u. s. w. Als besonders auffällig will ich noch einmal hervorheben, daß in den frisch entnommenen Proben das Eisen so gut wie gar nicht oxydiert war, sondern sich in Form von pulverförmigen, metallischem Eisen vorfand.

Die zerstörten Röhre lagen in gelbgrauem, dichtem Lehm, der von Gypsnestern durchsetzt war. Eine Aufschwemmung des Lehmes (100 gr. trockener Lehm in 200 cc. dest. Wasser) ergab einen Gehalt des abfiltrierten Wassers an Calciumsulfat von 2,05 gr. im Liter, was annähernd einer gesättigten Gypslösung entspricht. Der Lehm enthielt außerdem 7% Calciumkarbonat nebst freier Kohlensäure (also Calciumbikarbonat) und war von schwarzen, humusreichen Streifen durchzogen. Chlor enthielt er nicht in wesentlichen Mengen. Sein Wassergehalt betrug 19 %.

Die vorhin zitierten Literaturangaben lassen in den Begleitumständen mancherlei Analogien mit dem von mir untersuchten Falle hervortreten. Wie bereits erwähnt, begnügen sich diese und die meisten der übrigen Autoren meist mit der Feststellung dieser Tatsachen, ohne auf deren Ursache und Wesen näher einzugehen. Oder aber sie führen diese Erscheinung mit mehr oder weniger Berechtigung auf den Einfluß vagabondierender Ströme, die Wirkung saurer Wasser oder Dämpfe u. dergl. mehr zurück. Alle diese Ursachen sind in unserem Falle von vornherein vollkommen ausgeschlossen. Wieder andere nehmen mangels anderer sichtbarer Ursachen als solche die Bildung von Lokalströmen in dem Gußeisen an und haben damit wohl auch, wie ich im folgenden zeigen werde, das richtige getroffen. Was ich aber in allen Arbeiten über dieses Thema vollkommen vermisse, ist eine Begründung dieser Ansichten, sowie die einwandfreie Erklärung einer ganzen Reihe von Begleiterscheinungen. Wieso können die Lokalströme bei ihrer meist so niederen Spannung zersetzend wirken? Wieso wirkt bei diesen geringen Spannungen $CaSO_4$ als guter Elektrolyt beschleunigend? Warum zeigen sich

die Zerstörungen am stärksten an den Rohrflanschen? Warum treten diese Korrosionen vor allem im Lehmboden auf? usw. usw.

Alle diese Fragen habe ich während annähernd zwei Jahren einem besonderen Studium unterzogen, und gesucht, durch zahlreiche eigene Versuche einiges Licht in den Mechanismus der Spongiose der Leitungsröhren im Erdboden zu bringen.

Wie ich in früheren Kapiteln dieser Studien über den Rost dargetan habe, müssen wir als Ursache des Rostens die Lösungstension des Eisens annehmen, verstärkt durch Abscheidung von Wasserstoff auf dem Eisen und durch Lokalelemente. Letztere bilden sich überall aus, sei es zwischen Stellen verschiedener Spannung oder Zusammensetzung, oder auch zwischen Partikelchen verschiedener Natur. So werden sie beim graphitreichen Gußeisen vor allem zwischen den Graphitteilchen und den benachbarten Eisenteilchen entstehen. Die Potentialspannung zwischen Eisen und Graphitkohle habe ich in verschiedenen Messungen zu rund 0,600 Volt festgestellt. Nun ist die Zersetzungsspannung des Wassers bekanntlich 1,68 Volt; die des Calciumsulfates bedeutend höher! Da also die maximale Spannung C-Fe mit 0,6 Volt weit unter diesen Werten liegt, müßte man a priori annehmen, daß es bei dieser geringen Spannung weder in Wasser noch in Gipslösung zur dauernden Strombildung kommen konnte. Daß dies doch der Fall ist, hat die Erfahrung lange gezeigt, und man kann sich durch einfachen Versuch davon leicht überzeugen. Die Entladungsspannung der Wasserstoffionen auf Eisenelektroden ist sehr gering; auch bei Platinelektroden ist Wasserstoffentladung schon bei 0,005 Volt konstatiert worden. Zudem verbinden sich die eventuell nur angereicherten OH-ionen, wie bereits dargetan, mit den vom Eisen ausgesandten Fe-ionen. Die Strombildung zwischen Eisenelektroden wäre also auch bei Spannungen weit unter der Zersetzungsspannung des Wassers erklärlich.

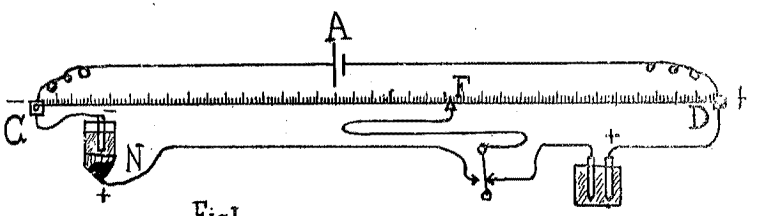
Es gehören alle diese in den vorigen Kapiteln dieser Studien erwähnten Lokalströme mit ihren zum Teil außerordentlich niederen Spannungen zu den sogenannten Convektions-, Diffusions- oder Restströmen.

Legen wir an Platinelektroden in Wasser eine Spannung an, die wesentlich unter 1,68 Volt, der Zersetzungsspannung des Wassers liegt, so sollte man nach der Definition der Zersetzungsspannung erwarten, daß kein dauernder Strom entstehen könne. In Wirklichkeit aber findet in diesem Falle dauernder Stromdurchgang schon weit unter dieser Spannung statt. Es beladen sich dann die Elektroden mit kleinen Concentrationen von H und OH-ionen. Einige wenige dieser Ionen entladen sich auch und lösen sich im Elektrolyten auf. Diese gelösten Mengen

stellen sich mit den Elektrodenbeladungen ins Gleichgewicht. Da aber beständig Diffusion stattfindet, so wird dieses Gleichgewicht fortwährend gestört und sucht sich durch weiteres Entladen von Ionen wieder auszugleichen. Die Stärke dieser Diffusionsströme ist naturgemäß sehr gering, jedenfalls aber viel stärker, wenn die Elektrolytionen mit den Elektrodenionen in Reaktion treten, wie dies beim Eisen der Fall ist.

Mit Hilfe eines Milliampèremeters von einer Empfindlichkeit von $^1/_{100}$ Milliampère erhielt ich in einigen Versuchen folgende Resultate:

Zwischen Platinelektroden in ausgekochtem, destilliertem Wasser war erst bei einer Spannung von 1,4 Volt ein dauernder Stromdurchgang nachweisbar. Zwischen Eisenelektroden dagegen ging bereits bei einer Spannung von 0,1 Volt ein dauernder Strom durch von etwas über 0,01 Milliampère. Auch bei 0,05 Volt war dauernder Strom deutlich nachweisbar. Die Anordnung dieser Versuche ist aus Fig. 1 ersichtlich. Ein Akkumulator A, dessen Spannung von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einem Normalelement kontrolliert wurde, war über ein Potentiometer



Figl.

C D kurzgeschlossen. Letzteres bestand aus einem Meßdrat von einem Meter Länge aus Platin. (Widerstand 10 Ohm) der über einer in Millimeter geteilten Skala ausgespannt war. Durch entsprechendes Verschieben des Gleitkontaktes F konnten dem Elektrodenpaar E beliebig kleine Spannungen S zugeführt werden. Aus der Akkumulatorenspannung und der Länge des Stückes FD konnten diese nach dem Ansatz S : 2 Volt = FD : 1000, oder $S = \frac{2\,FD}{1000}$ Volt berechnet werden. Es ist anzunehmen, daß, wenn das zur Verfügung stehende Meßinstrument empfindlicher gewesen wäre, auch bei niedrigeren Spannungen dauernder Stromdurchgang hätte festgestellt werden können. Es steht also fest, daß die mehrfach erwähnten, beim Rosten des Eisens mitwirkenden Lokalelemente aller Art stets wirksam zur Geltung kommen, ohne daß ihre Potentialspannungen auch nur entfernt an die Zersetzungsspannung des Wassers oder der gelöste Salze heran zu reichen brauchen.

Recht merkwürdig, und vor der Hand unerklärlich aber ist die Tatsache, daß durch Zugabe eines Salzes selbst höchster Zersetzungsspannung zum Wasser diese schwachen Ströme ganz erheblich verstärkt werden! Den eben beschriebenen Versuch mit Eisenelektroden wiederholte ich mit einer Gipslösung von 0,1 % $CaSO_4$. Sie wurde hergestellt durch Lösen von reinstem Calciumsulfat Kahlbaum, das vorher noch dreimal mit frischem destilliertem Wasser ausgewaschen war, in ausgekochtem, also luft- und kohlensäurefreiem dest. Wasser. Hier waren nicht nur die ersten Galvanometerausschläge bedeutend stärker, sondern auch die konstanten Ströme waren von mehr als vierfacher Stärke.

Dest. Wasser: Sp. 0,5 Volt. — Ausschlag 0,1 MA. geht auf 0,02 zurück. Gipslösung: Spang. 0,5 Volt. — Ausschlag 0, 7 MA geht auf 0,8 zurück.

Nach Durchlüftung der Flüssigkeit war beim dest. Wasser kein wesentlicher Unterschied zu bemerken. Bei der Gipslösung hingegen wurden die Ausschläge viel stärker.

Zu den beiden Elektrolyten Wasser und Gipslösung gab ich dann als Indikator für die OH-ionenkonzentration einige Tropfen Phenolphtaleinlösung.

Bei einer Spannung von nur 0,1 Volt zeigte sich beim Wasser eine schwache, fast gleich starke Rotfärbung an beiden Polen, etwas stärker am negativen Pol, (Entladung von Wasserstoffionen!) Die Gipslösung zeigte viel stärkere Rotfärbung, besonders am negativen Pol.

Gibt man bei den Versuchen mit reinem Wasser bei niedrigen Spannungen während des Stromschlusses tropfenweise Gipslösung zu, so macht die Galvanometernadel bei jedem einfallenden Tropfen einen starken Ruck, und der bleibende Ausschlag wird nahezu gleichmäßig stärker. Zusatz verdünnter Säuren steigert die Stromstärke auch bei den niederigsten Spannungen ganz enorm. Bei der großen Beweglichkeit der Wasserstoffionen und ihrer niederen Entladungsspannung auf Eisen wäre diese Erscheinung einigermaßen erklärlich. Daß aber die Zugabe von Calciumsulfat, eines neutralen Salzes, bestehend aus Ionen sehr hoher Entladungsspannung den Strom bei so niederen Spannungen so auffällig verstärkt, ist ohne weiteres gar nicht zu erwarten und zu erklären. Daß sich bei dieser Spannung die Calcium- und Sulfationen entladen, und daß sie überhaupt an der Stromleitungen teilnehmen könnten, ist bei ihrer so hohen Zersetzungsspannung und ihrer geringen Beweglichkeit ausgeschlossen. Eine Anreicherung dieser Ionen an den Polen ist auch nicht nachzuweisen, wie folgender Versuch zeigt:

An zwei Eisenelektroden, die in den beiden Schenkeln eines U-rohres in eine gesättigte Gipslösung tauchten, wurde eine

konstante Spannung von 0,192 Volt angelegt. Die Stromstärke betrug anfangs 0,15 Miliampère, ging dann langsam auf 0,05 MA zurück und blieb so konstant. Der positive Pol rostete sehr stark, der negative nicht, nur an seiner untersten Spitze zeigte sich ein leichter Rostanflug. Nach 24 Stunden wurde jede der beiden Elektroden für sich in einem Reagensglase mit 5 cc verdünnter Salzsäure abgespült, und zu der Spülflüssigkeit 2 Tropfen einer Bariumchloridlösung gegeben. Durch das Bariumsalz werden bekanntlich die Sulfationen gefällt, und wenn an einer, (der positiven) Elektrode eine Concentration der Sulfationen stattgefunden hätte, so hätte sich in der Spülflüssigkeit dieser Elektrode ein stärkerer Niederschlag von Bariumsulfat bilden müssen. Es war aber nicht der geringste Unterschied in der Trübung der beiden Flüssigkeiten zu konstatieren.

Es ist dieser Versuch auch deshalb interessant und lehrreich, weil er gerade bei der Spannung von 0,192 Volt, wie ich sie durch Messung zwischen blankem und rostigen Eisen feststellte[6]) der Unterschied im Rosten der Anode und dem der Kathode sich so auffällig deutlich zeigt.

Daß z. B, eine Zugabe von Chloriden zum Elektrolyten die Stromstärke vermehren, und dadurch die Korrosion des Eisens beschleunigen könnte, würde noch darin seine Erklärung finden, daß Chloride bekannterweise auf das kolloidal gelöste Fe $(OH)_3$ eine ausfällende Wirkung ausüben, dadurch die Concentration der Eisenionen und ihren osmotischen Druck erniedrigen, also das Potential des Eisens erhöhen. So haben z. B. Heyn und Bauer festgestellt, daß Berührung mit Kupfer den Rotsprozeß beschleunigt, in Wasser um 25 %, in Salzwasser um 47 %. Bei Calciumsulfat, wie bei den meisten übrigen Elektrolyten findet dergleichen aber nicht statt, und doch wird durch ihre Gegenwart selbst bei den niederigsten Spannungen die Stromstärke bedeutend erhöht! Krizan in seiner bereits erwähnten Arbeit, wie auch andere Autoren, erwähnen, daß durch die Gegenwart von Gyps, als guter Elektrolyt, die Korrosion beschleunigt würde. Eine Antwort auf die Frage wieso und warum dies geschehe, gibt keiner von ihnen, und trotz allen Nachforschens konnte ich auch selbst in den besten Handbüchern der Physik und physik. Chemie eine deutliche Erklärung dafür nicht finden.

Meiner Ansicht liegt die Beantwortung der Frage: Warum wird bei einer Spannung von 0,1 Volt die Stromstärke durch Zugabe von Ionen selbst höchster Entladungsspannung verstärkt? — in den beiden folgenden Tatsachen begründet:

---

[6]) P. Medinger, Ueber die Giftwirkung der Infanteriegeschosse, Festschrift der Gesellschaft Luxemb. Naturfreunde 1915, p. 229.

Durch Zugabe eines Elektrolyten werden die Concentrationen der Wasserstoff- und Hydroxylionen verstärkt. Löst man z. B. in Wasser Chlorcalcium, so steigt die Ionisation des Wassers mit der Concentration des Salzes, indem bei hohen Concentrationen schließlich das Wasser als gelöster Körper zu betrachten ist. So stellten W. Palmaer und K. Melander[7]) fest, daß in zehnfach normaler Chlorcalciumlösung die Wasserstoffionenkonzentration ca. 235 mal größer ist als in 1,7 fach normaler Lösung. Bei schwachen Concentrationen ist allerdings nach eigenen Messungen die Ionisationszunahme sehr gering und kaum meßbar.

Einen stärkeren Einfluß übt jedenfalls die zuerst von Arrhenius festgestellte Beschleunigung der Diffusion durch Zugabe eines neuen Elektrolyten aus.[8]) Ueberschichtet man verdünnte Salzsäure mit reinem Wasser, so findet alsbald Diffusion der Wasserstoff- und der Chlorionen in das Wasser statt. Da aber die positiv geladenen Wasserstoffionen bedeutend rascher wandern als die Chlorionen, so weist das Wasser bald eine positive, die Salzsäure eine negative Ladung auf. Durch seine negative Ladung übt aber die Salzsäure eine Anziehungskraft auf ihre positiven Ionen aus und wirkt so hemmend auf die Diffusion der Wasserstoffionen. Gibt man nun zu der Salzsäure z. B. Natriumchlorid, bringt also eine Menge neuer Ionen hinein, so verteilt sich die anziehende Kraft der Salzsäure auf eine größere Anzahl von Ionen, wodurch ihre hemmende Wirkung auf die Wasserstoffionen naturgemäß geschwächt wird, und die Diffusion dieser beschleunigt wird.

Und so wird auch bei den Diffusionsströmen durch Zugabe eines guten Elektrolyten zum Wasser die auf die Diffusion der Wasserstoff- und Hydroxylionen hemmend einwirkende Anziehungskraft der elektrischen Ladungen auf eine viel größere Anzahl von Ionen verteilt. Dadurch wird natürlich ihre Wirkung auf die rasch wandernden, H- und OH-ionen entsprechend geschwächt, und die Diffusion dieser beschleunigt, wodurch dann wieder naturgemäß die Diffusionsströme an Stärke zunehmen.

Die gesamte Strombildung und Stromleitung wird bei diesen schwachen Strömen praktisch wohl ausschließlich durch die H- und OH-ionen geleistet. Es ist dabei aber nicht ausgeschlossen, daß die Ionen des zugegebenen Elektrolyten event. sekundär mit einwirken, wie dies oben für die Chlorionen gezeigt wurde. Es kann sich diese Wirkung auch auf die durch Oxydation sekundär entstehenden Ferriionen erstrecken.

---

[7]) Zeitschrift für Elektrochemie, 21. S. 418.

[8]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie, 10. 51. (1892).

Die von mir in diesem Falle festgestellte, wie auch von andern Autoren erwähnte Tatsache, daß der in dem das Rohr umgebenden Erdreich enthaltene Gips auf die Zerstörung beschleunigend einwirkte, kann nach dem bisher Gesagten als erwiesen angenommen werden. Und daß dieselbe Wirkung, wohl noch in stärkerem Maße, der in dem Lehm reichlich vorhandenen Kohlensäure ebenfalls zukommt, ist wohl nach Kapitel II ohne weiteres klar. Im übrigen werde ich auf die Wirkung der Kohlensäure in ihren verschiedenen Bindungsformen auf das Material der Leitungsröhren in Kapitel VI ausführlicher zurückkommen.

Was die weitere Frage angeht, warum diese Erscheinung nur im dichten Lehmboden sich zeigte, und nicht im sandigen porösen Erdreich, so ist wohl ohne weiteres anzunehmen, daß hier unter anderm auch der mehr oder weniger behinderte Zutritt des Luftsauerstoffes eine Rolle spielen muß. Wir haben mehrfach gesehen, daß zur Korrosion des Eisens Sauerstoff nicht unbedingt nötig ist, daß der Sauerstoff den Rostprozeß zwar fortschreiten tut, ihn aber wesentlich verlangsamt. Einmal gebildeter Rost macht das Eisen edler, verringert seinen Lösungsdruck und beschleunigt durch Katalyse die Oxydation des schädlichen Wasserstoffes. Wir haben aber auch erwähnt, und wohl alle Autoren weisen darauf hin, daß bei völligem Ausschluß von Sauerstoff der Rostprozeß bald zum Stillstand kommt, indem sich zwischen den verschiedenen aktiven Faktoren schließlich Gleichgewichtszustände ausbilden. Das ist aber nur dann der Fall, wenn der Elektrolyt an Ort und Stelle bleibt und nicht wechselt. Unter Außerachtlassung dieser Tatsache sind von zahlreichen Autoren eine Unmenge Versuche über die Korrosion aller Arten von Eisen in allen erdenklichen Elektrolyten im Laboratorium in Bechergläsern gemacht worden, die für die Praxis so gut wie wertlos sind. Denn die Bedingungen in einem kleinen Volumen eines ruhenden Elektrolyten sind eben ganz andere als im Grundwasser, das beständig wechselt, steigt und fällt, und in dem oben erwähnte Gleichgewichtszustände sich nicht einstellen können. Im Grundwasser wird demnach auch ohne Sauerstoff der Korrosionsprozeß stets weiterschreiten, und, wie wir zeigen werden, viel rascher als bei reichlichem Sauerstoffzutritt.

Als eines der wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Studien über das Rosten des Eisens sei hier nochmals die Tatsache erwähnt, daß u. a. die Intensität des Rostens vor allem eine Funktion der jeweilig wirksamen Potentialspannungen ist, daß also jede Erhöhung oder Erniedrigung dieser durch irgend welche Umstände eine entsprechende Beschleunigung oder Verlangsamung des Rostprozesses zur Folge hat. Bei Luftzutritt bedeckt sich das Gußeisen, wegen der zahllosen kleinen Lokalelemente

Eisen-Graphit bald mit einer sehr gleichmäßigen dünnen Rostschicht, die sich wegen der Potentialdifferenz Rost-Eisen rasch nach allen Seiten hin ausbreitet und bald die ganze Oberfläche bedeckt. Dadurch ist dann die Lösungstension des Eisens dauernd erniedrigt und das Rosten schreitet nur sehr langsam fort.

Anders bei Luftabschluß. Hier kann sich die schützende Rostschicht nicht bilden und die Potentialdifferenz C-Fe bleibt dauernd höher. Die sich auf dem Eisen niederschlagenden, dessen Lösungstension erhöhenden Waserstoffionen werden nicht durch Sauerstoff wegoxydiert. Der sich bei ruhendem Elektrolyten ausbildende Gleichgewichtszustand kann hier wegen des Steigens und Fallens des Grundwassers nicht dauernd eintreten, die in Lösung gegangenen Eisenionen diffundieren in das Erdreich weg, und so geht dann das Eisen unter dem Einfluß seines Lösungsdruckes, verstärkt durch die Lokalströme, immer weiter in Lösung.

Dazu kommt, daß in sandigem porösem Boden nur bei Regenwetter die Röhren vom Elektrolyten umspült sind, und dieser Elektrolyt hier meist sehr salzarm ist, während der Lehm bekanntlich Salze und Feuchtigkeit (17 bis 20 %) hartnäckig und beständig festhält. Hier stehen also die Röhren jahraus jahrein unter dem zerstzenden Einfluß der Elektrolyse, während in porösem Boden bei längerem trockenem Wetter letztere fast vollkommen unterbrochen ist.

Von den zahlreichen Versuchen, die ich zur Klärung dieser Verhältnisse ausführte, seien einige hier angeführt:

Zwei blank gefeilte, gleichgroße Stücke von je 10 gr Gewicht von dem ursprünglichen Material der zerstörten Leitungsröhren lagen *a)* unter Luftabschluß, — *b)* bei Luftzutritt — in sehr hartem Wasser (Gesamthärte 168° frz., Kohlensäurehärte 40°, Sulfathärte 128°, Trockenrückstand 2,750 gr im Liter, freie Kohlensäure 18 mgr im Liter) während 33 Tagen. Nach 8 und nach 33 Tagen wurden die Stücke herausgenommen, gereinigt und gewogen, und dabei folgende Gewichtsabnahmen festgestellt:

Nach 8 Tagen: Stück a: (Luftabschluß) 20 mgr.
Stück b: (Luftzutritt) 10 mgr.
Nach 33 Tagen: Stück a: 35 mgr, Stück b: 17 mgr.

Jede Woche wurde der Elektrolyt durch frischen ersetzt. Stück a war mit einem dicken schwarzen Eisenoxydoxydulüberzug, b schwärzlich, mit einigen dünnen Rostflecken bedeckt.

Zwei gleichartige Stücke Blumendrat à 3,500 gr, jedes um einen Kohlenstab gewickelt, ergaben in demselben Wasser nach 24 Stunden eine Gewichstabnahme von

a) bei vermindertem Luftzutritt: 1 mgr.
b) bei freiem Luftzutritt: 0,2 mgr.

In 5 %iger Magnesiumchloridlösung zeigten ebensolche um Kohlenstäbe gewickelte Dratstücke nach 15 Tagen folgende Gewichtsverluste:

a) bei Luftabschluß 21 mgr.
b) bei Luftzutritt 34 mgr.

Hier war also im Gegensatz zu den vorigen Versuchen der Angriff des Eisens stärker bei Luftzutritt. Die Erklärung dafür fand ich darin, daß sich chemisch die Bildung von unlöslichem Ferrioxychlorid Fe_2OCl_4 nachweisen ließ. Dadurch wird infolge Verarmung an Fe-ionen des Elektrolyten die Lösungstension des Eisens gesteigert. Zur Bildung dieser Verbindung ist aber Sauerstoff (Luft) erfordert. So wird auch die vorhin angedeutete ev. sekundäre Wirkung der Sulfationen in demselben Sinne nur bei Gegenwart von Sauerstoff, bei ungehindertem Luftzutritt sich bemerkbar machen können.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sollten über die Potentialverhältnisse Eisen-Kohle unter verschiedenen Bedingungen Aufschluß geben, bei freiem und bei beschränktem Luftzutritt, nach längerem Kurzschluß usw.

In ein mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenes, mit ausgekochter concentrierter Gipslösung gefülltes Gefäß I tauchten durch die Stöpselbohrungen hindurch ein Kohlen- und ein Eisenstab. Der Luftabschluß war dadurch nicht vollständig, weil durch die poröse Kohle etwas Luft in die Flüssigkeit diffundieren konnte.

Ein gleiches Elektrodenpaar tauchte in ein zweites, offenes, mit demselben Elektrolyten gefülltes Gefäß (ungehinderter Luftzutritt). Zur Messung der Potentialspannungen der beiden Elemente wurden sie in der in Fig II ersichtlichen Weise in einen

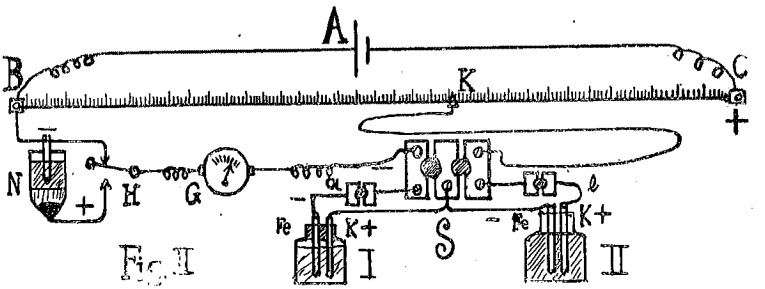


Fig. II

Poggendorf'schen Kompensationsapparat eingeschaltet. In dieser Figur sind: A eine große, halbentladene Akkumulatorenzelle, B C ein Kompensationsmeßdraht aus Platin von 1000 m Länge und 10 Ohm Widerstand, auf einer Millimeterskala ausgespannt; G ein empfindliches Galvanometer; K der Gleitkontakt; H ein

Hebelumschalter der, nach unten gedrückt, das zeitweilige Einschalten eines Normalelementes N gestattet, das zur Kontrolle der Akkumulatorenspannung dient. S ist ein doppelter Stöpselschalter zum Schließen und Oeffnen der Stromkreise I und II; a und b dienen zum Aus- und Einschalten der Elemente I und II.

Zur Messung der Spannung von I nach längerem Kurzschluß sei der Hebel H nach oben gedrückt und der linke Stöpsel gezogen. Es ist dann I gegen den Akkumulator A geschaltet und es wird der Gleitkontakt K solange auf dem Meßdrat B C verschoben, bis das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt. Es sind dann die beiden gegeneinander geschalteten Spannungen gleich. Sei dieser Punkt 250 mm der Skala. Dann beträgt die zu meßende Spannung S, da die Länge 250 mm sich zur Länge B C (= 1000 mm) verhält wie die Akkumulatorenspannung 2 Volt) zur Spannung von I (S);

$$S = \frac{250 \times 2}{1000} = 0{,}500 \text{ Volt.}$$

Soll die Spannung von II gemessen werden, so wird der linke Stöpsel gesteckt und der rechte gezogen. Sollen die Spannungen I oder II nach längerem Stehen bei geöffnetem Stromkreis gemessen werden, so sind jeweils die Stöpsel a oder b zu ziehen. Zur Kontrolle der Akkumulatorenspannung sind beide Stöpsel von S zu stecken, und der Hebel H nach unten zu schalten.

Die auf diese Weise gemessenen Werte seinen hier kurz zusammengestellt:

Nach halbstündigem Stehen bei geöffnetem Stromkreis ergaben:

I (Luftabschluß) 0,550 Volt.
II (Luftzutritt) 0,481 Volt.

Dann wurden durch Einstecken beider Stöpsel S beide Elemente 13, resp. (II) 14 Stunden kurz geschlossen und dann wieder die Spannung gemessen:

	I (Luftabschl.)	II (Luftzutritt).
10 Sekunden nach Öffnen	0,278 Volt	0,490 Volt.
5 Minuten nach Öffnen des Stromkreises	0,507 „	0.524 „
10 „ „ „ „	0,560 „	0,534 „
15 „ „ „ „	0,604 „	0,545 „
20 „ „ „ „	0,628 „	0,551 „
25 „ „ „ „	0,646 „	0,556 „
30 „ „ „ „	0,655 „	0,561 „
40 „ „ „ „	0,662 „	0,577 „
60 „ „ „ „	0,662 „	0,579 „
nach 6 Stunden	0,593 „	0,580 „

Beide Elemente wurden dann wieder während 40 Stunden kurz geschlossen. Die darauf vorgenommenen Spannungsmessungen gaben folgende Zahlen:

	I Luftabschluß.	II Luftzutritt.
Sofort nach Stromöffnung . . .	0,154 Volt	0,162 Volt.
5 Minuten nach Stromöffnung	0,539 „	0,310 „
15 „ „ „	0,563 „	0,430 „
20 „ „ „	0,577 „	0,452 „
30 „ „ „	0,596 „	0,463 „
40 „ „ „	0,608 „	0,470 „
60 „ „ „	0,608 „	0,481 „
80 „ „ „	0,602 „	0,481 „
90 „ „ „	0,595 „	0,481 „
2 Stunden „ „	0,586 „	0,481 „

Es geht aus diesen Zahlenreihen hervor, daß nach Stromöffnung nicht nur das Potential bei Luftabschluß bedeutend rascher steigt sondern sich auch konstant viel höher hält. Noch deutlicher treten diese Ergebnisse in der graphischen Darstellung (Fig. III) dieser beiden Versuchsserien (a und b) zu Tage. Während die Kurve der Spannungen bei Luftzutritt nach ca. 50 Minuten einen Wert erreicht, der von da an konstant bleibt, zeigt sich bei der andern Kurve von derselben Zeit an ein langsames Sinken der Spannung. Es rührt dies daher, daß durch die poröse Kohle nach und nach Luft in die Flüssigkeit diffundierte, wodurch natürlich I den Bedingungen von II sich immer mehr näherte. Es war dieses Eindringen von Luftsauerstoff durch die Kohle auch optisch wahrnehmbar durch das Auftreten von braunen Rostwolken an der Kohle.

Es wurden dann in den beiden Elementen die ausgeschiedenen Eisenmengen analytisch bestimmt mit folgendem Ergebnis: Bei Luftabschluß: 0,1087 gr; bei Luftzutritt: 0,0840 gr.

Die in diesem Falle, wie auch von andern Autoren vielfach erwähnte und wenig erklärte Tatsache, daß sich die Zerstörungen vor allem an den Flanschen der Röhren zeigen, erklärt sich sehr einfach dadurch, daß die Röhren beim Transport und Verlegen am meisten an den Flanschen gestoßen werden. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sind die Röhren mit einem Ueberzug von Asphalt oder Teer versehen. Dieser Ueberzug wird beim Transport, Auf- und Abladen usw. eben an den Flanschen und Enden am meisten beschädigt und entfernt. Und daß sich die Korrosionen am ersten und stärksten dort zeigen werden, wo keinerlei Schutzschicht besteht, ist selbstverständlich. Zum Schutz gegen diese Zerstörungserscheinungen haben sich die schon erwähnten, und von jeher angewandten Schutzanstriche mit

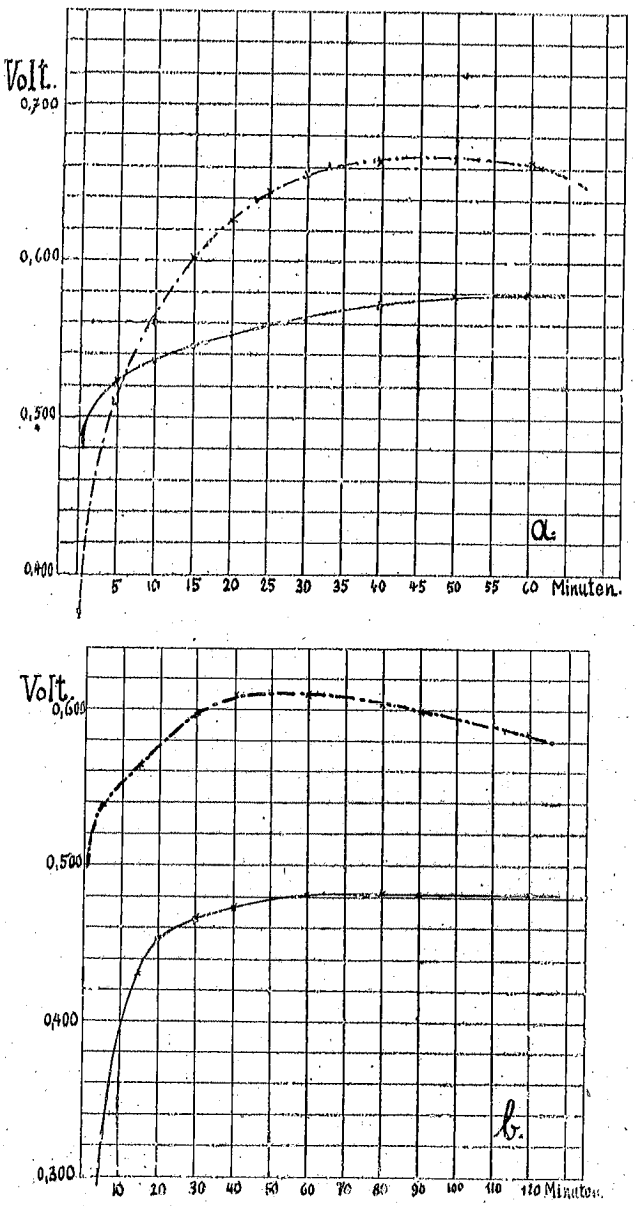


Fig. III. ·—·—· Curve von I (Luftabschluß).
——— Curve von II (Luftzutritt).

Asphalt oder Teer (Lubrose, Siderose usw. sind Lösungen von Teer und Asphalt in Teerölen) gut bewährt. Sehr wichtig ist es, die Röhren vor dem Anstrich so gut wie möglich zu entrosten, abzukratzen, und den Anstrich selbst tunlichst bei trockenem Wetter aufzutragen. Dabei ist der Teer so heiß als möglich zu nehmen. Alle diese Vorsichtsmaßregeln bezwecken unter dem Anstrich die Anwesenheit von Feuchtigkeit auszuschließen, die sonst das Eisen unter dem Anstrich zum Rosten brächte, und dadurch letzteren schließlich absprengen würde. Sodann ist es nach dem eben gesagten sehr wichtig, vor dem Verschütten der gelegten Rohre diese an den Flanschen und an allen sonstigen Stellen, wo der Schutzanstrich verletzt ist, frisch zu streichen.

Als Ergebnisse dieser Studien und Versuche erkennen wir als Ursachen für die auffallend rasche Zerstörung von gußeisernen Röhren im Lehmboden folgende Tatsachen:

1) Die Lokalströme Graphit-Eisen verstärken die Rosttendenz des Gußeisens.

2) Die Eigenschaft des Lehmes, Wasser und Salze hartnäckig festzuhalten, bewirkt, daß die Korrosion des Eisens ununterbrochen fortschreitet.

3) Der wechselnde Elektrolyt wirkt in demselben Sinne, indem er die Entstehung von Gleichgewichtszuständen verhindert.

4) Durch das stete Vorhandensein von Gips als stark ionisierter Elektrolyt wird die Wirkung der Lokalströme verstärkt.

5) Dieselbe Wirkung kommt der vorhandenen freien Kohlensäure zu.

6) Wegen Mangel an Luftsauerstoff bleiben die wirksamen Potentialspannungen dauernd höher als bei Luftzutritt; es fehlt die veredelnde Wirkung des Rostes.

In porösem sandigem Erdreich bildet sich an der Oberfläche der Röhren eine festhaftende dünne Oxydschicht, während im Lehm das Eisen sich mit einer schwammigen weichen Oxyduxydulschicht überzieht, die durch das steigende und fallende Wasser mit fortgeschwemmt wird.

Zur Verhinderung dieser Spongioseerscheinungen habe ich der Verwaltung der intercommunalen Wasserleitung empfohlen, die Rohre dort, wo man gezwungen ist sie in Lehm zu verlegen, mit sandigem porösem Erdreich zu umgeben, und auch die Gräben bis oben hin mit porösem Boden aufzufüllen. Auf diese Weise hat die Luft Zutritt und die meisten der erwähnten, die Zerstörung beschleunigenden Faktoren fallen weg. Man hat dann auch diese Versuche angestellt, ihre Ergebnisse werden sich erst nach einigen Jahren zeigen. Es ist selbstverständlich, daß die Spongiose des Gußeisens nicht nur unter den eben beschrie-

benen Umständen und im Lehm vorkommt. Im Kapitel VI werden wir sehen, daß sie auch durch das Leitungswasser selbst verursacht werden kann, wenn letzteres viel freie Kohlensäure und wenig Sauerstoff enthält. Auch bei Gegenwart von viel Chlor und Sauerstoff, Säuren usw. treten ähnliche Zerstörungserscheinungen auf. Sehr häufig aber sind in neuerer Zeit die vagabondierenden Ströme der Straßenbahnschienen und Kabelleitungen die Anstifter dieser Zersetzungen, und ich werde deshalb im nächsten Kapitel ihr Entstehen und ihre Wirkung eingehender besprechen.

Sektionsberichte:

Chemische, geologische und zoologische Sektionen.

Die Montagssitzungen der chemischen, geologischen und zoologischen Sektionen wurden ausgefüllt mit den Vorträgen und Demonstrationen des Hrn. Dipl. Ing. P. Medinger über „Das Rosten des Eisens" sowie über verschiedene andere Themata. Die Vorträge erschienen jedesmal in extenso im Vereinsblatt und sind dort nachzusehen.

Luxemburg — Druck von P. Worré-Mertens