

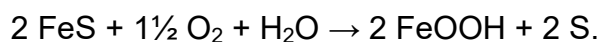
Abschnitt 4.4.4, Auswahl 2

Schwefel in Korrosionsprodukten, Bilder 4.4.4 A bis F

Querverweise: Allgemeine Angaben über Schwefelwasserstoff, Schwefel und Sulfat (Gips) sind in Abschnitt "4.4.4 Auswahl 1, Schwefel und Sulfat" zu finden. Weitere Informationen sind in Abschnitt 3.3.4 "Verwitterung von Eisensulfiden und Silicaten" und im Zusammenhang mit der Denitrifikation in Abschnitt "4.3.1 Pyrit, Denitrifikation, Verockerung" enthalten.

Elementarer Schwefel

Korrosionsprodukte zeichnen unter anderem dadurch aus, dass auf engstem Raum extrem steile Gradienten der Stoffkonzentration und der Redoxspannung aufrechterhalten werden. Dabei kann in Graugussleitungen aus dem im Wasser gelösten Sulfat Schwefelwasserstoff gebildet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs als Eisensulfide (das heißt: "irgendwie im green rust") fixiert wird. An der Luft wird der green rust zu braunen Eisen(III)-oxidhydraten oxidiert (siehe "4.3.1 Auswahl 2, Eisenverbindungen"). Der Schwefel wird dabei überwiegend in elementarer Form freigesetzt. Als stark vereinfachtes Reaktionsschema kann für Eisen(II)-sulfid formuliert werden:



Der Schwefel kann mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und der Extrakt säulenchromatographisch gereinigt werden. Schwefelgehalte bis gegen 1 Masseprozent (bezogen auf das lufttrockene Korrosionsprodukt) wurden beobachtet.

Ein Teil des Schwefelwasserstoffs kann offenbar auch auf direktem Wege zu Schwefel oxidiert werden. Nachstehend wird ein Fall geschildert, bei dem sich innerhalb von Korrosionsprodukten Kristalle gebildet haben, die chemisch als Schwefel zu identifizieren waren. Die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu kristallinen Produkten ist untypisch für Mikroorganismen. Der Reaktionsweg, auf dem die Kristalle entstanden sind, muss daher offen bleiben.

Der Schwefel entstand auf engstem Raum an Spalten. Die Leitung war die gleiche wie bei Abschnitt 4.4.1 Auswahl 2, "Chlorid in Korrosionsprodukten".



Bilder 4.4.4 A und B: Schwefel in einer Transportleitung in Hannover, DN 800, Grauguss, 1980, 1,7 x 2,5 mm (beide)

Graugussleitung Hildesheimer Str. DN 800, schwefelhaltige Ablagerungen (1980)

Aufnahmen: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (1984)

(1)

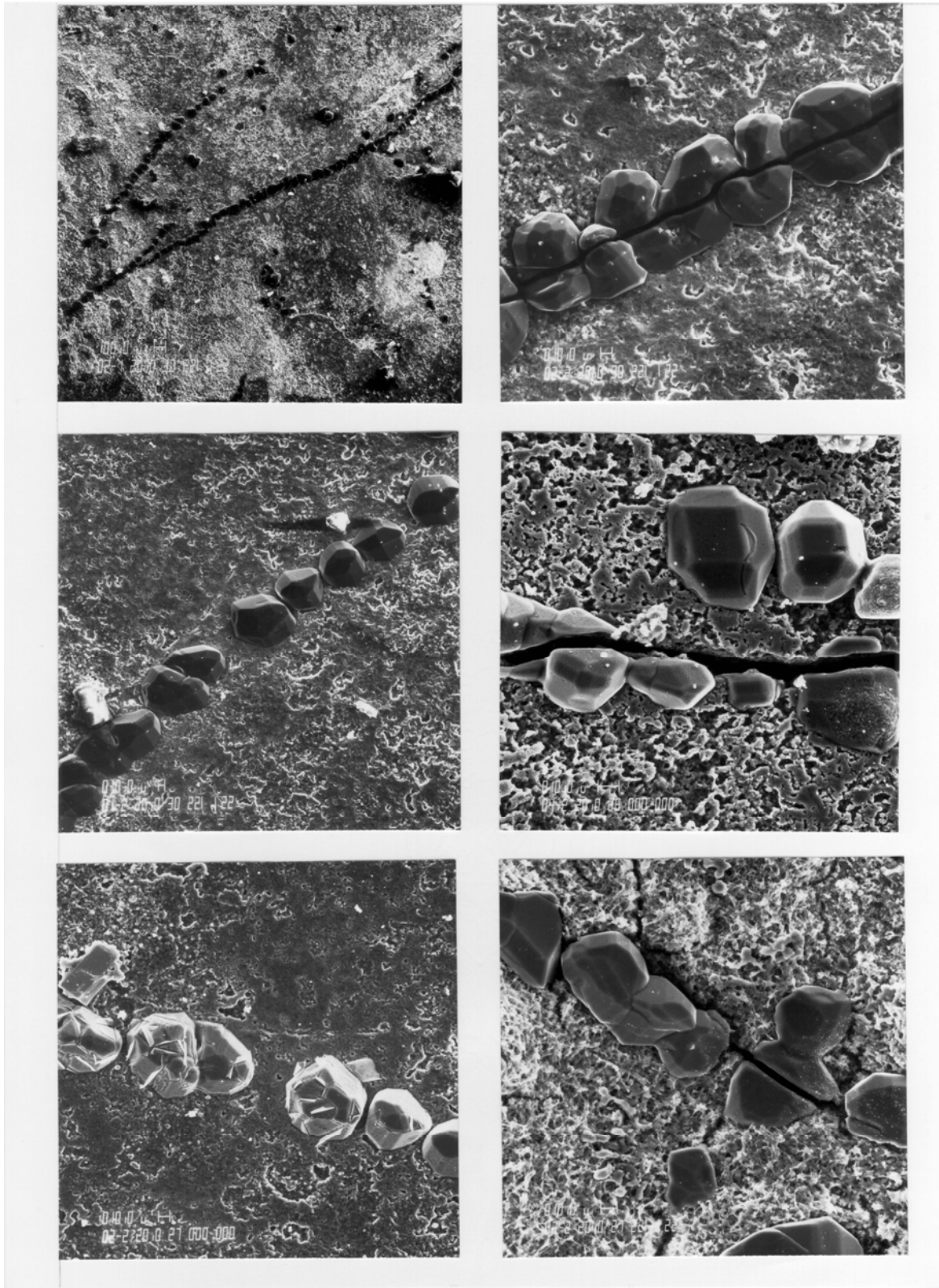


Bild 4.4.4 C: REM-Aufnahmen des Schwefels in der Transportleitung entsprechend den Bildern A und B, © BGR Hannover. Angabe zum Maßstab: Seite 6.

Graugussleitung Hildesheimer Str. DN 800, schwefelhaltige Ablagerungen (1980)

Aufnahmen: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (1984)

(2)

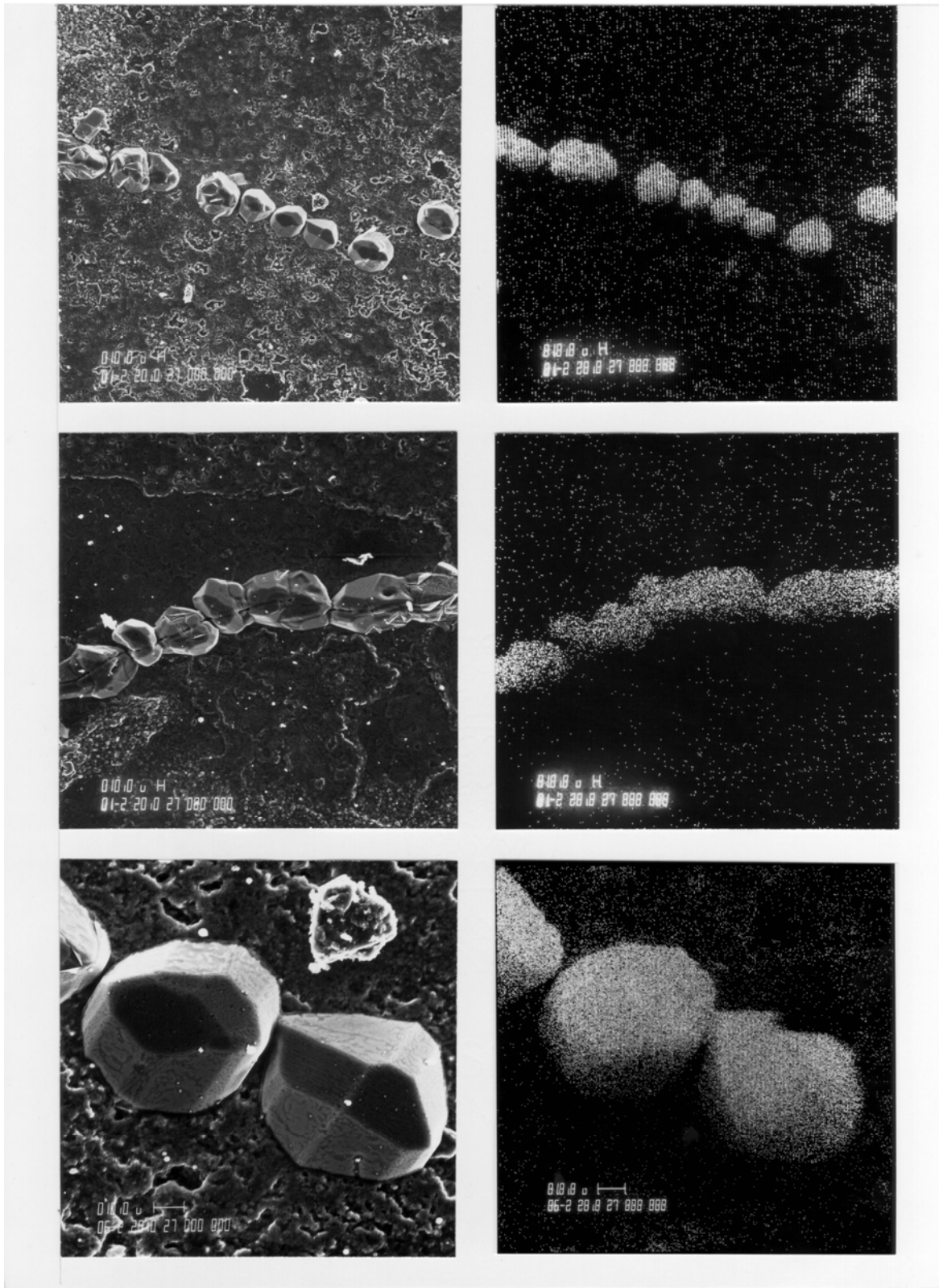


Bild 4.4.4 D: wie C, © BGR Hannover

Graugussleitung Hildesheimer Str. DN 800, schwefelhaltige Ablagerungen (1980)

Aufnahmen: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover (1984)

(3)

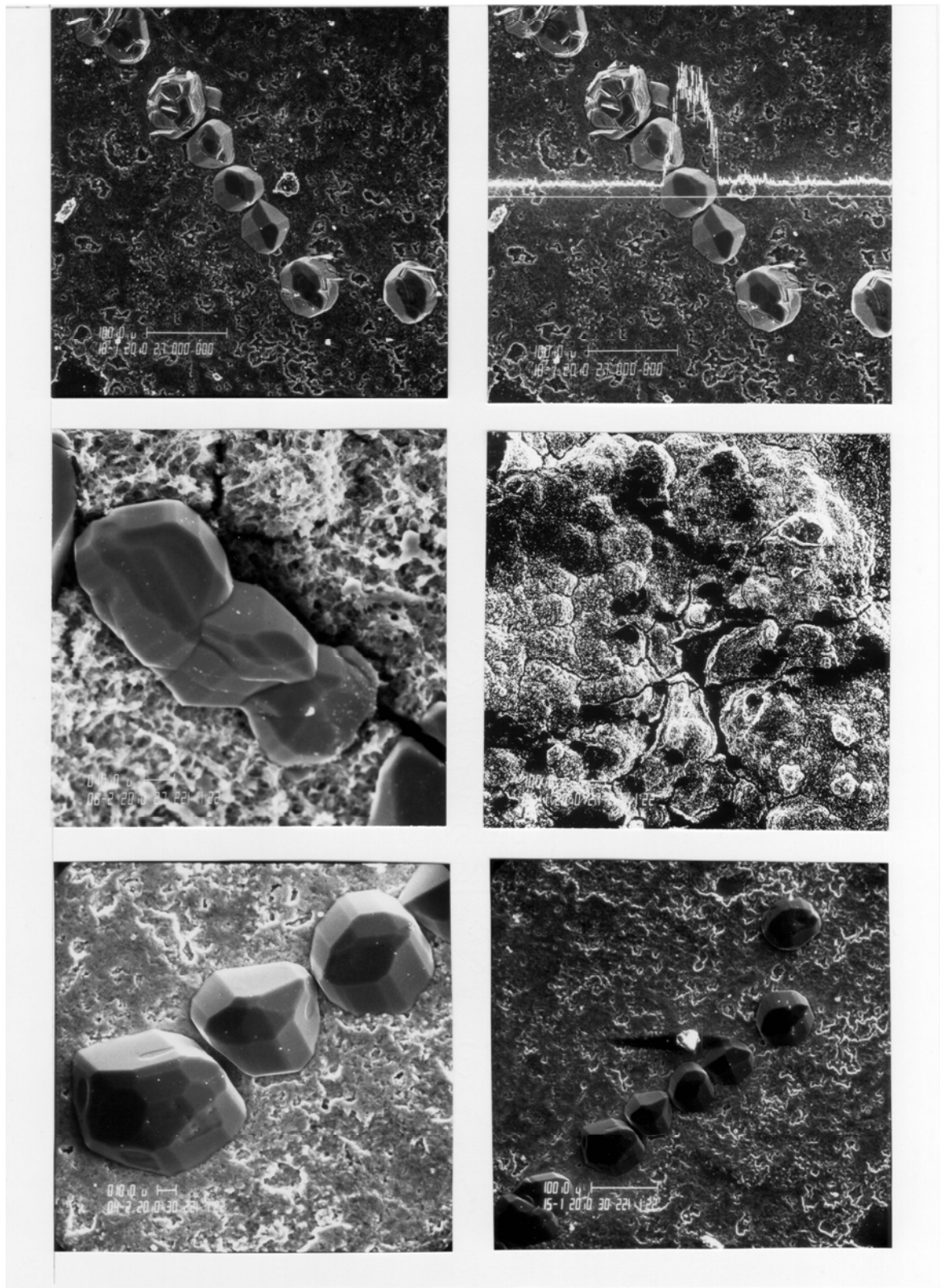


Bild 4.4.4 E: wie C, © BGR Hannover



Diese Angabe ist wie folgt zu lesen: 10,0 μm , diese Längenangabe gilt für die von zwei senkrechten Strichen begrenzte waagerechte Strecke.

Die in den Bildern wiedergegebenen Kristalle bestehen nach den Kriterien des Chemikers eindeutig aus elementarem Schwefel: Schmelzpunkt, Schwarzfärbung auf erhitztem Silber und Löseverhalten in organischen Lösungsmitteln entsprachen dem Verhalten von Schwefel. Im rechten Teil des Bildes 4.4.2 I wurden die Kristalle mit dem Signal der Röntgenlinie des Schwefels abgebildet. Bild 4.4.2 J rechts oben zeigt das Röntgensignal des Schwefels als Scan über einen der Kristalle. Andere Elemente als Schwefel konnten nicht entdeckt werden.

Die Proben waren vor ihrer Untersuchung mit Gold bedampft worden, um eine elektrostatische Aufladung zu verhindern. An einigen Stellen scheint sich etwas Gold abzulösen.

Nach den Kriterien des Mineralogen bestehen die Kristalle nicht aus Schwefel: Die Linien des Röntgendiffraktogramms ließen sich keiner bekannten Substanz zuordnen. Nach Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln war das Material jedoch auch für den Mineralogen nichts anderes als Schwefel. Herrn Dr. Heinrich Rösch, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, sei an dieser Stelle für die Untersuchung des Materials gedankt.

Gips

In einer Trinkwasserleitung DN 125 aus Grauguss hat sich auf der Außenseite von Korrosionsprodukten Gips abgeschieden, und zwar unter Bedingungen, die von einer Übersättigung sehr weit entfernt waren (die Sulfatkonzentration des transportierten Trinkwassers erreichte höchstens 20 Prozent des Wertes, der zur Abscheidung von Gips erforderlich gewesen wäre.).

Dieser Fall wird im Buch in Abschnitt 1.3.2.1 "Biofilme" erörtert. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens besteht darin, dass innerhalb der Pustel Schwefelwasserstoff gebildet wurde, der auf der Außenseite der Pustel unterhalb eines Biofilms zu Sulfat oxidiert wurde. Der Biofilm muss in der Lage gewesen sein, das dadurch entstehende Konzentrationsgefälle aufrecht zu erhalten. In Bild F sind zwei Stellen mit (mäßig gut ausgebildeten) Gipsrosetten erkennbar.



Bild 4.4.4 F: Zwei Gipsabscheidungen auf der Außenseite einer Korrosionspustel, DN 125, 1979, 2 x 3 mm.