

WERKDOCUMENT

ONDERZOEK NAAR ENKELE ONTROESTINGS- EN  
ONTZILTINGSMETHODEN VAN IJZER

door

J. Kampen

1981- 6 Abw

januari

R

13959

10
13959

8711

MINISTERIE VAN VERKEER EN WATERSTAAT  
DIENST VOOR DE IJSELMEERPOLDERS  
SMEDINGHUIS - LELYSTAD

8711

INHOUD	Blz.
1. INLEIDING	5
2. HET METAAL IJZER	6
3. CORROSIE	7
3.1. Chemische inwerking	7
3.2. Oxydatie	7
4. ONTROESTEN	8
4.1. Inleiding	8
4.2. Mechanisch ontroesten	8
4.3. Thermisch ontroesten	8
4.4. Elektrolytisch ontroesten	8
4.4.1. Kathodisch schakelen	8
4.4.2. Anodisch schakelen	9
4.4.3. Stroomloos	10
4.5. Chemisch ontroesten	10
4.5.1. Ontroesten met zuren	10
4.5.2. Ontroesten met complexvormers	10
4.6. Inhibitors voor ontroestingsoplossingen met zuur milieu	12
5. ONTZILTING	13
5.1. Inleiding	13
5.2. Alkalisch wassen	13
5.3. Alkalische reductiemethode	14
5.4. Lithiumhydroxydemethode	14
5.5. Waterstofreductiemethode	15
5.6. Sublimatie chloriden	15
5.7. Verhitten tot roodgloeiend	15
5.8. Elektrolytische ontziltling	15
5.8.1. Mittelleiter	16
5.8.2. Kathodisch schakelen	16
6. STABILISATIE EN NABEHANDELING	18
7. UITGEVOERDE ONTROESTINGEN	19
7.1. Inleiding	19
7.2. Ontroesten en reinigen met loog	19
7.3. Ontroesten met thioglycolzuur en natriumthioglycolaat	19
7.4. Ontroesten met mono-ammoniumcitraat	20
7.5. Ontroesten met diammoniumcitraat	21
7.6. Ontroesten met triammoniumcitraat op pH 8 gebracht met ammonia	21
7.7. Ontroesten met trinatriumcitraat	22
7.8. Ontroesten met natriumgluconaat via kathodisch schakelen	22

VERVOLG INHOUD	Blz.
8. ONDERZOEK NAAR DE AANTASTING VAN IJZER DOOR VERSCHILLENDE ONTROESTINGSOPLOSSINGEN	24
8.1. Inleiding	24
8.2. Werkwijze	24
8.3. Berekening	24
8.4. Tabel met resultaten	25
8.5. Bespreking resultaten	26
8.6. Onderzoek van 2-mercaptobenzothiazol als inhibitor	26
9. ONTZILTING	27
9.1. Ontziltten via kathodisch schakelen	27
9.2. Controle op de aanwezigheid van chloride in een paar hamers	27
10. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	29
LITERATUURLIJST	30
BIJLAGEN	
(Bijlagenlijst)	

## 1. INLEIDING

De sectie Oudheidkundig Bodemonderzoek heeft een aantal scheepswrakken opgegraven. In deze wrakken bevond zich een behoorlijke hoeveelheid ijzeren voorwerpen. Deze voorwerpen zijn in het algemeen bedekt met een dikke roest- en kleilaag. De kleilaag is meestal erg hard geworden. In deze roest- en kleilaag bevinden zich zouten, die zijn opgenomen uit het zeewater en uit de grond. Ook in gaatjes en scheurtjes in het ijzeroppervlak kunnen zich zouten bevinden. Doordat de ijzeren voorwerpen lange tijd in het zoute zeewater hebben gelegen, hebben ze vooral chloride opgenomen. Dit chloride heeft met ijzerionen verbindingen gevormd, waarvan sommige erg hygroscopisch zijn. Doordat er water aangetrokken wordt, gaat het ijzer sneller roesten. Bovendien zet het ijzerchloride uit in vochtige omgeving, waardoor de roestlaag poreus en het ijzer beschadigd wordt. Het is daarom nodig het chloride te verwijderen. Omdat het meeste chloride zich in de roestlaag bevindt, wordt al veel chloride verwijderd met het ontroesten van het voorwerp. Het chloride dat zich in het ijzer bevindt, hoeft dan alleen nog maar te worden verwijderd.

Om nieuwe corrosie te voorkomen wordt ten slotte het voorwerp afgedekt met een voor zuurstof en water ondoordringbare laag.

De conservering van ijzer is dus grofweg in te delen in:

1. Ontroesten;
2. Ontziltten;
3. Afdekken.

Dit verslag gaat in hoofdzaak over punt 1, het ontroesten.

De opdracht was, een goede ontroestingsmethode te zoeken die niet te duur en te arbeidsintensief is, die veilig is om mee te werken en waarbij het ijzer zelf niet wordt aangetast. Vooral dit laatste punt blijkt een struikelblok te zijn.

## 2. HET METAAL IJZER (Lit. 1, 2, 3, 14)

IJzer wordt als ijzererts gedolven uit zogenaamde ijzerformaties. Dit is een gesteente dat uit kwarts en verschillende ijzermineralen bestaat. Door verhitting en reductie met cokes wordt ruw ijzer uit het erts gewonnen.

IJzer is opgebouwd uit atomen die op verschillende manieren geordend kunnen zijn in een kristalrooster:

Ferrietstructuur: atomen op de hoekpunten van een kubus en op de snijpunten van de diagonalen.

Austenietstructuur: atomen op de hoekpunten van een kubus met 1 centraal atoom.

Er zijn drie soorten ijzer, namelijk:

- $\alpha$ -ijzer, met een ferrietstructuur.

Dit komt voor bij temperaturen beneden  $768^{\circ}\text{C}$ .

- $\gamma$ -ijzer, met een austenietstructuur.

Dit komt voor bij temperaturen tussen  $906$  en  $1.401^{\circ}\text{C}$ .

- $\delta$ -ijzer met een ferrietstructuur.

Dit komt voor bij temperaturen boven  $1.401^{\circ}\text{C}$ .

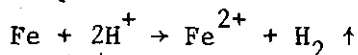
Het verschil tussen  $\alpha$  en  $\delta$ -ijzer is, dat  $\delta$  niet magnetiseerbaar is.

In het kristalrooster kunnen andere atomen worden opgenomen, bij voorbeeld het element koolstof. De hardheid en resistentie tegen chemische inwerkingen verandert hierdoor meestal aanmerkelijk. Het ijzer, dat wij kennen, bevat bijna altijd een hoeveelheid van een ander element. Het wordt hierdoor beter bruikbaar.

### 3. CORROSIE

#### 3.1. Chemische inwerking (Lit. 1, 2, 3, 8 en 14)

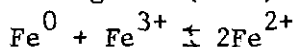
IJzer is niet bestand tegen zuren. In zuur milieu vindt de volgende reactie plaats:



Het ijzer lost op.

IJzer is wel bestand tegen basen.

IJzer wordt aangetast door metalen met een hogere potentiaal dan ijzer. Wanneer een ijzeren voorwerp gedurende langere tijd in contact staat met een voorwerp van metaal met hogere potentiaal, dan krijgt men zogenaamde contactcorrosie. Zo kan ijzer ook worden aangetast door zijn driewaardig ion ( $\text{Fe}^{3+}$ )



IJzer wordt ook aangetast door agressieve anionen, zoals chloride en sulfaat. Deze aantasting kan worden gereduceerd door de aanwezigheid van magnesium of calcium, of door het ijzer te legeren met chroom, nikkel of molybdeen.

Bij hogere temperaturen neemt het rooster elementen als zwavel (bij 200° C), waterstof en stikstof (bij 800° C) op.

#### 3.2. Oxydatie (Lit. 3, 8, 14)

Ongelegeerd ijzer oxydeert vrij gemakkelijk met zuurstof tot ijzer-oxyden. Hierbij is water een katalysator. Er worden verschillende oxyden gevormd. Meestal zijn dit verbindingen tussen ijzer, zuurstof en vaak waterstof. Het ijzer kan in de valenties II, III en VI voorkomen. In waterige oplossingen (dus ook op de zeebodem) zijn ijzer (II) en ijzer (VI) ionen instabiel en reageren tot ijzer (III).

Onder water gaat de oxydatie langzaam, omdat de concentratie aan zuurstof klein is. Het oxydatieproces wordt vertraagd door stoffen met een lagere potentiaal dan ijzer; bij voorbeeld zink, cadmium of aluminium. Ook wordt de oxydatie tegengegaan door ijzer te legeren met kleine hoeveelheden chroom en nikkel. Deze stoffen vormen een ondoordringbaar chroom- of nikkeloxydelagje op het ijzeroppervlak.

#### 4. ONTROESTEN (Lit. 1, 2, 12, 13, 141)

##### 4.1. Inleiding

Vaak zijn de ijzeren voorwerpen, die een lange tijd op de zeebodem hebben gelegen, bedekt met een dikke laag roest, klei en vuil. In deze laag bevinden zich veel zouten, vooral calciumcarbonaat en ijzerchloride. Om het meeste schadelijke ijzerchloride kwijt te raken en om het voorwerp in de oorspronkelijke vorm terug te krijgen, is het noodzakelijk deze lagen te verwijderen. In sommige gevallen heeft het voorwerp nauwelijks of geen metallische kern meer, dan zou het verwijderen van de roest fataal zijn. In zulke gevallen wordt de roest gestabiliseerd door het te reduceren tot magnetiet met alkalisch sulfiet (hoofdstuk 5, paragraaf 3) of door het in te smeren met epoxylijm, waardoor het voorwerp meer stevigheid krijgt. (Lit. 4).

Er zijn vier manieren om een voorwerp te ontroesten:

1. Mechanisch ontroesten;
2. Thermisch ontroesten;
3. Elektrolytisch ontroesten;
4. Chemisch ontroesten.

##### 4.2. Mechanisch ontroesten

Het mechanisch ontroesten kan gebeuren door het voorwerp in een straalcabine te stralen of met een staalborstel of hamer en beitel te bewerken. Vaak is deze methode bedoeld om de grootste stukken roest en klei kwijt te raken, voordat het voorwerp verder wordt ontroest.

##### 4.3. Thermisch ontroesten (Lit. 4, 6, 9)

Het thermisch ontroesten wordt veel toegepast bij voorwerpen met een nog goede ijzeren kern. Het voorwerp wordt in een oven langzaam verwarmd tot 600 à 800° C, gedurende twee uur op deze temperatuur gehouden en daarna weer langzaam afgekoeld. Door het verschil in uitzettingscoëfficiënt van roest en ijzer zal de roest los op het ijzer komen te zitten, zodat het gemakkelijk kan worden verwijderd.

Een groot voordeel van deze methode is, dat zouten, waaronder ook chlorides, bij 600° C beginnen te verdampen.

##### 4.4. Elektrolytisch ontroesten (Lit. 10)

Het elektrisch ontroesten duurt in het algemeen vrij lang.

Er zijn drie manieren om elektrolytisch te ontroesten:

1. Het voorwerp kathodisch schakelen;
2. Het voorwerp anodisch schakelen;
3. Zonder stroom (Kreftingsmethode).

##### 4.4.1. Kathodisch schakelen (Lit. 11, 13)

Kathodisch schakelen is de meest gebruikte manier bij het elektrolytisch ontroesten. Hierbij wordt het voorwerp verbonden met de negatieve pool van een stroombron. Het voorwerp dient dus als kathode. Hieraan ontstaat waterstofgas, dat de moeilijk oplosbare ijzer(III)oxyden naar beter oplosbare lagere oxyden reduceert.

Het elektrolysebad kan verschillende samenstellingen hebben. Ook het materiaal, waarvan de anodes zijn gemaakt, kan verschillen. Een volledige en snelle ontroestingsmethode is een combinatie van elektrolytisch en chemisch ontroesten. In een bad van natriumgluconaat (zie hoofdstuk 4, paragraaf 5.2.) wordt het te ontroesten voorwerp kathodisch geschakeld.

De moeilijk in natriumgluconaat oplosbare oxyden worden door de waterstof gereduceerd tot beter oplosbare ijzer(II)oxyden.

Kathode-reactie:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Volgreactie :  $\begin{cases} \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \\ \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \end{cases}$

Daarnaast worden ijzerionen gereduceerd tot ijzeratomen. Als anode wordt bij deze schakeling meestal een koolstof of platina elektrode gebruikt. Een anode van roestvrijstaal of ijzer gaat namelijk in oplossing.

Anode reactie :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, (\text{Fe}^{3+}) + 2(3)\text{e}^-$

De anode gaat in oplossing. Dit is het volg van de aanwezigheid van de gluconaat. In een zelfde loogoplossing zonder gluconaat ontstaat zuurstof aan de anode.

Reactie :  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Omdat waterstof het ijzeroppervlak mechanisch beschadigt, is het raadzaam van tijd tot tijd korte hevige stroomstoten te geven en niet gedurende een langere tijd constant stroom door te leiden.

In de literatuur komen nog een aantal variaties voor, waarvan we enkelen samenvatten in een tabel.

Tabel 1. Verschillende uitvoeringen van kathodisch ontroesten.

naam	anodemateriaal	elektrolyt
Finkener	platina	2% kaliumcyanide
Krefting	zinkstroken	5% natronloog
Setlik	zinkpoeder	5% natronloog
Rhousopoulos	zink	5-10% zoutzuur
Rosenberg	tinofaluminium	water
Fink en Eldridge	platina of ijzer	5% natronloog
Scheider	ijzer	15% natronloog
Mazanetz	zink	2-5% azijnzuur

Een voordeel van het kathodisch schakelen is dat er reeds chloride uit het ijzer verdwijnt (zie hoofdstuk 5, paragraaf 8.2). Een nadeel is dat waterstofgas het ijzer mechanisch kan beschadigen, vooral bij langdurige waterstofontwikkeling aan het voorwerp kan de beschadiging groot zijn.

#### 4.4.2. Anodisch schakelen

Bij het anodisch schakelen wordt het voorwerp met de positieve pool van de stroombron verbonden en dient dus als anode. Als elektrolyt wordt meestal een zuur genomen. Aan de anode komen ijzerionen vrij uit de roest, die met zuurrestionen oplosbare zouten vormen.

Ook kan men anodischgeschakeld ontroesten in neutraal milieu. Als elektrolyt wordt dan natriumsulfaat gebruikt. Aan de anode (het voorwerp) ontstaat zwavelzuur, dat de roest omzet in ijzersulfaat. Aan de kathode ontstaat loog. Het loog en ijzersulfaat reageren met elkaar, waarbij het onoplosbare ijzerhydroxyde neerslaat. Het bad heeft dus een bijna constante samenstelling.

Een nadeel van deze wijze van ontroesten is, dat het ijzer ook aangetaast wordt door zuurcorrosie.



#### 4.4.3. Stroomloos

Kreftingsmethode: Het ijzeren voorwerp wordt op enkele plaatsen blank gevijld en omwikkeld met dunne stroken zink of aluminiumfolie. Het folie moet wel contact maken met de blank gevijlde plaatsen. Het omwikkelde voorwerp wordt in 5%-ige natronloog gelegd. Het water ontleedt nu in waterstof en zuurstof. Het waterstof verwijdt de roest mechanisch en reduceert de roest tot ijzer. De zuurstof reageert met zink tot zinkoxyde, dat in loog oplost.

#### 4.5. Chemisch ontroesten

Bij het chemisch ontroesten worden de voorwerpen gedurende bepaalde tijd ondergedompeld in een bad met reagens. Dit reagens kan bestaan uit:

1. zuren
2. Complexvormers

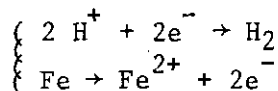
##### 4.5.1. Ontroesten met zuren (Lit. 15)

Zuren, die veel worden gebruikt voor de ontroesting zijn:

- a. Zwavelzuur
- b. Zoutzuur
- c. Fosforzuur

Zwavelzuur tast naast de oxydelaag ook het ijzer aan. Zoutzuur doet dat in mindere mate, maar heeft als nadeel dat er tijdens de ontroesting veel chloride in het voorwerp komt. Deze chlorides moeten na de ontroesting weer worden verwijderd.

Fosforzuur vormt met ijzerionen uit de roest in water onoplosbare ijzerfosfaten, die na de behandeling gemakkelijk kunnen worden verwijderd. Een groot nadeel van het ontroesten met zuren is, dat het ijzer zelf altijd wordt aangetast. De volgende reactie vindt altijd plaats in baden met een pH lager dan 8.



Om deze zuurcorrosie tegen te gaan wordt aan de baden een inhibitor toegevoegd (zie hoofdstuk 4, paragraaf 6).

##### 4.5.2. Ontroesten met complexvormers

Het ontroesten met complexvormers kan geschieden met de volgende soorten reagens:

- a. Natriumzout van ethyleendiaminetetra-azijnzuur
- b. Organische verbindingen met thiol groep
- c. Natriumgluconaat
- d. Citroenzuur en citraten.

##### a. Natriumzout van ethyleendiaminetetra-azijnzuur (EDTA) (Lit. 14)

EDTA vormt complexen met metaalionen en wordt in de titrimetrie veelvuldig gebruikt om metaalgehalten te bepalen.

Bij het ontroesten vormt EDTA oplosbare complexen met de ijzerionen uit de roestlaag. Deze laag wordt door het verdwijnen van ijzerionen bros en van tijd tot tijd moet het loszittende roest worden verwijderd. De pH-waarde van het bad moet drie keer daags worden gecontroleerd en zonodig weer op 5,5 worden gebracht met ammonia of azijnzuur. Dit is nodig omdat de pH bepalend is voor het metaalion dat gebonden wordt. De temperatuur van het bad moet + 80° C zijn.

Om het laatste roest te verwijderen wordt het voorwerp in een laag EDTA-poeder gelegd en ook geheel bedekt met het poeder. Een nadeel van deze methode is, dat de pH 5,5 moet zijn, dit betekent dat het ijzer nog wel enigszins wordt aangetast door zuurcorrosie.

b. Organische verbinding met thiolgroep (Lit. 16, 17)

Met organische verbindingen met een thiol(-SH)groep kan een voorwerp snel en volledig worden ontroest. De pH van het bad kan variëren tussen 6 en 9. Hierbij wordt de waterstof van de thiolgroep vervangen door ijzerionen uit de roest. Hierdoor worden oplosbare, violet gekleurde complexen gevormd.

De ontroesting kan het beste bij kamertemperatuur worden uitgevoerd, omdat thioverbindingen gemakkelijk door luchtzuurstof tot sulfiden en disulfiden worden geoxydeerd en deze oxydatie versneld wordt bij hogere temperaturen. Bovendien is het reagens bij kamertemperatuur voldoende werkzaam.

Als ontroestingsmiddel is thioglycolzuur geschikt. Door zijn zure eigenschappen lost deze stof goed op in water. Met ammonia of loog wordt de pH op 6 tot 9 gebracht. Ook kan de ontroesting worden uitgevoerd in alcohol.

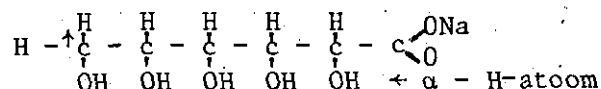
Een voordeel van deze manier van ontroesten is dat bij pH 8 kan worden gewerkt. Bij deze pH wordt het ijzer zelf niet meer aangetast.

Een groot nadeel is, dat thioverbindingen stinken en schadelijk voor het milieu zijn.

c. Natriumgluconaat (Lit. 11)

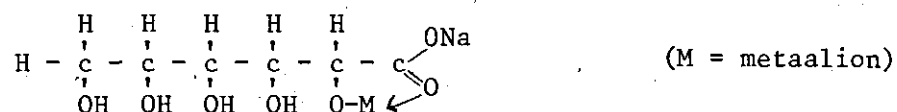
Natriumgluconaat is het natriumzout van gluconzuur.

Structuurformule:



Natriumgluconaat heeft een  $\alpha$  - H-atoom (zie structuurformule). Dit H-atoom wordt geactiveerd door de naburige carboxylgroep. In extreem alkalisch milieu kan het H-atoom worden vervangen door een metaalion. Het metaalion wordt dan bovendien nog via een complexbinding aan het O-atoom van de carboxylgroep gekoppeld.

Structuurformule complex:

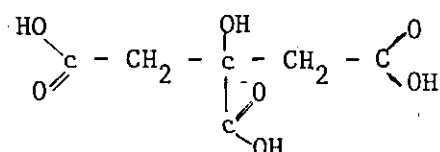


Om de ontroesting te versnellen en volledig te maken kan het voorwerp in een bad van gluconaat kathodisch geschakeld worden. Bij het voorwerp ontstaat dan waterstof dat mechanisch inwerkt op de roestlaag en ijzer(III) naar ijzer(II) reduceert, waardoor de roest beter oplost in de gluconaatoplossing (hoofdstuk 4, paragraaf 4.1.).

d. Citroenzuur en citraten (Lit. 18)

Citroenzuur dankt zijn ontroestende werking net zoals natriumgluconaat aan het  $\alpha$  - H-atoom.

Structuurformule:



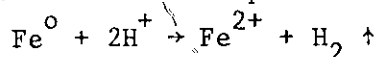
Een oplossing van citroenzuur heeft een te lage pH om als ontroestingsoplossing te dienen, omdat door zuurcorrosie metallisch ijzer wordt aangetast. Daarom worden meestal zouten van citroenzuur gebruikt, welke een hogere pH hebben. Meestal zijn dit ammoniumzouten, maar ook andere, bij voorbeeld natriumzouten zijn geschikt.

Een 4% mono-ammoniumcitraatoplossing heeft een pH van 3,5, een oplossing van 4% diammoniumcitraat een pH van 5,6. Deze oplossingen zijn ook zuur. Daarom wordt het metaal beschermd met een zogenaamde inhibitor, bij voorbeeld 2-mercaptobenzothiazol (zie hoofdstuk 4, paragraaf 6). Het toevoegen van een inhibitor kan worden vermeden door trinatriumcitraat te gebruiken. Een 4% trinatriumcitraatoplossing heeft een pH van 8.

De optimale temperatuur van ontroesten met citraatoplossingen is 80 à 90°C.

#### 4.6. Inhibitors voor ontroestingsoplossingen met een zuur milieu (Lit. 7, 19, 31)

Veel ontroestingsoplossingen hebben een pH-waarde lager dan 8. In dergelijk milieu wordt het ijzer altijd aangetast door zuurcorrosie. De volgende reactie vindt plaats:



Om deze aantasting tegen te gaan wordt aan dergelijke baden een inhibitor toegevoegd. Deze inhibitor trekt door middel van Van der Waals-Londonkrachten het vrije elektronenpaar van een ijzeratoom aan de oppervlakte van het metaal, naar zich toe, waardoor een binding tot stand komt. Dit is mogelijk doordat in metaal de elektronen van de buitenste schil vrij kunnen bewegen. Omdat dit in de roest niet het geval is, wordt alleen een beschermend laagje van 1 molecuul dik op het metaal gevormd, waardoor de roest onbeschermd blijft.

Goede inhibitors zijn organische stoffen met een lange koolstofketen zoals meel, gelatine, lijm, aardolieprodukten, dierlijke lijmen, gesulfateerde kool-teer-produkten, asfalt en arabisch gom. Ook worden synthetische produkten gebruikt. Deze inhibitors zijn in tegenstelling tot de natuurlijke produkten, specifiek voor één bepaald soort ontroestingsoplossing. Synthetische inhibitors zijn: stikstofverbindingen met zijn derivaten en zwavelbevattende verbindingen. Van de stikstofverbindingen zijn alifatische amines beter dan aromatische amines, omdat de aanwezigheid van een aromatische of heterocyclische ring de bescherming verhindert. Zwavelbevattende verbindingen zijn in het algemeen beter dan stikstofverbindingen.

## 5. ONTZILTING (Lit. 1, 20, 21)

### 5.1. Inleiding

IJzeren voorwerpen die een lange tijd op de zeebodem hebben gelegen, hebben veel  $\text{Cl}^-$ -ionen opgenomen. Deze  $\text{Cl}^-$ -ionen bevinden zich voor het overgrote deel in de corrosielaag, maar ook voor een deel in scheurtjes en gaatjes van het metaal zelf. Omdat het  $\text{Cl}^-$ -ion een vrij groot ion is (groter dan de beschikbare ruimte tussen de ijzeratomen) kan dit nooit in het kristalrooster van ijzer worden opgenomen.

$\text{Cl}^-$ -ionen reageren met ijzer of ijzerionen tot o.a. ijzer (III) chloride. Dit is erg hygroscopisch en trekt zoveel water aan dat een vochtige omgeving wordt gecreëerd die katalyserend werkt op de ijzercorrosie. Bovendien zet ijzer (III) chloride uit bij het opnemen van vocht, waardoor mechanische beschadigingen optreden. Als een ijzeren voorwerp dat nog chloride bevat in een museum wordt bewaard, zal dit voorwerp met de tijd compleet uit elkaar vallen, ook al is het voorwerp afgedekt met een beschermende laag. Het is dus nodig om de chloride uit het voorwerp te verwijderen.

Door de roestlaag te verwijderen, verdwijnen de meeste chlorides, maar waarschijnlijk blijft dan nog veel chloride achter in scheurtjes en gaatjes in het metaal. Er zijn verschillende methodes ontwikkeld om dit te verwijderen.

Het resultaat van een bepaalde werkwijze kan worden gecontroleerd door de ontzilde voorwerpen in een vochtige omgeving te plaatsen. Aan de roest is dan te zien of er nog chloride in het voorwerp aanwezig is. Bovendien kan er controle worden uitgeoefend door een beetje roest aan een 3% oplossing van salicylzuur in isopropylalcohol toe te voegen. De oplossing wordt rood gekleurd bij aanwezigheid van  $\text{FeCl}_3$ .

De volgende methoden worden in de literatuur beschreven om ijzer te ontzilt.

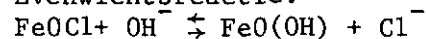
1. Alkalisch wassen.
2. Alkalische reductiemethode.
3. Lithiumhydroxide methode.
4. Waterstof-reductiemethode.
5. Sublimatie chloriden.
6. Verhitten tot roodgloeiend.
7. Elektrolytisch ontziltten middelleiter.
8. Elektrolytisch ontziltten via kathodisch schakelen.

### 5.2. Alkalisch wassen (Lit. 12)

Veel chloride komt voor als  $\text{FeOCl}$ . Het chloride dat in deze vorm gebonden is, is niet hygroscopisch en dus niet schadelijk voor het ijzer. Maar  $\text{FeOCl}$  wordt langzaam omgezet in het schadelijke  $\text{FeCl}_3$ . Daarom is het nodig om deze chloride te verwijderen.

Bij het alkalisch wassen wordt het  $\text{Cl}^-$ -ion vervangen door een  $\text{OH}^-$ -ion. Hiertoe wordt het voorwerp in een 0,5 molair oplossing van  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  of 0,1 molair oplossing van  $\text{NaOH}$  gelegd.

Evenwichtsreactie:



Om het evenwicht zoveel mogelijk naar rechts te doen verlopen moet

- a. de pH laag zijn;
- b. het chloridegehalte laag zijn;
- c. de temperatuur hoog zijn.

De pH en de temperatuur kunnen niet te hoog zijn bij voorwerpen die

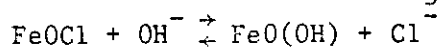
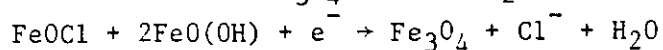
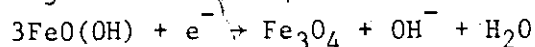
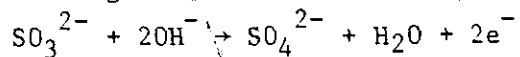
geheel gecorrodeerd zijn of waarbij de corrosielaag intact moet blijven. Bij hoge pH en hoge temperatuur krijgt men afbrokkeling en afbraak van de corrosieprodukten. Daarbij wordt een rood neerslag van hematiet ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) gevormd. Om dit te voorkomen wordt de alkalische reductiemethode gebruikt.

Om het  $\text{Cl}^-$ -gehalte laag te houden moet het bad vrij frequent worden verversd.

### 5.3. Alkalische reductiemethode (Lit. 5)

Het principe van de alkalische reductiemethode is gelijk aan het alkalisch wassen. Ook hier wordt  $\text{FeOCl}$  omgezet in  $\text{FeO(OH)}$ . Het voordeel van deze methode boven het alkalisch wassen is, dat er geen corrosieprodukten worden afgebroken. De roest wordt daarentegen gedeeltelijk gestabiliseerd tot magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) door een reductor die aan het bad is toegevoegd. Een geschikte en erg goedkope reductor is natriumsulfiet ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

De volgende reacties vinden plaats:



Magnetiet is erg stabiel en heeft een dichtheid die groter is dan  $\text{FeO(OH)}$  zodat de poreusiteit van roestlaag toeneemt, waardoor chloride gemakkelijker wordt uitgewisseld.

Het  $\text{Cl}^-$ -gehalte van de badvloeistof moet regelmatig worden gemeten, zodat men weet wanneer het bad verversd moet worden en wanneer de ontziltiging beëindigd kan worden.

Meestal wordt gewerkt in een bad met samenstelling:

0,5 molair  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

0,5 molair  $\text{NaOH}$   
temperatuur  $60-80^\circ \text{C}$ .

Na de behandeling kan de overmaat  $\text{SO}_3^{2-}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  uit/van het voorwerp worden gewassen of neergeslagen worden met barium hydroxide ( $\text{Ba(OH)}_2$ ). Tijdens de behandeling mag de badvloeistof niet in open contact staan met lucht, omdat sulfiet met luchtzuurstof reageert waardoor de badvloeistof snel uitgewerkt zou raken.

Deze methode wordt net als het alkalisch wassen gebruikt voor bijna geheel of geheel gecorrodeerde voorwerpen.

### 5.4. Lithiumhydroxidemethode (Lit. 6)

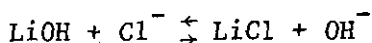
Deze methode is gebaseerd op het feit dat lithiumchloride beter oplost in alcohol dan lithiumhydroxide.

Tabel 2: oplosbaarheid van  $\text{LiOH}$  en  $\text{LiCl}$  in alcoholen gr./l

	methanol	ethanol	isopropanol
$\text{LiOH}$	4,8	1,8	sporen
$\text{LiCl}$	400	40	20

De chloride-ionen uit het voorwerp worden uitgewisseld tegen hydroxide-ionen.

Evenwichtsreactie:



De LiCl lost op in de alcohol. Daardoor wordt het evenwicht naar rechts verschoven.

Omdat alcohol een veel lagere oppervlaktetension heeft dan water moet het voorwerp voor de ontziltiging ontwaterd zijn, omdat anders de alcohol door het water uit de poriën geweerd wordt. De ontziltiging duurt vrij lang, enige weken tot vele maanden. De methode wordt gebruikt bij weinig gecorrodeerde voorwerpen met breekbare lagen.

Nadelen van deze methode zijn de brandbaarheid van de alcohol en het gevaar voor de gezondheid, omdat lithiumhydroxide erg giftig is.

#### 5.5. Waterstofreductiemethode (Lit. 26)

Het gecorrodeerde ijzer wordt tot 400° C verhit in waterstofatmosfeer. Waterstof is een sterke reductor en reduceert bij 400° C de corrosielagen tot magnetiet en ijzer. De Cl<sup>-</sup>-ionen worden omgezet in zoutzuur. Zoutzuur is vluchtig en verdampt.

Het ijzer dat op het voorwerp ontstaat is een fijn verdeeld poeder (pyrofoorijzer). Dit ijzerpoeder reageert onder vuurverschijnselen met luchtzuurstof. Daarom wordt het voorwerp nadat het uit de oven komt direct in een loogbad geplaatst.

Een groot nadeel van deze methode is, dat waterstof vermengd met zuurstof, een zeer explosief mengsel vormt (knalgas). Om explosie te voorkomen wordt voor de ontziltiging de aanwezige lucht in de oven vervangen door stikstof. Het "afgewerkte" waterstofgas wordt verbrand. Bovendien zijn waterstofgasovens erg duur.

De methode werkt erg goed en wordt vooral voor gietijzer gebruikt.

#### 5.6. Sublimatie chloriden (Lit. 23)

De sublimatie van chloriden methode lijkt veel op de waterstofreductiemethode, maar is veiliger omdat er geen waterstofgas nodig is. Het te ontzilt voorwerp wordt in een ammonia-oplossing gelegd. Het chloride wordt omgezet in ammoniumchloride (NH<sub>4</sub>Cl). Daarna wordt het voorwerp verhit tot 100-150° C onder hoog vacuüm. Hierbij sublimeert de gevormde ammoniumchloride.

Een nadeel van deze methode is dat er een dure vacuümstoof nodig is.

#### 5.7. Verhitten tot roodgloeiend (Lit. 6, 22, 23)

Het voorwerp wordt zonder een voorbehandeling verhit tot 600 à 800° C. De aanwezige chloriden verdampen bij deze temperatuur als HCl, FeCl<sub>3</sub> of FeCl<sub>2</sub>.

De verhitting moet langzaam gebeuren. Gedurende een bepaalde tijd (afhankelijk van de temperatuur 1-8 uur) wordt de oven op de werktemperatuur gehouden en daarna langzaam afgekoeld. Zou het voorwerp te snel afkoelen, dan zouden scheurtjes in het oppervlak komen. Een nadeel van deze methode is dat de ijzerstructuur verandert en dat er decarbonisatie optreedt, zodat het ijzer zijn hardheid verliest. Daarom is deze methode eigenlijk alleen maar geschikt voor totaal gecorrodeerde voorwerpen.

#### 5.8. Elektrolytische ontziltiging

Er zijn twee manieren van elektrolytisch ontziltigen, te weten:

- a. Mittelleiter methode;
- b. Kathodisch schakelen.

### 5.8.1. Mittelleiter methode (Lit. 24)

Bij het ontziltten volgens de mittelleiter-methode ligt het voorwerp tussen een anode en kathode in een bad gevuld met een bepaalde vloeistof. Doordat er een potentiaalverschil tussen anode en kathode aangelegd wordt, ontstaat een potentiaalveld in de oplossing. De positieve ionen migreren naar de kathode en de negatieve ionen, waaronder  $\text{Cl}^-$  ionen, migreren naar de anode. Oxychloriden (b.v.  $\text{FeOCl}$ ) lossen in water niet op, derhalve kunnen de  $\text{Cl}^-$ -ionen van  $\text{FeOCl}$  ook niet naar de anode migreren. Alleen de oplosbare chloriden kunnen worden verwijderd. Inmiddels is deze methode achterhaald door E.G. Höhn. Hij heeft bewezen dat de ontziltting volgens de mittelleiter-methode even vlug gaat als wanneer geen potentiaal veld wordt aangelegd (Lit. 30).

In de literatuur komen verschillende manieren van ontziltten volgens mittelleiter-methode voor, waarvan we enkele samenvatten in onderstaande tabel.

Tabel 3. Verschillende uitvoeringen van ontziltten volgens mittelleiter-methode

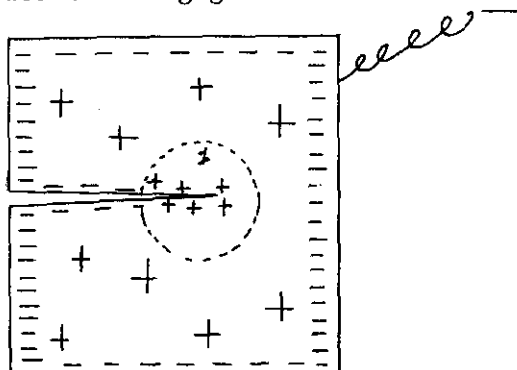
	elektrolyt	kathode	anode	V	I	t °C
Eichhorn	water	staal	staal	18	1,5-2A	40
Kentämaa	water	zink	staal	2-4		
Wihr	water	staal	staal	10		40-50

### 5.8.2. Kathodisch schakelen (Lit. 14, 22, 23, 25, 27, 32)

Bij het kathodisch schakelen worden ferri-verbindingen zoals  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{FeOCl}$  tot magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) gereduceerd. Bij de reductie van  $\text{FeOCl}$  tot  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  komt chloride vrij.

Het voorwerp is verbonden met de negatieve pool van een stroombron en dient dus als kathode. De anode bestaat uit meestal twee roestvrijstalen platen die dichtbij het voorwerp in de vloeistof staan. De elektrolyt kan verschillend van samenstelling zijn. Tussen de anode en kathode wordt een potentiaalverschil ingesteld. Dit potentiaalverschil mag niet te groot zijn, omdat dan waterstofontwikkeling plaatsvindt. Dit kan het ijzeroppervlak mechanisch beschadigen en doordat het voorwerp waterstofgas adsorbeert wordt het potentiaal verschil verlaagd, met als gevolg dat de ontziltting wordt vertraagd.

Volgens T. Stambolov worden alleen de chloriden aan het oppervlak verwijderd. De toestand tijdens de ontziltting kan als volgt schematisch worden weergegeven.



Bij 1, diep in de scheur, wordt de chloride aangetrokken.

Het is moeilijk te zeggen of deze weergave geheel juist is. Het zal in de praktijk moeten worden bekeken wat het resultaat van deze wijze van ontroesten is. Misschien blijft er een onschadelijke hoeveelheid  $\text{Cl}^-$  achter diep in de poriën.

In de literatuur komen verschillende manieren van ontziltten via kathodisch schakelen voor, waarvan we enkelen samenvatten in onderstaande tabel.

Tabel 4. Verschillende uitvoeringen van ontziltten via het kathodisch schakelen

	elektrolyt	anode	V	I	t °C
Pearson	2% NaOH, 5% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Na $\text{HCO}_3$	staal	10-50	10A/dm <sup>2</sup>	
Pearson	2% NaOH	staal	4		
Wihr	water	staal	10		40-50



## 6. STABILISATIE EN NABEHANDELING

Om de snel weer optredende vliegroeestvorming te voorkomen moet het voorwerp worden afgedekt. Dit kan door de nog aanwezige roest of nieuw gevormde vliegroeest te stabiliseren tot een stabiel ijzercomplex. Dit kan gebeuren met tannine of fosfaten. Om volledige afsluiting te krijgen is het nodig om bovendien nog een water en luchtafstotende laag aan te brengen. Deze kan bestaan uit een hars- of waslaag van bij voorbeeld polyurethaan, polyvinylacetaat, polystyreen, polymethacrylaat, bijewas, paraffinewas, microcrystalline was met verschillende smeltpunten of een vapour phase inhibitor.

## 7. UITGEVOERDE ONTROESTINGEN

### 7.1. Inleiding

Voor de experimenten waren beschikbaar 28 disselhamers, halffabrikaten uit het schip de E 81. Hiervan hadden er 23 reeds een behandeling ondergaan. De ontroestingen waren er vooral op gericht een beeld te krijgen hoe een bepaald middel werkt en wat het resultaat is van een behandeling.

### 7.2. Ontroesten en reinigen met loog

Doel: Op de ijzeren voorwerpem uit scheepswrakken bevinden zich vaak grote stukken klei en roest. Om vervuiling van ontroestingsbaden te voorkomen is het nuttig deze grote stukken roest en klei voor de definitieve ontroesting te verwijderen.

Monster: Hamer no. 27. Deze hamer was nog onbehandeld.

Hamer no. 21. Deze hamer was reeds behandeld met thioglycolzuur, maar er zaten nog grote stukken roest en klei aan.

Werkwijze: In een plastic bak werden 3 liter 33%ige loog en 7 liter demiwater gemend, zodat 10 liter + 10%ige loog ontstond. Hier werden de beide hamers ingelegd en zo nu en dan werd de loszittende roest en klei afgestoken. De temperatuur van het bad was 50° C.

Na drie dagen werd de temperatuur opgevoerd tot 60° C en werd een roermotor boven het bad geplaatst, zodat de vloeistof geroerd kon worden. Na 2 weken werd de verwarming uitgeschakeld en werd niet meer geroerd. De hamers bleven in het bad liggen tot ze verder werden behandeld.

Resultaat: Met enige moeite konden de grootste stukken roest en klei van het voorwerp worden afgestoken. De indringing van de loog in de roest- en kleilagen is erg klein. Waarschijnlijk is het nuttig om een stof toe te voegen die de oppervlaktetension van water verlaagd, zodat de roest en klei beter worden bevochtigd. Hiervoor wordt meestal sorbitol genomen.

### 7.3. Ontroesten met thioglycolzuur en natriumthioglycolaat

Doel: Testen hoe thioglycolzuur en zijn natriumzout als ontroestingsmiddel werkt, wat de tijdsduur van de ontroesting is en wat het resultaat is.

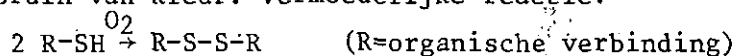
Omdat aan thioglycolzuur een grote hoeveelheid ammonia moet worden toegevoegd om de pH op ca. 8 te brengen, werd geprobeerd met natriumthioglycolaat te ontroesten.

Monster: Hamer no. 28, die nog geen behandeling had ondergaan, werd eerst gedeeltelijk ontroest met natriumthioglycolaat en definitief met ammoniakale thioglycolzuur.

Werkwijze: Er werd 2,5 l 20%ige natriumthioglycolaatoplossing gemaakt, door 500 g stof op te lossen in 2,5 liter water. Deze oplossing werd in een smalle cylinder gedaan. Hierin werd de hamer geplaatst. De temperatuur was 20° C. Zo nu en dan werd de hamer uit de oplossing genomen om de loszittende roest af te borstelen. Om de reactiesnelheid op te voeren werd de oplossing en hamer in een platte bak gedaan om te kunnen verwarmen en roeren. Om schuimvorming tegen te gaan werd een ontschuimer toegevoegd. Hiervoor werd Entschäumer K 67 genomen; dit is

een emulsie op silikonenbasis die schuimvorming tegengaat. De temperatuur werd opgevoerd tot 50° C. De oplossing werd bruin en er verdween geen roest meer. Daarom werd er 2,5 liter 20%ige thioglycolzuur gemaakt. Deze oplossing werd, alvorens hij aangevuld werd met demiwater, op pH 7,8 gebracht met circa 0,5 l. ammonia. De hamer en vloeistof werden weer in de smalle cylinder gedaan. De temperatuur was 20° C. Na 20 uur was de hamer roestvrij en werd afgespoeld, afgeborsteld, ontwaterd met aceton en gedroogd bij 105° C.

Resultaat: De hamer was schoon en roestvrij. Het oppervlak was lichtgrijs gekleurd. De natriumthioglycolaatoplossing werd bruin gekleurd toen deze in de platte bak verwarmd werd. Ook gemorste thioglycolaat werd bruin van kleur. Thioverbindingen kunnen door luchtzuurstof worden geoxydeerd tot disulfiden. Om te controleren of dit de oorzaak was van de bruine kleur werd door een maatcylinder met 20%ige natriumglycolaat gedurende 16 uur lucht geleid. Inderdaad was de oplossing na 16 uur bruin van kleur. Vermoedelijke reactie:



Deze reactie wordt waarschijnlijk versneld bij verhoogde temperatuur. Daarom werd de oplossing van natriumthioglycolaat ook bruin van kleur toen deze in een platte bak werd verwarmd. Het is waarschijnlijk dus beter om het bad enigszins af te schermen van lucht en bij kamertemperatuur te werken.

Er is weinig verschil tussen het ontroesten met natriumglycolaat (pH 10) en ammoniakale thioglycolzuur (pH 8). Thioglycolaat is een goed ontroestingsmiddel, maar er is veel reagens nodig om één voorwerp te ontroesten. Bovendien stinken thioverbindingen erg en zijn schadelijk voor de gezondheid en het milieu. Het ontroestingsbad wordt meteen donkerpaars gekleurd, zodat het voorwerp tijdens de ontroesting niet zichtbaar is.

#### 7.4. Ontroesten met mono-ammoniumcitraat

Doel: Testen hoe mono-ammoniumcitraat werkt, wat de tijdsduur van de ontroesting is en wat het resultaat van de behandeling is.

Monster: Hamer no. 22, die door A. Mulder reeds gedeeltelijk was ontroest met ammoniakale thioglycolzuur. Waarschijnlijk was het bad uitgewerkt voordat alle roest was verdwenen, omdat er nog roest op de hamer aanwezig was.

Werkwijze: In een geïsoleerde roestvrijstalen bak werd 269,7 gr citroenzuur en 290,3 gr diammoniumcitraat opgelost in 13,5 liter water. In het bad werd een verwarmingselement met rondpomp geplaatst. De temperatuur werd opgevoerd tot 70° C. Aan de warme oplossing werd 14 gram 2-mercaptobenzothiazol opgelost in 0,5 liter ethanol toegevoegd. Daarna werd de hamer in de oplossing gelegd. Het bad werd afgedekt met aluminiumfolie om verdamping tegen te gaan. Gedurende één nacht (circa 18 uur) is het bad zo blijven staan. De oplossing was groen en troebel geworden en stonk enigszins. De hamer werd uit de oplossing gehaald en afgeborsteld en afgespoeld met leidingwater. Vervolgens ontwaterd met aceton en gedroogd bij 105° C.

Resultaat: Het meeste roest was verdwenen. Er was veel blank ijzer te zien. Maar in en rond de hals bevonden zich nog stukken roest en waarschijnlijk klei. Het ijzeroppervlak leek aangetast en in de hals van de

hamer waren enkele gaten gekomen.

#### 7.5. Ontroesten met diammoniumcitraat

Doel: Testen hoe diammoniumcitraat werkt, wat de tijdsduur van de ontroesting is en wat het resultaat van de behandeling is.

Monster: Hamer no. 27 werd op deze wijze ontroest. Deze hamer had een voorbehandeling ondergaan met loog (hoofdstuk 7, paragraaf 2).

Werkwijze: In een geïsoleerde roestvrijstalen bak werd 14 liter circa 4%ige diammoniumcitraat gemaakt door 560 gram diammoniumcitraat op te lossen in 13,5 liter water. In het bad werd een verwarmingselement met rondpomp geplaatst en de temperatuur werd opgevoerd tot 70° C. Aan deze warme oplossing werd 14 gram 2-mercaptobenzothiazol, opgelost in 0,5 liter ethanol, toegevoegd. Daarna werd de hamer in het bad gelegd. Het bad werd afgedekt met aluminiumfolie en het geheel is gedurende één nacht (15 uur) zo blijven staan. Daarna is de hamer uit het bad gehaald, afgeborsteld en afgespoeld. Omdat er nog roest op de hamer aanwezig was, is deze teruggelegd in het bad. Er werd 2 liter demiwater aan de badvloeistof toegevoegd om het niveau weer op het oorspronkelijk peil terug te brengen. Na 4 uur is de hamer definitief uit het bad gehaald, afgeborsteld en afgespoeld en vervolgens ontwaterd met aceton en gedroogd bij 105° C.

Resultaat: De meeste roest was verdwenen, maar niet alles. Op de plaatsen waar de roest verdwenen was, kwam blank ijzer te voorschijn. Het ijzeroppervlak bleek niet erg aangetast te zijn.

Dat niet alle roest verdwenen was, is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat de oplossing uitgewerkt was, voordat alle roest was opgelost.

#### 7.6. Ontroesten met triammoniumcitraat, op pH 8 gebracht met ammonia

Doel: Testen of citraat ook bij pH 8 nog ontroest, wat de tijdsduur is en wat het resultaat is.

Monster: Hamer no. 25. Deze hamer was nog onbehandeld.

Werkwijze: In een geïsoleerde roestvrijstalen bak werd 560 gram citroenzuur opgelost in 14 liter water. Hieraan werd zo veel ammonia toegevoegd dat de pH circa 8 was. Dit werd gecontroleerd met een pH-meter. Er was ongeveer één liter 25%ige ammonia nodig om deze pH-waarde te bereiken. Er werd een verwarmingselement met rondpomp in het bad gezet. De temperatuur werd opgevoerd tot 70° C, waarna de hamer in de oplossing werd gelegd. Na twee uur werd de hamer weer uit de oplossing gehaald en afgeborsteld en afgespoeld. Het bleek dat reeds veel roest was verdwenen. Maar bovendien bleek dat de pH was gezakt tot 6,5. Waarschijnlijk was er ammoniak verdampt. De pH werd weer op 8 gebracht met ammonia (+ 0,5 liter 25%ige oplossing). De hamer werd teruggelegd in het bad en het geheel werd afgedekt met aluminiumfolie, waarna het zo gedurende één nacht (circa 15 uur) is blijven staan. De volgende morgen bleek dat er ongeveer 10 liter badvloeistof was verdampt, zodat de hamer gedeeltelijk boven de vloeistof was komen te liggen en het verwarmingselement doorgebrand was. De hamer is uit het bad genomen, afgeborsteld en afgespoeld, ontwaterd met aceton en gedroogd bij 105° C.

Resultaat: Het bleek dat de hamer zeer hevig was aangetast. De meeste roest was wel verdwenen.

Een oplossing van 4% triammoniumcitraat heeft een pH van  $\pm 7$ . Dus werd hier een overmaat ammonia toegevoegd, die bij  $70^{\circ}\text{C}$  bleek te verdampen, deze ammoniak blijkt veel water mee te verdampen, waardoor er maar liefst 10 liter badvloeistof verdween. Wat er tijdens dit proces precies is gebeurd, is niet duidelijk; maar het ijzer is erg aangetast.

#### 7.7. Ontroesten met trinatriumcitraat

Doel: Testen of trinatriumcitraat geschikt is als ontroestingsmiddel. Een 4%ige oplossing van trinatriumcitraat heeft een pH van circa 8. Daarom hoeft er geen inhibitor toegevoegd te worden. Bovendien kan de pH tijdens de ontroesting niet dalen als gevolg van verdamping van ammonia.

Monster: Een roestig plaatje van  $3 \times 3$  cm. Het plaatje was bedekt met een laagje vliegroest.

Werkwijze: In een bekerglas van 500 ml werd 16 gram trinatriumcitraat opgelost in 400 ml water. Met behulp van een verwarmingsplaatje-magneet-roerder werd de oplossing verwarmd en geroerd. De temperatuur werd opgevoerd tot  $70^{\circ}\text{C}$ . Toen deze temperatuur was bereikt werd het plaatje aan een statiefklem in de oplossing gehangen. De oplossing bleef helder, maar werd bruin van kleur. Na  $\pm 15$  minuten werd het plaatje uit de oplossing gehaald en met leidingwater afgespoeld.

Resultaat: Het vliegroest op het plaatje was verdwenen. Of een trinatriumcitraatoplossing in staat is een zwaar verroeste hamer te ontroesten is niet bekend.

#### 7.8. Ontroesten met natriumgluconaat via kathodisch schakelen

Doel: Testen hoe deze methode werkt, wat de tijdsduur van de ontroesting is en wat het resultaat is.

Monster: Hamer no. 20 werd op deze manier ontroest. Deze hamer is door A. Mulder reeds met ammoniakale thioglycolzuur behandeld en heeft ca. 5 maanden in een vochtige ruimte gehangen om te testen hoe de hamer ging roesten. Er was een laag lichtbruine roest opgekomen. Hier en daar waren donkerbruine stukken roest aanwezig.

Werkwijze: Een smalle cylinder werd voor een deel gevuld met 2,5 liter ontroestingsoplossing met samenstelling:

250 gr/l	vast natronloog
100 gr/l	natriumgluconaat
10 gr/l	sorbitol.

In deze cylinder werd de hamer gezet met aan weerskanten een roestvrij-stalen anode. De hamer was geheel ondergedompeld in de oplossing. De oplossing werd verwarmd tot  $60^{\circ}\text{C}$  met een verwarmingsspiraal, waar warm water werd doorgepompt. De oplossing was echter ook al warm door het oplossen van de hoeveelheid loog.

De hamer werd met behulp van twee krokodilleklemmetjes verbonden met de negatieve pool van een gelijkstroombron. Gedurende 30 minuten werd om de 5 minuten 10 à 20 seconden zes ampère doorgeleid. De waterstof die hierdoor aan de hamer ontstond verwijderde de roest mechanisch en reduceerde in natriumgluconaat moeilijk oplosbare ijzer(III)oxydes tot beter oplosbare ijzer(II)oxydes. Aan de anode was geen gasontwikkeling. De oplossing werd zwart van kleur en de hamer was weldra niet meer te zien. Na 30 minuten werd de hamer uit de oplossing gehaald en onder de

kraan met veel water afgespoeld en afgeborsteld. Omdat er nog een paar roestplekjes op de hamer aanwezig waren, werd hij nogmaals in het bad teruggezet. Steeds werden korte stroomstoten gegeven van 6 ampère. Na vijf minuten werd de hamer nogmaals uit de oplossing genomen. Nu bleek dat alle roest was verwijderd. De hamer werd met leidingwater goed afgespoeld, ontwaterd met aceton en gedroogd bij 105° C.

Resultaat: De hamer was geheel roestvrij. Het blanke metaal had een vrij donkere dof grijze kleur.

De methode werkt zeer snel en effectief, maar er is wel kans op oppervlaktebeschadiging, omdat dit middel erg krachtig is.

Er is wel veel reagens nodig om één voorwerp te ontroesten, met name een enorme hoeveelheid loog. Bovendien levert deze grote hoeveelheid loog gevaar op voor de gezondheid, omdat loog organische weefsels aantast.

## 8. ONDERZOEK NAAR DE AANTASTING VAN IJZER DOOR VERSCHILLENDE ONTROESTINGSOPLOSSINGEN

### 8.1. Inleiding

Het chemisch ontroesten kan gescheiden door twee groepen chemikaliën, te weten: a. zuren

b. complexvormers

IJzer wordt in een waterig milieu met pH lager dan 8 aangetast. Dit milieu is in een ontroestingsoplossing van zuren altijd aanwezig, maar soms ook in ontroestingsoplossingen van complexvormers (bij voorbeeld ammoniumzouten van citroenzuur). Om zuurcorrosie tegen te gaan, wordt aan deze baden een inhibitor toegevoegd (zie hoofdstuk 4, paragraaf 6). Complexvormers, mits toegepast in alkalisch milieu, tasten het ijzer niet aan.

Om te onderzoeken of het ijzer zelf inderdaad in dit soort baden niet wordt aangetast, werden ijzeren plaatjes gedurende 16 uur in verschillende ontroestingsoplossingen, bij verschillende temperaturen, gezet. Sommige van deze oplossingen waren reeds gebruikt voor het ontroesten van een voorwerp.

### 8.2. Werkwijze

De Technische Dienst heeft 12 ijzeren plaatjes van circa 6 x 8 x 0,1 cm vervaardigd. Deze plaatjes zijn in een warme natriumgluconaatoplossing ontvet en schoongemaakt, vervolgens met een staalsponsje blank geschuurd, ontwaterd met aceton en gedroogd bij 70° C. Daarna werden ze gemeten met een schuifmaat en gewogen op een bovenweger.

In bekerglazen van 500 ml werd steeds 350 ml van de verschillende ontroestingsoplossingen gedaan. Deze bekerglazen werden afgedekt met aluminiumfolie om verdamping tegen te gaan. De oplossingen die warm werden toegepast, werden van te voren reeds verwarmd op een waterbad tot 75° C. Daarna werden de plaatjes in de oplossingen gezet gedurende 16 uur.

Na deze 16 uur werden de plaatjes afgeborsteld en afgespoeld met demineraliseerd water, ontwaterd met aceton, gedroogd bij 70° C, afgekoeld en gewogen op de bovenweger. De meeste bepalingen zijn in enkelvoud uitgevoerd. Daar waar het resultaat dubieus leek, werd een duplo uitgevoerd.

### 8.3. Berekening

De oppervlakte van de plaatjes werd berekend als het totale werkzame oppervlak met de formule:

$$2 (l \times b) + (2 l + 2 b) d = \text{Oppervlakte}$$

Het totale werkzame oppervlak van één plaatje is de oppervlakte van beide kanten,  $2(l \times b)$ , plus de oppervlakte van de zijanten van het plaatje,  $(2 l + 2 b) d$ .

In de praktijk zal het werkzame oppervlak groter zijn door oneffenheden in het oppervlak. Omdat dit niet te meten is, werd aangenomen dat dit gemiddeld bij alle plaatjes gelijk was.

Het resultaat werd berekend in mg afname per cm<sup>2</sup> berekend werkzaam oppervlak, met de volgende formule:

$$\frac{\text{gewicht vòòr} - \text{gewicht na}}{\text{oppervlakte}}$$

(gewicht in miligrammen)

8.4. Tabel 5. Aantasting van ijzeren plaatjes door verschillende ontroestingsoplossingen

ontroestingsoplossing	conc. <sup>5)</sup>			gewichtsafname bij	
	in %	inhibitor	pH	20° C	75° C
citroenzuur	4		2,0		46,95
mono-ammoniumcitraat	4		3,5		23,91
diammoniumcitraat	4		5,6		4,89
triammoniumcitraat + overmaat ammonia	4		7,8		0,00
trinatriumcitraat	4		8,0		0,23
trinatriumcitraat, gebruikte	4		8,0		1,02
citroenzuur	4	0,1% MBT <sup>1)</sup>	2,0		0,98
mono-ammoniumcitraat	4	0,1% MBT <sup>1)</sup>	3,5		0,42
diammoniumcitraat	4	0,1% MBT <sup>1)</sup>	5,6		0,99
diammoniumcitraat	4	0,1% MBT <sup>1)</sup>	5,6		0,52
thioglycolzuur	10		1-2	1,39	
ammoniakale thioglycolzuur	20		7,2	0,47	
ammoniakale thioglycolzuur, gebruikte	20		7,8	18,02	
ammoniakale thioglycolzuur, gebruikte	20		7,8	26,68	
ammoniakale thioglycolzuur + FeCl <sub>3</sub>	20		7,8	7,57	
ammoniakale thioglycolzuur, gebruikte		1% Zn <sup>2)</sup>	7,8	16,44	
natriumthioglycolaat	20		10	73,22 kristallen	
natriumgluconaat <sup>3)</sup>	0,3		13		0,00
natriumgluconaat <sup>4)</sup>	10		13		0,00
natriumgluconaat, gebruikte	10		13		-1,34
natriumgluconaat, plaatje kathodisch geschakeld, 1 ampère, 30 minuten	10		13		-1,24
natriumgluconaat, plaatje anodisch geschakeld, 1 ampère, 30 minuten	10		13		2,67
fosforzuur	15	1% quino-line			3,25
demiwater					0,25 roestig

1) MBT = 2-mercaptobenzothiazol

2) Toegevoegd als korrels, onopgelost

3) 15% NaOH, 0,3% natriumgluconaat, 0,1% sorbitol

4) 25% NaOH, 10% natriumgluconaat  
0,3% extraan (reinigingsmiddel)

5) gewicht per volume

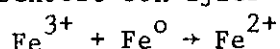


### 8.5. Besprekingsresultaten

1. Het blijkt dat 2-mercaptobenzothiazol als inhibitor voor citraatbaden de aantasting van het ijzer wel doet verminderen, maar niet voorkomt. Wat gebeurt er tijdens de ontroesting met de inhibitor? 2-Mercaptobenzothiazol reageert met zuren (Lit. 28). Reageert het dan ook met het zure citroenzuur, mono- en diammoniumcitraat? Of wordt het misschien verbruikt voor de bescherming van het metaal? Verder onderzoek werd verricht (hoofdstuk 8, paragraaf 6).

2. Het blijkt dat ontroestingsbaden, die reeds gebruikt zijn voor de ontroesting van een voorwerp, het ijzer meer aantasten dan ongebruikte baden.

IJzer wordt aangetast door elementen met een hogere potentiaal. Hiertoe behoort ook ijzer (III). De volgende reactie kan plaatsvinden:



Echter  $\text{Fe}^{3+}$  slaat boven pH 5 neer als ijzerhydroxyde, en komt derhalve niet vrij voor in de meeste ontroestingsbaden. Bij ontroestingsbaden van complexvormers zijn alle ijzerionen gebonden aan het complex. Kan  $\text{Fe}^{3+}$  gebonden aan een complexvormer nog reageren met  $\text{Fe}^0$ ? Verder onderzoek wordt verricht, maar kan niet meer in dit verslag worden opgenomen (Lit. 29, 31).

### 8.6. Onderzoek van 2-mercaptobenzothiazol als inhibitor

Na de ontroesting van hamer no. 22 met 4%ige mono-ammoniumcitraatoplossing werd een monster van de badvloeistof genomen. Dit monster (400 ml) werd in een bekersglas gedurende 24 uur bij kamertemperatuur weggezet. Het bleek dat slechts weinig inhibitor uitkristalliseerde. Normaal kristalliseert alle 2-mercaptobenzothiazol uit, omdat deze in waterige oplossingen alleen bij temperaturen boven  $65^{\circ}\text{C}$  in oplossing blijft. De badvloeistof bevatte voor de ontroesting 0,1% inhibitor, zodat er hier 400 mg inhibitor uit zou moeten kristalliseren. De vaste stof werd afgefiltreerd en de doorgelopen vloeistof ingedampt. Van de vaste stof op het filter, van de ingedampte badvloeistof en van zuivere 2-mercaptobenzothiazol werden infraroodspectra opgenomen (bijlage 1). Resultaat: Het bleek dat de vaste stof op het filter wel 2-mercaptobenzothiazol bevatte, maar dat de concentratie tijdens de ontroesting aanmerkelijk was afgenomen.

Bespreking resultaat: Er verdwijnt dus tijdens de ontroesting inhibitor, waardoor de concentratie zakt en de bescherming van het ijzer wordt verminderd. Zijn er betere inhibitors? Verder onderzoek aanbevolen.

## 9. ONTZILTING

### 9.1. Ontziltten via kathodisch schakelen

Doel: Het verwijderen van chloride uit een ontroeste hamer door deze kathodisch te schakelen.

Monster: Hamer no. 28, die ontroest was met natriumthioglycolaat en ammoniakale thioglycolzuur (hoofdstuk 7, par. 3).

Werkwijze: De hamer werd in een smalle cylinder gezet. Aan beide kanten van de hamer werd een roestvrijstalen anode geplaatst. De hamer werd met behulp van twee krokodilleklemmetjes aangesloten op de negatieve pool van een gelijkstroom voedingseenheid. Onder in de cylinder werd een verwarmingsspiraal gezet. De cylinder werd gevuld met 2,5 l demi-water. De stroomsterkte werd begrensd op 100 mA en de spanning op 35 V. De temperatuur was 50° C.

Telkens wanneer de stroomsterkte 100 mA was, werd een monster van het badwater genomen en werd het bad verversd. Van het monster werd met behulp van een chlorocounter het chloridegehalte bepaald. Toen het chloridegehalte laag bleef (ca. 0,1 mg Cl<sup>-</sup>/l werd het potentiaalverschil opgevoerd tot 60 V. Toen ook bij 60 V. het chloridegehalte laag bleef, werd de ontzilting stopgezet.

Tijdsduur: Circa 6 weken.

Resultaat: Voor chloridebepalingen, zie bijlage 2.

Omdat het chloridegehalte steeds erg laag was, was het moeilijk om deze te bepalen. Van één monster werd een groot aantal bepalingen verricht waarvan de gemiddelde waarde werd berekend. In totaal is er ongeveer 10,5 mg Cl<sup>-</sup> vrijgekomen. Het chloridegehalte nam bij 60 V. wel toe. Na de ontzilting was de hamer zwart. Dit werd verwijderd met natriumgluconaat via kathodisch schakelen.

### 9.2. Controle op de aanwezigheid van chloride in een paar hamers

Doel: Controleren of tijdens de ontzilting voldoende chloride uit het ijzer verwijderd is.

Monster: Hamer no. 28. Deze is ontroest met natriumthioglycolaat en ammoniakale thioglycolzuur en vervolgens ontzilt via kathodisch schakelen (hoofdstuk 7, par. 3 en hoofdstuk 9, par. 1).

Hamer no. 19. Deze is door A. Mulder ontzilt in geroeste toestand met de mittelleiter methode; ontroest met glasstralen en nogmaals ontzilt via kathodisch schakelen.

Hamer no. 20. Deze is door A. Mulder gedeeltelijk ontroest met ammoniakale thioglycolzuur en later door mij ontroest met natriumgluconaat, via kathodisch schakelen. Deze hamer was niet ontzilt en diende als blanco.

Werkwijze: In een glazen bak van 50 x 30 x 30 cm werden op vier plastic flessen de drie hamer neergelegd. De plastic flessen dienden ervoor te zorgen dat de hamers droog bleven.

Onder in de bak werd een laagje water gedaan waarin 4 opgerolde stukken filtreerpapier werden gezet. De bak werd afgesloten met een glasplaat.

Resultaat: Reeds na twee dagen vertoonde hamer no. 20 roestbobbels. Bovendien was deze hamer een beetje nat. De andere twee hamers waren nog onveranderd. Na een week vertoonde hamer no. 20 grote gele roestbobbels. Hamer no. 28 begon ook enigszins te roesten, maar dit was een droge onschuldig uitziende roest.

Ter controle werd in twee bekerglaasjes een beetje roest van hamer no. 28 en van no. 20 in een 3%-ige oplossing van salicylzuur in isopropylalcohol gedaan. Roodkleuring betekent dat er ijzerchloride aanwezig is. Inderdaad werd de oplossing met roest van hamer no. 20 rood en van no. 28 niet.

Hamer no. 19 was van tevoren reeds bedekt met een laag vliegroest en veranderde niet noemenswaardig.

## 10. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

### 10.1. Samenvatting

De ijzervondsten uit de scheepswrakken die opgegraven zijn in de IJssel-meerpolders zijn bedekt met een roest- en kleilaag. In deze laag en in scheurtjes in het metaaloppervlak bevindt zich o.a. chloride dat zich met ijzer tot het hygroscopische ijzer (III) chloride heeft verbonden. Dit chloride moet worden verwijderd omdat het door zijn hygroscopische eigenschappen in staat is het voorwerp te vernietigen. Omdat het meeste chloride zich in de poreuze roest en kleilaag bevindt wordt deze laag eerst verwijderd.

Met behulp van verschillende ontroestingsoplossingen, die in de literatuur vermeld staan, wordt een serie disselhamers ontroest. Bovendien wordt nagegaan of deze oplossingen metallisch ijzer aantasten door er gedurende 16 uur een ijzeren plaatje in te zetten en deze voor en na de behandeling te wegen.

Er wordt één disselhamer ontzilt via kathodisch schakelen nadat deze volledig ontroest is. Na de ontziltiging wordt gecontroleerd of alle chloride verwijderd is door de hamer, met een niet ontzilde roestvrije hamer als controle, in een gesloten glazen bak boven water te leggen.

### 10.2. Conclusies

Uit de experimenten blijkt dat de roest gemakkelijk te verwijderen is, maar dat de geteste oplossingen allemaal het ijzer aantasten wanneer deze reeds gebruikt zijn voor het ontroesten van een voorwerp. De ongebruikte oplossingen tasten het ijzer meer aan naarmate de pH lager is en zijn onschadelijk boven pH 8. De aantasting van het ijzer kan het gevolg zijn van vrije waterstofionen of vrije ijzer (III)-ionen die met het metallisch ijzer reageren. Of het complexgebonden ijzer (III)-ion ook in staat is het ijzer aan te tasten wordt nog onderzocht. De aantasting kan worden teruggedrongen door een inhibitor aan de oplossing toe te voegen. Maar ook een inhibitor kan de aantasting niet geheel verhinderen.

Het ontzilt van een roestvrije hamer levert weinig problemen op. De ontzilde hamer begon in de glazen bak niet noemenswaardig te roesten terwijl de niet ontzilde hamer reeds na drie dagen grote gele roestbobbels vertoonde.

## LITERATUURLIJST

1. Wagenaar, S.  
De conservering van oud roestig ijzer. Elektrolytische en chemische ontziltling van oud ijzer. Stageverslag.
2. Mulder, A.  
Conservering van archeologische gecorrodeerde ijzeren voorwerpen. Ontroesten en elektrolytisch ontziltten van oude disselhamers. Stageverslag.
3. Evans, U.R.  
The corrosion and oxidation of metals.
4. Vlierman, K. en L. van Dijk,  
Conservering en restauratie van kleine voorwerpen bij het museum voor scheepsarcheologie te Ketelhaven. Werkdocument, mei 1980.
5. North, N.A. en C. Pearson,  
Alkaline sulfiet reduction treatment of marine iron ICOM-committee for conservation, 4th Triennial Meeting, Venice 1975.
6. Fabech, E.W. en J. Trier,  
Notes on the conservation of iron, especially on the heating to redness and the lithiumhydroxide methods. ICOM-committee for conservation, 5th Triennial Meeting. Zagreb, 1978.
7. Stambolov, T.  
Corrosion Inhibitors. ICOM-committee for conservation, 5th Triennial Meeting. Zagreb, 1978.
8. Hamilton, D.L.  
Conservation of metalobjects from underwater sites. A study in methods.
9. North, N., M. Owens en C. Pearson,  
Thermal stability of cast and wrought-marine iron. Studies in conservation, 21 (1976), 192-197.
10. Ersfeld, J.  
Pflege, Erhaltung und Konservierung von Eisengegenständen. Fachlich-methodische Anleitungen für die Arbeit in den Heimatmuseen. Heft 1959.
11. Reidt, M.J. en J.L.J. Tervoort,  
De toepassing van natriumgluconaat in alkalische ontvettings- en ontroestingsbaden t.b.v. de nat-chemische oppervlaktebehandeling van metalen. TNO metaalinstituut, afdeling oppervlaktebehandeling, publikatie 126, april 1965.
12. North, N.A. en C. Pearson,  
Investigations into methods for conserving iron relics recovered from the sea. Conservation in archaeology and applied arts. 1975 II C. Stockholm Congres.
13. Riederer, J.  
Bibliographie zur Eisenkonservierung. Rathgen-Forschungslabor, Berlin.

14. Stambolov, T.  
The corrosion and conservation of metallic antiquities and works of art. A preliminary survey 116-135.
15. Brenkelen, A. van,  
Gegevens betreffende het chemisch conserveren van ijzeren voorwerpen.
16. Stambolov, T. en B. van Rheeden,  
Note on the removal of rust from old iron with thioglycolic acid. Studies in conservation. Volume 13, Number 3, august 1968.
17. Krockow, E.W.  
Agent for unrusting iron and iron containing articles. United States. Patent Office 3, 277, 012. Patented oct. 4, 1966.
18. Brinch Madsen, H.  
Die Reinigung von Eisen mit amoniakalischer Citronensäure. Arbeitsblätter für Restauratoren. Heft 2, 1974. Gruppe I, 64-73.
19. Brooke, J.M.  
Corrosion inhibitor checklist. Hydrocarbon processing 49 (1970) no. 8. 107-110.
20. Oddy, W.A.  
A review of procedures for the conservation of cast and wrought iron found on the sea bed. The international journal of nautical archaeology and underwater exploration. Volume 4, number 2, september 1975.
21. North, N.A. en C. Pearson,  
Methods for treating marine iron. ICOM-committee for conservation. 5th Triennial Meeting. Zagreb 1978.
22. Eriksen, E. en S. Thegel,  
Conservation of iron recovered from the sea. Copenhagen, 1966.
23. Ladeburg, H.  
Konservierung der Eisenteile der Bremer Kogge. Der Präparator 19, 1972, 11-20.
24. Ketelsen, A.  
Elektrolytische Metallentsalzung: Schleswig-Holstein, Landesmuseum für Vor- und Frühgeschichte.
25. Pearson, C.  
The preservation of iron canon after 200 years under the sea. Studies in conservation, volume 17, number 3, august 1972, 91-110.
26. Arrhenius, O., L. Barkman en E. Sjöstrand,  
Conservation of old rusty iron objects. Reduction of rust with hydrogen gas. Bulletin no. 61E from the Swedish Corrosion Institute, 1973.
27. Wihr, R.  
Elektrolytische Metallentsalzung. Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, 1972, Gruppe I, 31-48.
28. Chemiekaarten 1980.
29. Bradley, G.W. en J.A. Smith,  
Removal of ironoxide deposits without ferric ion corrosion. Materials protection and performance no. 11, 1973.

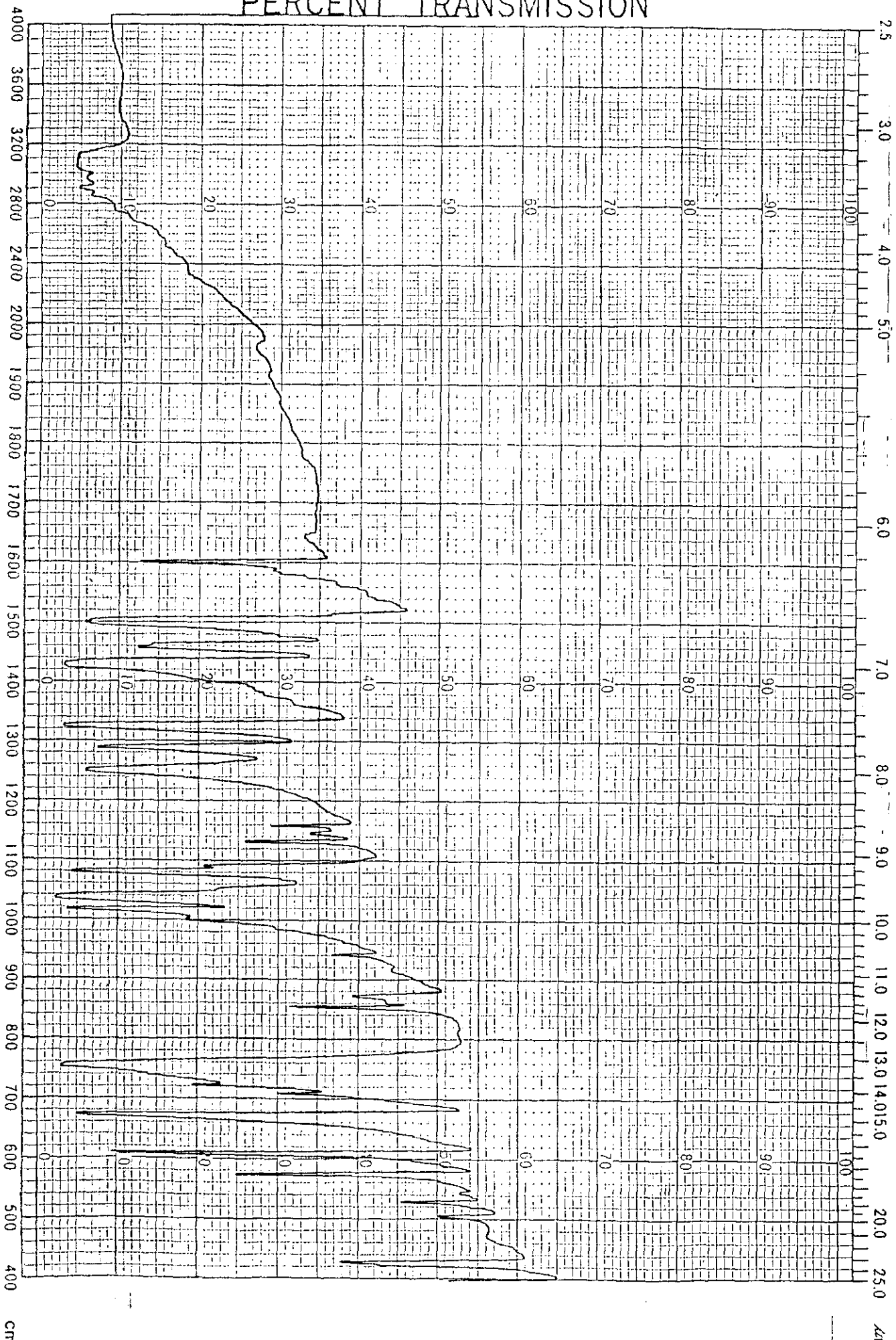
30. Höhn, E.G.  
Versuche zur "elektrolytischen Entsalzung" von Eisenfunden.  
Arbeitsblätter für Restauratoren, Heft 2, 1980, Gruppe 1, 149-159.
31. Stambolov, T.  
Persoonlijk contact.
32. Pearson, C.  
The preservation of iron canon after 200 years under the sea.  
Studies in conservation, volume 17, no. 3, august 1972.

## BIJLAGEN

- Bijlage 1 Infraroodspectra van 2-mercaptobenzothiazol, vaste stof op filter en ingedampte badvloeistof.
- Bijlage 2 Ontziltling via kathodisch schakelen; metingen.
- Bijlage 3  $\text{Cl}^-$  bepaling met chlorocounter.
- Bijlage 4 Totaal mg  $\text{Cl}^-$  verwijderd, tabel en grafiek.



# PERCENT TRANSMISSION



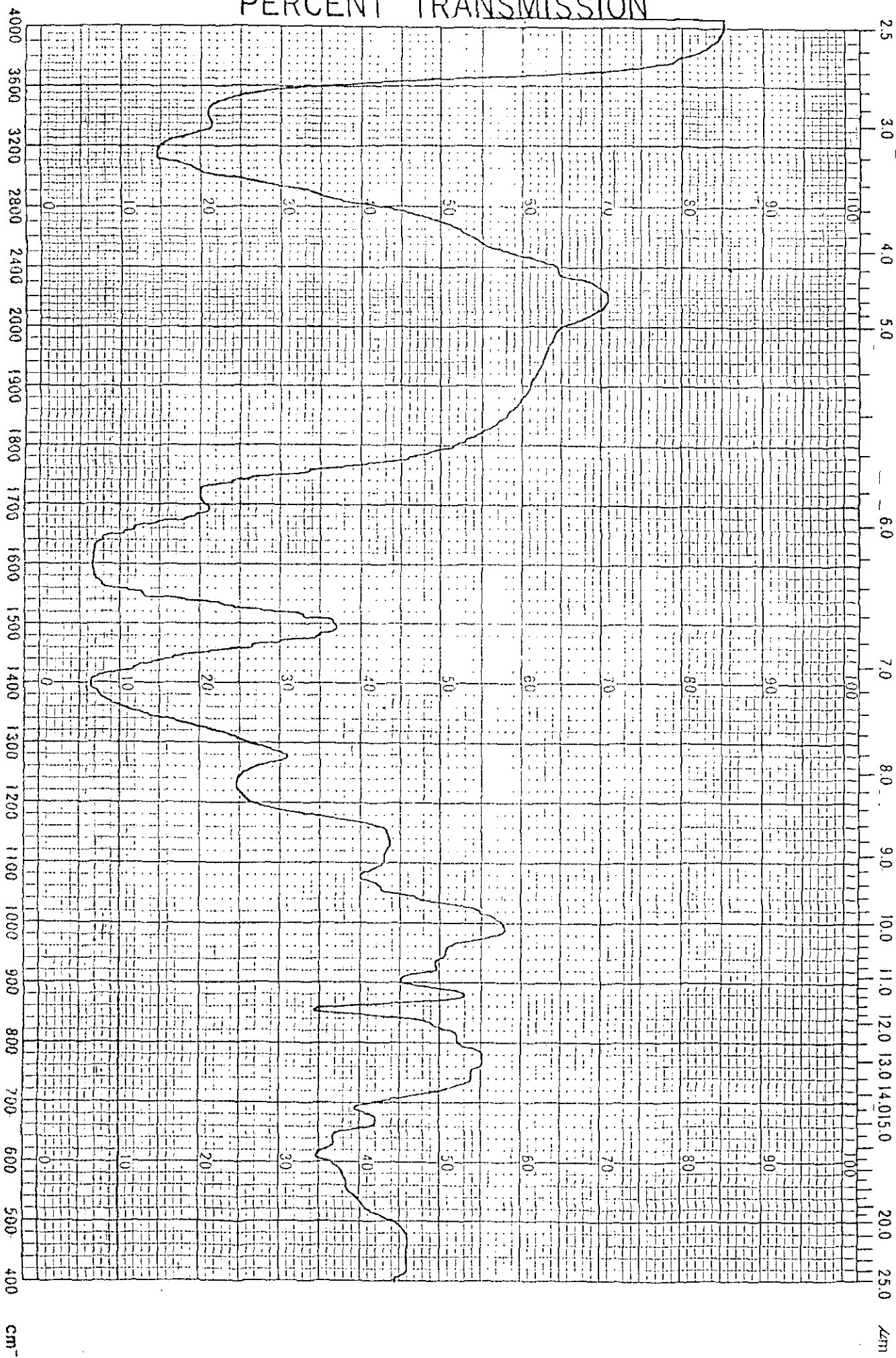
DATE 23-10-06  
 OPERATOR GAIN X10  
 SPECTRAL CONDITION 1 2 ③ 4 5 6  
 EXPANSION

SAMPLE *filler*

SAMPLING 50 End  
 CONC. 0.63 %  
 CELL LENGTH -

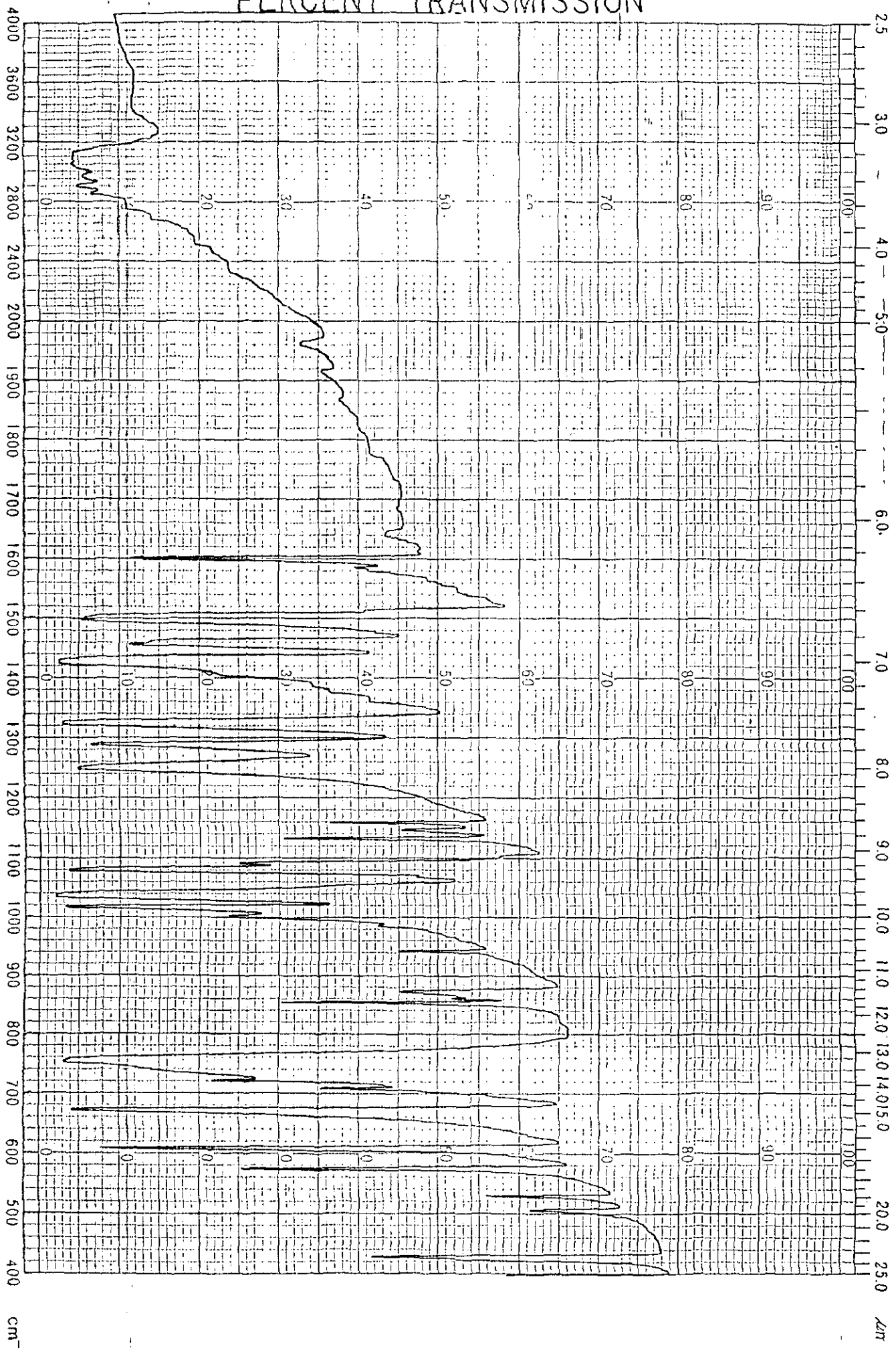
REMARKS *Pilum 300 mg*

# PERCENT TRANSMISSION



DATE 23-10-2008	SPECTRAL CONDITION ① ② ③ ④ ⑤ ⑥	SAMPLE Vibrazing sample Rod	SAMPLING 30 sec	REMARKS pile was 300 mg.
OPERATOR H. H.	GAIN x10	EXPANSION	CONC. 9.53	CELL LENGTH 1

# PERCENT TRANSMISSION



DATE 23-10-80	SPECTRAL CONDITION ① 1 2 ③ 4 5 6	SAMPLE 2-methylbenzo- thiazole	SAMPLING Solid	REMARKS Pile was 300mg
OPERATOR	GAIN x10	EXPANSION	CONC. 0.65%	CELL LENGTH

Bepaling: Ontziltling via kathodisch  
.....schakelen; metingen.....

Datum bepaling:

begonnen op 15-9, 14.00 uur

datum	tijd	Monster no	I in mA	E in V	temp. °C	mg Cl <sup>-</sup>	Opmerkingen
							volume
15-9	14.50	1	100	25	24	0,9	verontreiniging 3 l
15-9	16.45	2	100	9	43	3,1	verversen, 3 l.
15-9	17.00	3	27	35	36	0,3	ververst, 2,5 l.
16-9	8.30	4	98	10	49	1,8	verversen, 2,3 l.
16-9	8.50		52	35	55		
16-9	9.40		64	35	54,5		
16-9	10.15		64	35	49,5		
16-9	12.30		87	35	49,5		
16-9	13.40		94	35	49,5		
16-9	17.10	5	98	29	49,5	0,8	verversen, 2,5 l.
17-9	8.20		98	21,3	48,5		
17-9	13.00	6	98	20,0	49,5	2,3	verversen, 2,5 l.
17-9	13.15		20	35,0	30,0		
17-9	16.00		42	35,0	51,0		
18-9	8.40		80	35,0	51,0		
19-9	8.40		96	35,0	48,0		
19-9	15.45	7	98	34,2	50,5	0,5	verversen, 2,5 l.
19-9	16.00		10	35,0	28,0		
22-9	9.40		68	35,0	51,0		
23-9	9.30	8	75	35,0	51,0	0,1	2,8 l.
24-9	16.10		84	35,0	51,0		
29-9	13.00	9	99	35,0	51,5	0,3	verversen, 3,0 l.
6-10	9.40	10	66	35,0	51,0	0,0	2,6 l.
8-10	8.25	11	78	35,0	51,0	2,0	2,8 l.
10-10	14.30	12	91	35,0	51,0	0,8	2,65 l.
13-10	11.00		98	34,0	51,0		2,75 l. verversen
13-10	12.00		10	60,0	28,0		grote voeding
13-10	16.00		100	59,0	51,0		
14-10	8.20	13	100	48,0	51,0	0,3	verversen, 2,8 l. badvloei stof zwart
14-10	15.00		75	60,0	51,0		
15-10	9.30		80	60,0	50,0		

Bepaling: ...Ontziltling via kathodisch.....  
.....schakelen; metingen.....

Datum bepaling:

begonnen op 15-9, 14.00 uur

[illegible]

Bepaling:  $\text{Cl}^-$  bepaling met chlorocounter

Datum bepaling:

monster no.	badvolume inl.	metingen										gemiddeld $\text{mg Cl}^-$ tot.	
1	3	2,1	2,3									2,6	0,9
2	3	4,6	4,4									4,5	3,1
3	2,5	1,8	1,8									1,8	0,3
4	2,3	4,1	3,5	3,9								3,8	1,8
5	2,5	2,6	1,3	3,3	2,1	2,4						2,3	0,8
6	2,5	4,0	4,2									4,1	2,3
7	2,5	2,4	2,1	2,1								2,2	0,5
8	2,8	1,5	1,2	1,6	1,1	2,0						1,5	0,1
9	3,0	1,7	1,7	1,8	1,9	1,6						1,7	0,3
10	2,6	1,3	0,9	1,9	1,5	1,1	1,9					1,4	0,0
11	2,8	4,1	3,0	3,5	3,7	3,1						3,5	2,0
12	2,65	2,2	2,5	1,3	2,5	3,4	2,0					2,3	0,8
13	2,8	1,5	2,0	0,9	2,5	1,7						1,7	0,3
14	2,8	1,7	2,2	1,8	1,9							1,9	0,5
15	2,65	2,4	1,5	2,4	2,3	3,0	2,9	2,4	1,9			2,4	0,9
16	3,0	1,4										1,4	0,0
17	2,65	2,0										2,0	0,6
18	2,8	1,7										1,7	0,3
19	2,9	1,7										1,7	0,3
standaard		10,4	10,0	10,0	10,9	10,8	10,5	10,7	10,8	10,5	10,4	10,6	
0,0001 ml													
blanco		1,4	1,5	1,3	1,5	1,0	0,9	1,9	1,1	2,1	0,8	1,9	1,4
demiwater													
Gebruikte standaardoplossing $\text{NaCl} = 0,0001$ molair													
$= 0,0001 \times 35,453 \times 1000 \text{ mg } \text{Cl}^- / \text{l} = 10,6 \text{ op chlorocounter}$													
Blanco waarde voor demiwater is 1,4 op chlorocounter													
Berekening:													
$\text{mg Cl}^- = (\text{gemeten op chlorocounter} - 1,4) \times 0,0001 \times 35,453 \times 1000 \times \text{badvolume}$													
(10,6-1,4)													

Tabel bij grafiek

Datum bepaling:

L 101

verloop van de onziltling via kathodisch schakelen

Cl<sup>-</sup> verwijderd

mg

15

10

5

0

grote voeding

10

20

30

40

50

dagen

