Korrosion von Messing und Bronze durch Ammoniumhalogenide

Gerd Meyer* und Norbert Böhmer

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1999.

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Ammoniumfluorid und -chlorid, NH₄F und NH₄Cl, korrodieren die intermetallischen Phasen Messing und Bronze unter selektiver Oxidation der jeweils unedleren Komponenten Zink bzw. Zinn und Rekristallisation des Kupfers unter Bildung würfelartiger oder tafeliger Einkri-

stalle (Fluorid bzw. Chlorid). Zink bzw. Zinn werden in Komplexverbindungen eingebaut; nachgewiesen wurden durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie (NH₄)ZnF₃, (NH₄)₂ZnF₄, Zn(NH₃)₂Cl₂ sowie (NH₄)₃SnF₇.

Corrosion of Brass and Bronze by Ammonium Halides

Abstract. The intermetallic phases brass (Cu/Zn) and bronze (Cu/Sn) are corroded by ammonium fluoride and chloride, NH₄F and NH₄Cl, through selective oxidation of the less noble component zinc and tin, respectively. Copper is recrystallized as cube-like or tabular single crystals under the respective influence of fluoride and chloride. Zinc and tin are

incorporated in complex compounds of which $(NH_4)ZnF_3$, $(NH_4)_2ZnF_4$, $Zn(NH_3)_2Cl_2$ and $(NH_4)_3SnF_7$ were detected by X-ray powder diffraction.

Keywords: Corrosion; Brass; Bronze; Ammonium halides

Einleitung

Ammoniumhalogenide, NH₄X, oxidieren hinreichend unedle Metalle oder Halbmetalle unter Freisetzung von Wasserstoff und Ammoniak und Bildung von komplexen Ammoniumhalogeniden und/oder Amminkomplexen [1]. So reagiert Silicium mit NH₄F unter Bildung von NH₄Si(NH₃)F₅ und Si(NH₃)₂F₄ [2], Zinn zu (NH₄)₃SnF₇ [3]. Für Zink wird für das Leclanché-Element die Bildung von Zn(NH₃)₂Cl₂ gemäß

 $Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2MnOOH$ angegeben [4].

Bei unseren Umsetzungen mit NH_4F oder NH_4HF_2 verwenden wir als wohlfeiles Gefäßmaterial, das zudem als inert gegen Fluoride gilt, Monel, eine Legierung aus Nickel und Kupfer (CuNi68), die leicht zu bearbeiten, z. B. zuzuschweißen ist. In einer Reihe von Fällen wurde jedoch die selektive Oxidation von Nikkel beobachtet: So entsteht bei der Reaktion von Tantal mit NH_4F in Monel $(NH_4)_6[Ni(TaF_6)_6]$ [5] oder mit Vanadium $Ni(NH_3)_2V_2F_8$ [6].

Es wurde daher damit begonnen, die Reaktionen von intermetallischen Phasen mit Ammoniumhaloge-

* Prof. Dr. G. Meyer Institut für Anorganische Chemie Universität zu Köln Greinstraße 6 D-50939 Köln Fax: (49) 22 14 70 50 83 e-mail: gerd.meyer@uni-koeln.de niden eingehender zu untersuchen. Wir berichten hier über erste Versuche zur Umsetzung von Messing und Bronze mit Ammoniumfluorid bzw. -chlorid [7].

Experimentelles

Ausgangsstoffe: **Messing**: Es wurde käufliches α -Messing (CuZn37; Dynamit Nobel) verwendet; β -(CuZn50), γ -(CuZn62) und ε -Messing (CuZn75) wurden aus den jeweiligen Einwaagen an Kupfer- und Zink-Pulver (Merck, mind. 99,9%) selbst hergestellt (zugeschweißte Tantalampulle, 900 °C, 80 h). **Bronze**: Zur Herstellung von β -(CuSn27), ε -(CuSn38) und η-Bronze (CuSn61) wurden entsprechende Gemenge von Kupfer- und Zinn-Pulver (Merck, mind. 99,9%) in einer Handpresse zu einer Tablette geformt und diese zweimal in einem Castmatic-Lichtbogenofen (Dentaurum, Ispringen) aufgeschmolzen. NH₄F (Merck, 99,9%) wurde aus absolutem Methanol umkristallisiert, NH₄Cl (Merck, 99,9%) wie käuflich erworben verwendet. Als Reaktionsgefäße dienten Monel- (Hempel, Düsseldorf) bzw. Kupfer-Ampullen (Dörrenhaus, Köln), die im He-Lichtbogenofen zugeschweißt und in Kieselglasampullen eingeschmolzen wurden. Reaktionsführung: Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Ampullen mit 5°/h auf 350°C aufgeheizt, dort 4 Wochen belassen und mit 5°/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Befüllen und Öffnen der Ampullen erfolgte in Argon-Handschuhboxen (Braun, Garching).

Die Messing- und Bronzephasen sowie sämtliche Reaktionsprodukte wurden durch Röntgen-Pulver-Diagramme (Stoe, Stadi P) charakterisiert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop XL30 SFEG (Philips, Eindhoven) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Kupfer reagiert unter den angegebenen Bedingungen weder mit NH₄F noch mit NH₄Cl.

Zink reagiert mit NH₄F unter Bildung eines Gemenges aus NH₄ZnF₃ und (NH₄)₂ZnF₄, z. B. gemäß:

 $Zn + 3NH_4F = NH_4ZnF_3 + 2NH_3 + H_2$

Die aus dem Pulverdiffraktogramm bestimmten Gitterkonstanten ergeben sich zu:

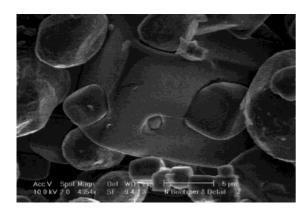
 NH_4ZnF_3 (Perowskit-Typ): a = 411,67(6) pm; Literatur: 411,62 pm [8].

 $(NH_4)_2ZnF_4$ (K₂NiF₄-Typ): a = 414(2), c = 1404(8) pm; Literatur: a = 414,0, c = 1397,0 pm [8].

Zink reagiert mit NH_4Cl unter Bildung von $Zn(NH_3)_2Cl_2$ gemäß:

 $Zn + 2NH_4Cl = Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2$

Die Gitterkonstanten wurden aus dem Pulverdiagramm verfeinert zu: a = 810,05(9); b = 850,51(9); c = 770,25(9) pm und entsprechen somit gut den Literaturwerten: a = 810,0; b = 851,0; c = 779,5 pm [8]. Es liegt ein eigener Strukturtyp vor (orthorhombisch,



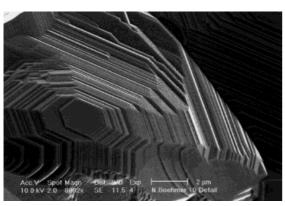
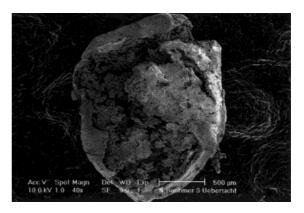
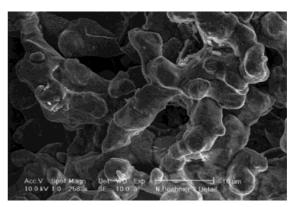


Abb. 1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von α-Messing (CuZn37), das mit NH₄F (oben) bzw. mit NH₄Cl (unten) umgesetzt wurde. Zink wurde selektiv durch Oxidation und Komplexierung "herausgelöst", es bleiben durch "Rekristallisation" gebildete würfelartige bzw. tafelige Kupfer-Einkristalle zurück.

Imam, Z = 4), Zn^{2+} ist der Formel gemäß tetraedrisch von NH_{3-} und Cl^- -Liganden umgeben [9].

Zinn reagiert mit NH_4F unter Bildung von $(NH_4)_3SnF_7$, wenn eine hinreichend große Menge NH_4F vorgelegt wird [3]. Mit NH_4Cl tritt keine Reaktion ein. Wird in Monel-Ampullen gearbeitet, so ist NH_4NiCl_3 deutlich nachweisbar; die Gitterkonstanten ergeben sich zu: a = 694(2), c = 586(2) pm (Literaturwerte: a = 692,16, c = 591,5 pm [8]; hexagonaler Perowskit).





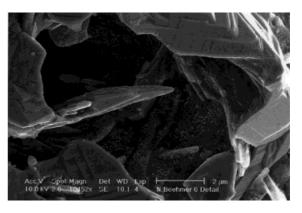


Abb. 2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Details der Oberfläche einer β-Bronze (Cu₅Sn), die mit NH₄F (unterschiedliche Vergrößerungen oben und in der Mitte) bzw. NH₄Cl umgesetzt wurde (unten). Zinn wurde selektiv durch Oxidation und Komplexierung "herausgelöst", es bleiben durch "Rekristallisation" gebildete, abgerundet würfelförmige bzw. tafelige Kupfer-Einkristalle zurück.

Bei der Umsetzung von **Messing** mit NH₄F sind im Röntgendiagramm hauptsächlich NH₄ZnF₃, aber auch (NH₄)₂ZnF₄ nachweisbar, nicht jedoch Verbindungen des Kupfers. Dies gilt analog auch für die Umsetzung von Messing mit NH₄Cl; es ist stets nur Zn(NH₃)₂Cl₂ im Röntgen-Pulverdiagramm nachzuweisen.

Im Einklang mit diesen Beobachtungen zeigt die Untersuchung der Oberflächen der abreagierten Messingphasen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM), daß offensichtlich Zink selektiv oxidiert wird: Es bleibt elementares Kupfer zurück, wie aus den EDX-Spektren hervorgeht. Abhängig vom Anion, Fbzw. Cl-, beobachtet man jedoch unterschiedliche Kristallformen: Im ersten Falle findet man eher würfeligen Habitus, im zweiten Falle sechseckige, tafelige Gestalt (Abb. 1).

Auch bei der Umsetzung von **Bronzen** mit NH₄F bzw. NH₄Cl werden keine neuen Produkte gefunden: NH₄F bildet selektiv (NH₄)₃SnF₇ (im Falle von η-Bronze ist dieses jedoch röntgenographisch nicht nachweisbar). REM-Aufnahmen zeigen, daß auch hier eine stark zerklüftete Struktur zurückbleibt, die praktisch ausschließlich aus elementarem Kupfer besteht (Abb. 2). Dies gilt auch für die Umsetzung mit NH₄Cl (Abb. 2). Offenbar ist auch hier Zinn aus der Bronze herausgelöst worden; röntgenographisch ist keine feste Phase nachweisbar, die Zinn enthielte.

Es bleibt festzustellen, daß sowohl Messing als auch Bronze durch Ammoniumfluorid und -chlorid bei erhöhten Temperaturen (unter Ausschluß von Luft und Wasser) korrodiert werden: Stets wird die unedlere Komponente (Zink bzw. Zinn) durch das NH₄⁺-Ion oxidiert und in Form komplexer Verbindungen selektiv aus der intermetallischen Phase "herausgelöst". Kupfer bleibt mit unterschiedlichen Kristallformen zurück. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß im Falle der Verwendung von NH₄Cl nach Herauslösen von Zink bzw. Zinn Kupfer durch chemischen Transport gemäß der Transportgleichung

 $3 \text{ Cu} + 3 \text{ HCl} = \text{Cu}_3 \text{Cl}_{3(g)} + 1,5 \text{ H}_2$

"rekristallisiert", vgl. hierzu [10]. Auch mit NH₄F (HF + NH₃) ist ein Kurzwegtransport von Kupfer über CuF_(g) durchaus möglich, wenn man unter Zuhilfenahme der thermodynamischen Daten von CuF_{2(g)} bzw. CuF_(g) urteilt [11].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Reaktivität von Festkörpern".

Literatur

- [1] G. Meyer, Adv. Synth. React. Solids 1994, 2, 1.
- [2] C. Plitzko, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 1646
- [3] C. Plitzko, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1347.
- [4] K.-J. Euler, *Batterien und Brennstoffzellen*, Springer Verlag, Berlin (1982).
- [5] R.-A. Schöning, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1759.
- [6] R.-A. Schöning, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 1763.
- [7] N. Böhmer, Diplomarbeit, Univ. Köln (1999).
- [8] JCPDS International Centre for Diffraction Data, PDF Files Nr. 21-0719 [NH₄ZnF₃], 17-0251 [(NH₄)₂ZnF₄], 24-1435 [Zn(NH₃)₂Cl₂] und 20-0098 [NH₄NiCl₃].
- [9] C. H. MacGillavry, J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. 1936, 94 A, 249.
- [10] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1962); H. Schäfer, K. Etzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 1957, 291, 294.
- [11] H. Oppermann, persönliche Mitteilung (1999); bez. der thermodynamischen Daten siehe: I. Barin, *Thermoche*mical Data of Pure Substances, 3rd ed., Vol. I, VCH Weinheim (1995).