

# HET ROESTEN VAN HET IJZER

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

---

Eenvoudige chemische processen schijnen alleen plaats te grijpen in onze verbeelding. Althans wanneer een door ons zoo genoemd proces nauwkeurig en bij herhaling bestudeerd wordt, dan is het regel dat er vóór en na bijzonderheden aan den dag komen, die met de aanvankelijke, naieve verklaring niet te rijmen zijn en den onderzoekers de overtuiging opdringen, dat het verloop veel ingewikkelder is, dan men gedacht had.

Tot die processen schijnt men ook het roesten van 't ijzer te moeten brengen, dat, hoewel tot de overigens veel bestudeerde langzame verbrandingen behoorend, niet zoo herhaaldelijk en opzettelijk door de scheikundigen onderzocht is, als men wegens de belangrijkheid en het dagelijksch voorkomen vermoeden zou.

Het lag voor de hand de oorzaak van het roesten in de lucht te zoeken en reeds BOYLE sprak het duidelijk uit: „kopergroen en ijzerroest worden teweeggebracht door bijtende uitvloeisels van de lucht” (corrosive effluvia of the air) en opmerkelijk is wat hij er bijvoegt: „de studie van deze producten zal er toe leiden om de samenstelling der lucht te doen kennen.” Die voorspelling is althans ten deele bewaarheid, want naar men weet is er samenhang tusschen de ontdekking van de zuurstof als een der hoofdgassen van de dampkringslucht en als bestanddeel van de zoogenoemde metaalkalken, waartoe het roest behoort.

Onder de talrijke proeven door LAVOISIER over de verkalking ge-

nomen is er een, waarin hij ijzervijzel met water natgemaakt in een kroes onder een glazen klok plaatste. Na 8 dagen vertoonden zich de eerste roestplekken („rouille de fer") die na 2 maanden niet meer toenamen. Tegelijkertijd verminderde de hoeveelheid lucht van ongeveer 200 tot omstreeks 150 kub. duim. Na dien tijd (de proef duurde in 't geheel 7 maanden) had geen opslorping van lucht door het ijzer meer plaats.

Alhoewel deze proef niet juist tot doel had het roesten te verklaren, doch de verkalking der metalen door opslorping van de lucht-zuurstof in 't algemeen, zoo blijkt daaruit toch de opvatting van LAVOISIER over eerstgenoemd proces, dat volgens hem bestond uit de werking van zuurstof en water op ijzer, waardoor ijzeroxydehydraat gevormd werd, of gelijk men thans zegt: ferrihydroxyde.

Door een tijdgenoot van LAVOISIER, den Zweedschen hoogleraar BERGMAN, is uitvoerig een in kleine hoeveelheden voorkomend bestanddeel van de lucht bestudeerd, vroeger door BLACK „vaste lucht" en door ons thans koolzuur genoemd, waaraan hij belangrijke werkingen als zuur toeschreef. Hij noemde het daarom „luchtzuur" en toonde o. a. door de proef, dat het in gemeenschap met water in staat is ijzer op te lossen.

Brengt men ijzervijzel in water en leidt een stroom koolzuurgas in, dan gaat het ijzer in oplossing over en zulks te vollediger, naarmate het fijner verdeeld is. Er ontstaat ijzercarbonaat, dat in het koolzuurhoudend water als zoogenoemd bicarbonaat in oplossing blijft, zolang daarop een voldoende laag koolzuur drukt. Is er evenwel gemeenschap met de dampkringslucht, dan heeft diffusie plaats; het koolzuur boven 't vocht wordt door lucht vervangen, er ontwijkt koolzuur uit de vloeistof, het bicarbonaat wordt ontleed en per slot van rekening ontstaat een neerslag, 't zij van het enkelvoudig carbonaat, 't zij — als de lucht, die steeds koolzuur verdrift en zuurstof afstaat, voldoende toegang heeft — van ferro- en ferrihydroxyde, in samenstelling weinig verschillend van ijzerroest.

Een dergelijke ontleding is ook van de zoogenoemde staalwateren bekend, die ijzer als bicarbonaat bevatten.

Het is begrijpelijk, dat men bovenstaande feiten in verband heeft gebracht met het roest-proces. Inderdaad was er reden om aan te nemen, dat ijzer, 'twelk in lucht- en koolzuurhoudend water tot een koolzuurzout wordt, ook door lucht moest worden aangetast,

die immers steeds koolzuur en waterdamp bevat. 't Eenig verschil was, dat er in 't eerste geval overvloed van water en koolzuur is, terwijl in het tweede geval de zuurstof de overhand heeft. Terwijl in het water daarom het ferrocarbonaat door het koolzuur in oplossing komt, moest in het tweede geval het ferrocarbonaat slechts een kortstondig bestaan hebben. Door de vochtige, aan zuurstof rijke lucht, zou het spoedig, onder verlies van koolzuur, in ijzeroxydehydraat moeten verkeeren.

Dit is dan ook de voorstelling, die omstreeks het midden der vorige eeuw van het roesten gegeven werd. <sup>1</sup>

Daar 't veronderstelde overgangsproduct niet is aan te toonen, kon de juistheid daarvan niet rechtstreeks bewezen worden. Toch kon men zich op feiten beroepen, die daarvoor pleitten.

Vooreerst, dat men soms in roest nog een weinig koolzuur en ijzeroxydule aantreft en in de tweede plaats de bevinding, dat het roesten geen aanvang neemt alvorens zich op het ijzer water in vloeibaren staat, als dauw, heeft afgezet. Men begrijpt dat in niet te droge buitenlucht, bij daling der temperatuur, nu en dan dit noodwendig gebeuren moet. Zorgt men er daarentegen binnenskamers voor, dat de temperatuur steeds boven het dauwpunt blijft, dan roest het daarin voorhanden ijzer niet.

Dat deze laatste bijzonderheid nu voor de opvatting pleit, ligt hieraan, dat water bij het neerslaan uit de lucht zuurstof en koolzuur in oplossing bevat en wel voor de beschrevene werking in gunstigere verhouding dan zij in de lucht voorkomen. Het water lost toch elk der luchtgassen op in reden van zijne oplosbaarheid en van den druk die het op de vloeistof uitoefent. De in regenwater opgeloste lucht, — en die in dauw kan daarvan niet veel verschillen — is naar BAUMERT vond samengesteld als volgt, uitgedrukt in volum-procenten: 64.67 stikstof, 33.76 zuurstof en 1.77 koolzuur. De zuurstof maakt dus een derde van 't geheel uit (in de lucht een vijfde) en het koolzuur, waarvan de atmosfeer hoogstens een half per mille bevat, is nu opgeklommen tot  $1\frac{3}{4}$  pct. Hierbij komt nu nog, dat die gassen in het water verdicht zijn en

---

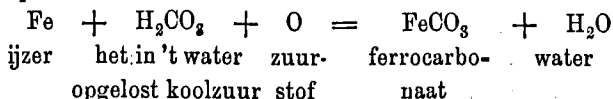
<sup>1</sup> Zie o. a. GRAHAM OTTO, *Ausführl. Lehrbuch der Chemie*, 3te Aufl. 1853, waar men Band II, p. 875, leest (woordelijk vertaald): „bij 't roesten van ijzer onder gewone omstandigheden schijnt eerst koolzuurijzeroxydule gevormd te worden; dit wordt „langzamerhand in ijzeroxydehydraat veranderd, doordien het koolzuur weer vrij wordt.”

bijgevolg de moleculen van koolzuur en zuurstof met de oppervlakte van het ijzer menigvuldiger en inniger in aanraking komen, dan in den ijlen gasstaat het geval zou zijn en eindelijk, wat het koolzuur betreft, dat dit in het water als het eigenlijke zuur ( $H_2CO_3$ ) voorkomt, waarvan chemisch krachtiger werking te verwachten is, dan van het anhydriede ( $CO_2$ ) gelijk het in de atmosfeer wordt aangetroffen.

Een zeer krachtig bewijs voor de stelling dat koolzuur voor het roesten vereischte is, vond men nog in de volgende proef.

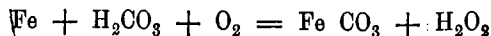
Dompelt men halverwege blank ijzer in een oplossing van bijtende potasch of soda en sluit het vat, dan blijft het metaal blank; van roest is ook op den langen duur niets te bespeuren.<sup>1</sup> In de nijverheid is dit feit niet onbekend en wordt wel met goeden uitslag eenige bijtende kalk aan het water in de ijzeren stoomketels toegevoegd, om roestvorming te voorkomen.

Over de juiste wijze, waarop als eerste roestingsproduct ferrocarbonaat zou ontstaan, zijn de gevoelens verdeeld. Velen dachten zich het proces aldus:



Zuurstof en ijzer zouden dus gezamenlijk het koolzuur aantasten; de eerste zou met de waterstof water vormen en het tweede de waterstof in 't koolzuur vervangen.

Deze opvatting behoeft evenwel een kleine verbetering. De vrije zuurstof toch bestaat niet uit geïsoleerde atomen, maar deze zijn paarsgewijze tot moleculen vereenigd. En zulk een molecule ( $O_2$ ) moet, gelijk met groote waarschijnlijkheid TRAUBE heeft aangetoond, met de uit een verbinding (hier het koolzuur) vrijkomende waterstof  $H_2O_2$ , d. i. waterstofperoxyde, geven. De bovengenoemde vergelijking wordt dan:



Ik kom op deze voorstelling, die mij de waarschijnlijkste toeschijnt, beneden terug.

Eenigszins anders is de meening van VON HUTTEN, die beweert dat

<sup>1</sup> In het laboratorium der Groningsche Universiteit werd op deze wijze een ijzeren staafje in een flesch bewaard en gedurende een reeks van jaren op de colleges vertoond. Ik heb daaraan nooit roest waargenomen.

»steeds door de aanraking van ijzer met koolzuurhoudend water, behalve koolzuur-ijzeroxydule, ook vrije waterstof wordt gevormd, »zoodat men zich het geheele proces als eene substitutie van waterstof door ijzer in het koolzuurhydraat kan voorstellen.»<sup>1)</sup>

Nu moge dit gelden voor fijn verdeeld ijzer onder water, waarin men koolzuur leidt, schoon ook dan eerst, nadat van de tevens opgeloste dampkringslucht de zuurstof verbruikt is, het schijnt niet van toepassing op het roesten onder gewone omstandigheden, waarin zich op het ijzer dauw afzet, die — gelijk uit de boven medegedeelde analyse van BAUMERT te zien is — veel meer zuurstof dan koolzuur in oplossing houdt.

Om gelijke reden deel ik ook niet het gevoelen van den Edinburgschen hoogleeraar CRUM BROWN, die als eerste roestproduct oplosbaar dubbel-koolzuur-ijzer aanneemt. Wegens de betrekkelijk geringe hoeveelheid aanwezig koolzuur en den overvloed van zuurstof zal het ferrocarbonaat, in stede van in 't koolzuur op te lossen, door de zuurstof al spoedig in ferrihydroxyde overgaan. Ontstond er een oplosbaar zout, dan zou ijzer in de buitenlucht wel aangetast worden, maar blank blijven: het water, elke regenbui en zelfs de dauwdroppelen zouden het aangetaste metaal als bicarbonaat medevoeren.

Belangrijk is het onderzoek door CRACE CALVERT in 1870 ingesteld.

Ten einde uittemaken welke bestanddeelen der dampkringslucht het roesten te weeg brengen, bracht hij staafjes van ijzer en van staal in buizen, die met zuurstof, met zuurstof en koolzuur, met zuurstof en waterdamp, enz. gevuld werden. Aanvankelijk geschiedde de vulling boven kwikzilver, doch daar op deze wijze niet te vermijden was, dat aan de ijzeren staafjes kwikdruppels bleven hangen, waardoor een galvanische stroom moest ontstaan, die de oxydatie in de hand zou werken, kon dit geen maatstaf zijn voor het proces, gelijk dit in de natuur plaats heeft. De buizen werden daarom met de bovengenoemde gassen eenvoudig gevuld door luchtverdringing.

De uitkomst van deze veelvuldig gevariëerde proeven was deze, dat het ijzer het snelste en het volledigste roestte in een mengsel van zuurstof, koolzuur en waterdamp. Hierom en omdat —

---

<sup>1)</sup> De te Hanover verschenen dissertatie van VON HUTTEN is mij alleen bekend uit het referaat daarvan gegeven in dit tijdschrift (*Bijblad* p. 92, jaarg. 1872). In de mij toegankelijke chemische literatuur wordt daarvan geen melding gemaakt.

gelijk hij later nog mededeelde — hij in ijzerroest steeds eenig koolzuur-ijzeroxydule aantrof, houdt hij dit onder normale omstandigheden voor 't eerste product, waaruit dan later het oxydehydraat gevormd wordt.

Bevestigde dit dus de heerschende meening, eenige zijner proeven, waaraan hij zelf minder gewicht schijnt te hechten, wijzen niettemin op een meer ingewikkeld verloop.

Hij vond namelijk vooreerst dat in vochtige zuurstof alleen, wel is waar een zeer geringe, maar dan toch *eenige* roestvorming ontstond. Let men nu hier op dat in dauw-water betrekkelijk veel meer zuurstof dan koolzuur is, dan lijkt het niet onwaarschijnlijk, dat bij het roesten niet alleen koolzuur-ijzeroxydule ontstaat, maar ook ferro-hydroxyde, (ijzeroxydulehydraat) dat dan evenzeer hooger geoxydeerd wordt tot ferri-hydroxyde. Hiermee is ook in overeenstemming, dat hij in roest *meer* ijzeroxydule vond, dan aan koolzuur gebonden kon zijn als carbonaat.

Zeer opmerkelijk is voorts zijn waarneming, dat de geringe roestvorming in vochtige zuurstof geheel uitbleef, wanneer hij aan 't mengsel nog een spoor van ammonia toevoegde. Vochtige ammonia werkt veelal als een vast alkali, doch de beschermende werking kan hier niet aan koolzuur-opsorping worden toegeschreven, tenzij men meenen mocht, dat door de manier van vullen (luchtverdringing) nog een merkbaar spoor koolzuur was achtergebleven.

CALVERT herhaalde voorts ook, en met gelijken uitslag, de bovenvermelde proeven met oplossingen van bijtenden alkaliën, waarin ijzer halverwege gedompeld werd. Doch hij nam gelijke proeven ook met oplossingen van koolzure- en zelfs van dubbelkoolzure alkaliën, en ook hierin bleef het ijzer blank.

Nu staat het ontwijfelbaar vast, dat bijtende en zelfs koolzure alkaliën uit de lucht koolzuur opsorpen en dit is dus stellig een reden van vertraging in het gewone roestproces.

Doch de eenige reden van het blank blijven van ijzer kan het niet zijn. Dit leert vooreerst de proef in zuurstof en waterdamp, waarin 't roesten door een spoor ammonia ook belet werd en overtuigender nog de beschermende werking van dubbelkoolzure alkaliën. Want deze laatsten, die met koolzuur geheel verzadigd zijn, bijgevolg uit de lucht niets meer daarvan vermogen op te slorpen, staan integendeel aan gewone dampkringslucht daarvan af, tot zoolang — afhankelijk van de temperatuur en van de spanning van het kool-

zuurgas boven de zoutoplossing — een zekere evenwichtstoestand bereikt is, waarin de oplossing evenveel koolzuur-moleculen uit de lucht ontvangt, als zij daaraan afstaat. Het ijzer, dat halverwege in zoodanige oplossing is geplaatst, wordt derhalve van boven omspoeld door lucht, die behalve zuurstof en waterdamp, ook rijkelijk koolzuur bevat en als het niettemin blank blijft, dan moet er nog een andere reden zijn waarom bijtende en koolzure alkaliën het roesten beletten.

Er is nog een andere proef van CALVERT, die op de samengesteldheid van het proces wijst. Als hij namelijk ijzer in water plaatste, dat met zuurstof verzadigd was, werd het aangetast (wat niet te verwonderen is, daar ook vochtig zuurstofgas eenige werking had) doch het roesten geschiedde hierbij onder waterontleding, blijkens het vrijkomen van eenig waterstofgas. Doch op deze proef zal ik later terug komen.

Kort geleden verscheen een nieuwe verhandeling over het roesten van ijzer, wederom van een Engelschman: w. R. DUNSTAN. Veel van 't geen reeds vroeger werd aangenomen, vond hij door zijne proeven bevestigd. Met name dat voor het roesten vloeibaar water vereischte is, wat hierdoor bewezen werd, dat ijzer onveranderd bleef niet alleen in droge gassen, (zuurstof, koolzuur en in een mengsel van dezen) maar ook in vochtige, mits men zorg droeg dat de temperatuur niet beneden het dauwpunt daalde. Overtuigend bewees hij voorts dat zuurstof voor het roesten noodig is. Werde ijzer in waterstof, stikstof of koolzuur gehouden, die zorgvuldig van zuurstof bevrijd waren, dan bleef het ijzer blank, ook wanneer water aanwezig was. Doch in verband hiermede is de uitleg zeer bevreedend, die hij van de werking van 't koolzuur geeft, waarvan hij, evenals CALVERT, vond dat het versnellend op het roest-proces werkt, zonder volstrekt noodzakelijk te zijn. Koolzuur en water — zegt hij, later — tasten *bij afwezigheid van zuurstof* ijzer aan onder ontwikkeling van waterstof en vorming van ferro-carbonaat of — bicarbonaat. Is zuurstof aanwezig dan wordt het ferro-zout geoxydeerd. Dit is kennelijk in tegenspraak met de bewering dat zuurstof volstrekt vereischte is.

Nu is het wel waar, gelijk wij reeds gezien hebben, dat fijn verdeeld ijzer in koolzuurhoudend water oplost en dat hierbij waterstof ontwikkelt, als de eerst aanwezige zuurstof verbruikt is, doch

dit kan de medewerking van 't koolzuur bij het eigenlijke roest-proces niet verklaren. aangezien, gelijk DUNSTAN zelf vond, het ijzer in vochtig koolzuurgas blank blijft, tenzij tevens zuurstof aanwezig is. Voorts herhaalde hij ook de vermelde proeven met oplossingen van bijtende en koolzure alkaliën en wel met den bekenden uitslag. Doch hij breidde die proeven uit tot andere oplossingen en bevond nu dat, bij de vroeger vermelde wijze van proefneming, het roesten in hogere of geringer mate verhinderd werd, door oplossingen van: koolzure kali, — natron en — ammonia, bijtende kalk, ammonia, borax, gewone phosphorzure natron ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), dubbelchroomzure kali, geelbloedloogzout, chroomzuur en salpeterigzure natron.

Daarentegen werd het roesten niet verhinderd door oplossingen van: keukenzout, chloorzure kali, ijzervitriool, roodbloedloogzout, salpeter en glauberzout.

Hij merkt nu op dat de stoffen, die 't roesten van ijzer tegenaan, juist diegene zijn in wier tegenwoordigheid waterstofperoxyde ontleed wordt en die bij gevolg ook de vorming daarvan hinderlijk moeten wezen. Hij houdt het daarom voor nauwelijks twijfelachtig dat het waterstofperoxyde een belangrijke factor bij het roestproces is. <sup>1)</sup>

Ook mij komt dit waarschijnlijk voor. Behalve om de door DUNSTAN aangevoerde reden, omdat hierdoor verklaarbaar wordt, dat ook dubbelkoolzure alkaliën, die eveneens ongunstig zijn voor het ontstaan van waterstofperoxyde, in weerwil dat zij geen koolzuur opslorpen, toch het roesten kunnen beletten. De bovengemaakte gevolgtrekking, dat er voor het roestwerend vermogen van bijtend alkali nog een andere reden moest zijn dan het koolzuur-opslorpen, wordt hierdoor dus bevestigd. En voorts wordt door deze veronderstelling het roesten op overeenkomstige wijze verklaard, als de langzame verbrandingen (oxydaties) in 't algemeen. Men heeft daarbij toch in tal van gevallen het optreden van waterstofperoxyde aangetoond. Dit deden SCHÖNBEIN en TRAUBE ook met name voor het metaal zink, dat in zijn ver-

---

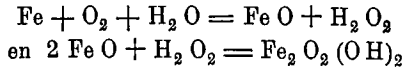
<sup>1)</sup> In „*Nature*” van 18 Dec. 1903 lees ik, dat DR. G. T. MOODY tegen deze gevolgtrekking van DUNSTAN opkomt. Volgens hem kan men de zouten die 't roesten belemmeren in twee klassen verdeelen: 1e. die 't koolzuur opslorpen en 2e. die daardoor ontleed worden (bij gevolg ook wegnemen) zoodat hunne beschermende werking altijd te verklaren is uit koolzuur-opslorping.

Behalve dat niet alle door DUNSTAN werkzaam bevondene zouten in een dezer afdeelingen kunnen worden gebracht, is dit reeds afdoende weerlegd door de proef van CALVERT met dubbelkoolzure alkaliën, die reeds 33 jaar oud is.



houding tegenover zuurstof met ijzer veel overeenkomst heeft. Toch dient men niet te vergeten, dat vooralsnog het optreden van waterstofperoxyde bij het roesten van ijzer niet direct is aangetoond, wèl daarentegen bij de langzame oxydatie van zink.

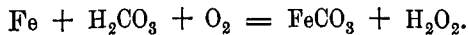
Uit de analyse van ijzerroest leidt DUNSTAN de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  af<sup>1</sup> en drukt de vorming daarvan uit door de vergelijkingen:



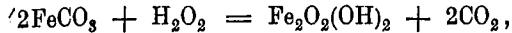
In woorden uitgedrukt zou het ijzer, met behulp van de zuurstof uit de lucht, zich meester maken van de zuurstof van 't water en de waterstof uit dit laatste zou met de niet in atomen gesplitste zuurstof-moleculen uit de lucht het peroxyde  $\text{H}_2\text{O}_2$  vormen. Doch èn dit laatste èn het ijzeroxyde hebben slechts een kortstondig bestaan; gelijk de tweede vergelijking doet zien, vereenigen ze zich tot het eindproduct der roesting.

Met deze voorstelling, die in overeenstemming is met de thans gangbare opvatting van langzame verbranding en het daarbij gevormd waterstofperoxyde, kan ik mij slechts ten deele vereenigen. Want zij is zeer onvolledig, omdat zij geen rekenschap geeft van de belangrijke rol, die het koolzuur bij het roesten vervult. Men begrijpt niet waarom ijzer traag aangetast wordt door zuurstof en water, snel daarentegen als bovendien koolzuur aanwezig is.

Veel waarschijnlijker is daarom, dat in normale gevallen het roesten althans aanvangt op de reeds boven (bladz. 356) geschetste wijze, doordien het ijzer de waterstof in 't koolzuur vervangt en de uitgedrevene waterstof met de zuurstof uit de lucht waterstofperoxyde oplevert:



De verdere werking is dan die van het peroxyde op het ferro-carbonaat:



waardoor behalve 't eind-roestproduct weer koolzuur vrijkomt, zoodat de werking verder kan doorgaan, mits er steeds water genoeg blijft om dit op te lossen tot het eigenlijke koolzuur. Dat ik niet-temin de uitlegging van den Engelschen onderzoeker niet geheel verwerp, geschiedt om het geringe roesten in vochtige zuurstof te

<sup>1</sup> Dit veronderstelt, dat het — met verwaarloozing van geringe bijbestanddeelen — bij de analyse op 90 pct. ijzeroxyde zou geven 10 pct. water.

verklaren en voorts omdat in de lucht van dauwwater, volgens de boven gegevene samenstelling, 1.77 vol  $\text{CO}_2$  tegen 33.76 vol.  $\text{O}$  komen, d.i. op 1 molecule koolzuur 19 moleculen zuurstof. Bij die groote overmaat der laatste, schijnt het niet ondenkbaar, dat weliswaar het roestproces met de werking van 't koolzuur aanvangt, maar dat daarna ook zuurstof en water, zonder hulp van het koolzuur, het ijzer aantasten. Het gebeurt toch meermalen dat eene reactie ingeleid, vergemakkelijkt wordt, tengevolge van vrij komende energie door een voorafgaand proces.

Over de verhouding, waarin dan de twee reacties verlopen, is natuurlijk niet te gissen.

Boven is, als bewijs van de samengesteldheid van het proces, een proef van CALVERT vermeld met ijzer in met zuurstof verzadigd water. De vraag is nu van: waar de vrije waterstof, hier bij het roesten waargenomen? De formule van DUNSTAN, volgens welke hier 't roesten zou moeten geschieden, geeft daarvan geen rekenschap. De waterstof kan natuurlijk alleen uit water stammen.

Nu is bekend, dat ijzer in de gloei-hitte water ontleedt onder waterstofontwikkeling en het is voorts op theoretische gronden aannemelijk, dat dit proces ook reeds bij lagere temperaturen, doch dan veel langzamer, kan plaats hebben.<sup>1</sup> Doch dat hierbij zooveel waterstof zou ontstaan, dat CALVERT die op gewone wijze zou kunnen aantoonen, is niet te gelooven.<sup>2</sup> De eenige waarschijnlijke verklaring is, meen ik, deze, dat in de proef van CALVERT het water op galvanischen weg ontleed werd, doch daar hij geen bijzonder-

<sup>1</sup> Als voorbeeld van een proces, dat snel bij hooge, zeer langzaam bij lage temperatuur verloopt, zij gewezen op een onlangs genomen proef van MOISSAN met zwavel, die op  $363^\circ \text{C}$ . met vlam begint te branden. Hij slaagde in 't bewijs, dat die oxydatie ook reeds bij  $100^\circ \text{C}$ . ja zelfs bij gewone temperatuur plaats grijpt, door het gevormd zwaveligzuur door een koude van  $-186^\circ$  te verdichten. De hoeveelheden van het gevormd zwaveligzuur zijn natuurlijk uiterst gering. Bij  $100^\circ$  moet de proef reeds ongeveer 12 uur lang worden voortgezet.

<sup>2</sup> In zijn verhandeling over de werking van water op ijzer en van waterstof op ijzer-oxide deelt ST. CLAIRE DEVILLE meê, dat bij  $100^\circ$  het ijzer duidelijk door stoom wordt aangelast. „Doch de werking gaat dan zoo langzaam voort dat nauwkenrige „metingen zeer moeilijk worden. Ik wil alleen zeggen, dat deze langzame, doch „misschien aanzienlijke werking van waterdamp op het tot ongeveer  $150^\circ$  verhitte ijzer „dienen kan om het zonderlinge feit te verklaren van het aanvreten der ketels op „stoomschepen door het gedistilleerde water.”

heden over het door hem gebezigd ijzer en de inrichting der proef meedeelt, is niet te gissen op welke wijze een stroom ontstaan kon.

Doch dat in 't algemeen bij het roesten galvanische ontleding vaak een rol speelt, valt niet te betwijfelen. Deze is mogelijk als het ijzer met andere metalen in aanraking komt, zelfs als het niet homogeen is, niet in alle deelen de bekende bestanddeelen (kool, zwavel, enz) in dezelfde verhouding bevat. Zoodra zich op zoodanig metaal dauw afzet, ontstaat een zwakke stroom en zal dat deel 't welk elektro-positief wordt door de zuurstof van 't water geoxydeerd worden, terwijl waterstof vrij komt. Op deze wijze verklaart men ook, dat bij groote ijzer-constructies, zooals spoorwegbruggen, de vernieling door roest het meest voorkomt, daar waar deelen van verschillende ijzersoorten (giet- en smeedijzer, b.v.) te zamen treffen. Het smeedijzer roest hierbij, omdat dit elektro-positief wordt. Omgekeerd kan men ijzer door overtrekken met zink (zoogenoemd galvaniseeren) of zelfs door het met laatstgenoemd metaal in aanraking te brengen voor roesten beveiligen, want nu wordt het zink positief en het ijzer negatief elektrisch.

Het staat dus vast, dat galvanische werking dikwerf invloed oefent op het roesten en 't is daarvoor wel niet eens noodig, dat het tot merkbare waterontleding komt. 't Schijnt voldoende dat het ijzer elektro-positief wordt, in welken toestand het geheel voorbereid is om de reacties met zuurstof, koolzuur en water te ondergaan, gelijk wij die boven leerden kennen. Zelfs zou men hierbij de vraag kunnen stellen of die elektrische toestand niet altijd vereischte is.<sup>1</sup>

De snelheid waarmee ijzer gaat roesten hangt, behalve van de samenstelling, (voorkomen daarin van mangaan en zwavel schijnt het te bevorderen; van kool, kiezel en phosphorus het te vertragen) in hooge mate van den toestand der oppervlakte af. Glad, gepolijst biedt het lang weerstand; oneffenheden, scheuren, alles wat de aanrakingspunten met de lucht vergroot en aan water de gelegenheid biedt om er op staan te blijven of in te dringen, verhaasten het proces.

Bekend is ook, dat als het eerste roestplekje zich gevormd heeft, het proces snel verder gaat. Ook om dit te verstaan heeft men het

<sup>1</sup> Hierbij zij nog aangestipt, dat sommigen de beschermende werking van alkaliën hierdoor willen verklaren, dat het ijzer in aanraking daarmede negatief-elektrisch zou worden.

galvanisme te hulp geroepen. Het roest zou elektronegatief, het ijzer elektropositief worden. Wat voorts de werking niet weinig begunstigt, is dit, dat — gelijk uit de gegevene vergelijking blijkt — het koolzuur telkens weder opnieuw beschikbaar wordt en eindelijk de poreusheid van het roest, zijn opslorpend vermogen voor vocht en lucht. Het ijzer is in dit opzicht in 't nadeel tegenover andere metalen zooals zink, waarop de eerstgevormde roestlaag een samenhangende laag vormt, die de lucht niet doorlaat. <sup>1</sup>

Een bijzonderheid van ijzerroest verdient nog een korte vermelding; men treft daarin geregeld een weinig ammonia aan. Over den oorsprong daarvan is vroeger getwist.

Men meende een tijdlang dat waterstof, uit een verbinding vrijkomend, in staat was zich direct met de stikstof uit de lucht te verbinden. Als dit juist was, behoefde men zich over 't voorkomen van ammonia in roest niet te verwonderen, daar — gelijk wij zagen — bij de vorming daarvan niet zelden elektrolyse van water in het spel is. Doch de proeven waarop deze meening steunde (men verhitte stikstofvrije organische stoffen, zooals suiker en zetmeel, of ook sommige metalen, zooals tin, lood en zink, gemengd met bijtend alkali, aan de lucht) zijn met groote zorg herhaald door WILL en bevond deze, dat nooit ammonia kon worden aangetoond, tenzij dat de gebezigde materialen die reeds vóór de proef bevatten of gelegenheid hadden gehad die uit de lucht op te nemen. Naar men weet, bevat deze laatste steeds een weinig ammonia en vooral de lucht in een chemisch laboratorium is er dikwijls tamelijk rijk aan. Als bewijs van de nauwkeurigheid waarmee WILL te werk ging, zij vermeld dat hij de te onderzoeken stoffen — nadat zij des noodig van ammonia gezuiverd waren — niet meer met handen aanraakte, daar hij bevonden had, dat dit voldoende was er weder een spoor ammonia in te brengen.

Waterstof, uit een verbinding vrijkomend, kan zich dus niet met

<sup>1</sup> Dat niettemin het proces ook bij zink in de buitenlucht doorgaat, ligt hieraan dat de roestlaag (een basisch koolzuur-zink) in regenwater niet onoplosbaar is. PETTENKOFER bevond aan een zinken dak in München, dat per vierkanten voet daarvan 8,38 gram geoxydeerd werden in 27 jaar en dat de helft daarvan met het regenwater was weggevoerd.

Toch zou het 243 jaar duren, voordat een zinken dak van 0.55 mM. dikte geheel was weggespoeld.

vrije stikstof vereenigen en mitsdien blijft er voor de aanwezigheid van ammonia in ijzerroest geen andere verklaring over, dan dat ijzerroest die uit de lucht opslorpt. Te verwonderen is dit niet; want hoe weinig ammoniak de lucht ook bevat, met uitzondering van den waterdamp, is er niets in de atmosfeer wat poreuze lichamen zoo gemakkelijk daaruit kunnen opnemen als ammonia. Voorts is hiermede ook in overeenstemming, dat men eveneens in de natuurlijk voorkomende ijzeroxyden ammonia aantreft.

Eenige opmerkingen over de verschillende wijzen waarop men het roesten van ijzeren voorwerpen voorkomt, mogen dit opstel besluiten.

Het is duidelijk dat dit op tweeërlei manier uitvoerbaar is. Men kan namelijk of aan de lucht, die het ijzer omspoelt, één of meer der bestanddeelen ontnemen, die voor 't roesten volstrekt noodig zijn, of men kan beletten dat het ijzer met de lucht in aanraking komt.

Het eerste middel schijnt theoretisch fraai bedacht, maar onuitvoerbaar. Toch wordt het in praktijk gebracht. Het juk van de fijne weegschaal, zooals met name de scheikundigen gebruiken, schommelt op den scherpen kant van een prisma van hard staal. Het minste roesten daarvan zou de gevoeligheid van het instrument sterk verminderen. Nu staat de weegschaal in een glazen kast, die onder 't wegen gesloten wordt om luchtstroomingen te vermijden. Daardoor wordt het eerstgenoemde middel gemakkelijk uitvoerbaar. Men plaatst in de glazen kast eenvoudig een bakje, dat ongebluschte kalk of sterk zwavelzuur bevat. Door beide stoffen wordt de lucht gedroogd (de eerste slorpt ook nog koolzuur op) en roesten daardoor onmogelijk.

De tweede aangegevene wijze wordt intusschen gewoonlijk gevolgd.

Ijzeren werktuigen, die in blanken staat gebezigd worden, zooals messen en wapenen, worden bij tijdelijk niet-gebruik ingesmeerd met vet of olie. Naar otto meedeelt zou kwikzalf, die in het militaire tuighuis te Brunswijk gebezigd wordt, nog doelmatiger zijn. De bescherming berust, naar men begrijpt, hierop dat de lucht afgesloten wordt en, daar vet en water zich niet mengen, geen vocht met het metaal in aanraking kan komen.

Bij het verwen van ijzer, wat vooral voor voorwerpen in de buitenlucht gebruikelijk is en het overtrekken met zink en tin behoort wel niet te worden stilgestaan. Alleen zij opgemerkt, dat een tinbekleedsel het ijzer slechts zoolang voor roesten bewaart als het

volkomen gaaf is, daar het laatste, als beide metalen met water en lucht in aanraking komen, elektropositief wordt, juist andersom als bij verzinkt, zoogenoemd gegalvaniseerd ijzer, dat daardoor beter tegen atmosferische invloeden beschermd is en o. a. voor telegraafdraden veel gebruikt wordt.

Zeer doelmatig is voorts het vernikkelen van ijzer. Een laag nikkel langs galvanischen weg op ijzer en staal aangebracht is zeer duurzaam, minstens even hard als het daaronder liggend metaal en blijft in de atmosfeer onveranderd. Het vernikkeld ijzer is 't eerst in gebruik gekomen voor revolvers en geweren, doch langzamerhand ook ter vervaardiging van allerlei fijne ijzerwaren, zooals sloten, sleutels, haardversieringen, enz.

Ten slotte is nog van een goed bedachte manier te gewagen, die hierop neêrkomt dat men 't roesten voorkomt door... roesten. De methode is vergelijkbaar met de gebruikelijke om pokken te voorkomen, hierin bestaande, dat men gezonden aan koepokken doet lijden, om ze voor een verwante gevaarlijke ziekte onvatbaar te maken.

Het verderfelijke van het natuurlijke roesten is 't gevolg hiervan dat het zich niet tot de oppervlakte blijft bepalen, doch door de poreusheid van het gevormd product steeds dieper doordringt, zoodat zelfs dikke platen ten slotte geheel doorroesten. Kon men ijzer aan een verwant euvel doen lijden, waardoor een samenhangende roestlaag ontstond die de lucht afsloot, dan zou het onderliggende metaal onvatbaar worden, onbereikbaar voor vochtige lucht.

Men kan dit nu werkelijk door de oppervlakte van ijzer, in plaats van aan een langzame, aan een snelle verbranding bloot te stellen. Er ontstaat dan een van gewoon roest verschillend product, een verbinding van ijzeroxydule met ijzeroxyde, in eene verhouding, die iets wisselt naar de temperatuur waarbij de verbranding wordt uitgevoerd.<sup>1</sup> Daar het bij het smeden als een huidje op het ijzer gevormd wordt, dat de smid door afkloppen verwijdert, noemt men het wel ijzerhamerslag.

Om deze verbinding als een beschermende laag op ijzeren voorwerpen aan te brengen, verhit men deze evenwel niet in de lucht

---

<sup>1</sup> Ook in de natuur komt een ijzeroxydule-oxyde voor, gemiddeld uit gelijke moleculen Fe O en Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> bestaande, dat wegens zijn werking op week ijzer „magneetijzersteen” heet.

maar doelmatiger, 't zij in koolzuurgas, (dat door het gloeiend metaal tot kooloxyde herleid wordt) 't zij in waterdamp. Maakt men van 't laatste middel gebruik, dan is een verblijf van 5 uur in stoom van  $\pm 260^{\circ}$  reeds voldoende, om op 't ijzer een vast aanliggende oxydule-oxydelaag te verkrijgen. Nog steviger wordt die huid als men heeter stoom, zelfs van  $600^{\circ} - 650^{\circ}$ , gebruikt en den tijd van inwerking tot 6 à 7 uur verlegt.

Naar 't schijnt is deze methode, die in West-Europa eerst sedert een vierde eeuw meer algemeen bekend is, reeds veel vroeger in Rusland toegepast.

Nog zij aangestipt, dat voor koper een soortgelijke manier in gebruik is om de vorming van groenspaan te voorkomen. Door bestrijken met een pap van ijzeroxyde en verhitten wordt de oppervlakte tot koperoxydule geoxydeerd (ten koste van ijzeroxyde dat tot ijzeroxydule herleid wordt), 't welk in kleur weinig van metalliek roodkoper verschilt, doch beter tegen de lucht bestand is.

Naar ik vermeld vind, heeft men dat van de Japanners geleerd.

Den Haag, December 1903.