

Л. Г. ГИНДИН

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ
НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

ДЕЙСТВИЕ НА МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО
ТОПЛИВА. VI (1-6)

(Представлено почетным академиком М. А. Ильинским 27 VI 1938)

Продолжая исследование отношений к металлам крекинг-бензинов, мы убедились в том, что в результате аутооксидации крекинг-бензины становятся способными к очень сильной коррозии свинца. В своих общих чертах процесс коррозии Pb характеризуется теми же самыми закономерностями, с которыми мы уже встречались ранее при коррозии крекинг-бензинами других металлов (1-6). Экспериментальные данные (табл. 1 и фиг. 1) показывают определенную зависимость размеров коррозии от степени окисления топлива. Чем сравнительно дальше зашла в том или ином опыте аутооксидация крекинг-бензина, тем большее разрушение образца металла мы можем констатировать. Однако, развиваясь в начале почти как прямая линейная функция темпов аутооксидации, процессе коррозии со временем обнаруживает все же тенденцию к постепенному затуханию,—явление,

Таблица 1

Действие бакинского крекинг-бензина на свинец (состав бензина см. (2,4); состав свинца: 0.05% Fe; 0.15% Zn; 0.1% Bi; 0.1% Cu). В каждый опыт было залито 250 мл бензина

№ опыта	Продолжительность в днях	Потеря металла в г/100 см ²	Динамика констант бензина					Смоли
			Уд. вес 15°/15°С	Пере-кисн. число	Иодное число	Кислотность	Акту-альные смолен-гены	
24	710	13.2	0.774	4.90	66.8	208	1000	Не опре-деля-лись
186	535	3.2	0.754	0.90	85.1	29	444	
181	528	2.7	0.753	0.74	87.4	21	331	
188	535	2.6	0.753	1.76	87.6	21	325	
187	535	2.15	0.752	0.97	87.5	17	320	
183	528	1.6	0.751	0.68	89.8	11	203	
179	528	1.1	0.750	0.57	91.6	9	178	
184	528	0.95	0.750	0.72	91.4	10	185	
185	535	0.55	0.748	0.45	93.3	4	124	

аналогичное тому, что наблюдалось ранее (4, 5). Продукты коррозии и смола, отлагаясь на свинце, преграждают видимо доступ к нему агрессивных соединений (сравни например опыты 186 и 24; 73 и 74).

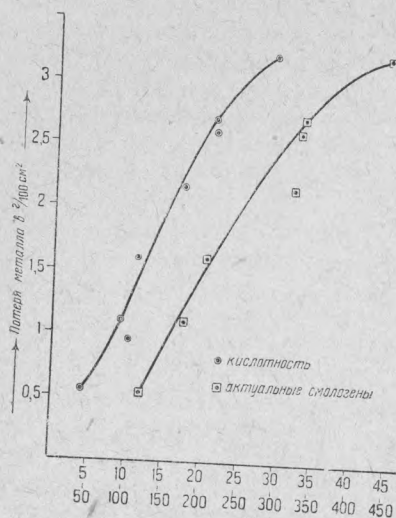
Характерна гораздо меньшая агрессивность грозненского крекинг-бензина по сравнению с бакинским (табл. 2).

Таблица 2
 Действие грозненского крекинг-бензина на свинец (состав бензина см. (5); состав свинца—тот же самый). Бензина в каждом опыте было 250 мл

№ опыта	Продолжительность в днях	Потеря металла в г/100 см ²	Динамика констант бензина					Смолы
			Уд. вес 15°/15°С	Перекисн. число	Иодное число	Кислотность	Актуальные смологены	
72	690	1.5	0.764	5.38	83.0	385	1 110	501
73	690	0.7	0.746	2.45	100.9	73	522	66
74	690	0.6	0.739	0.40	107.1	11	245	26

Примечание. Во всех опытах к моменту их анализа образцы свинца оказались покрытыми плотным слоем желтовато-белого пропитанного смолой осадка. На дне сосудов выделилась смола. В ряде случаев на стенках сосудов были замечены игольчатые кристаллы. Бензин во всех опытах остался прозрачным и почти бесцветным.

Действие бакинского крекинг-бензина на свинец



Фиг. 1.—Потеря металла как функция концентрации в бензине кислот и актуальных смологенов

Методика очистки от них поверхности металла была такова: сначала образцы для удаления смол обрабатывались ацетоном и этиловым спиртом. Затем они опускались в пробирки с дистиллированной водой, которые погружались на 20—30 минут в кипящую водяную баню, благодаря чему образцы освобождались от основной массы очень плотно приставшего к ним осадка. Наконец для полного удаления его из глубоких очагов коррозии образцы подвергались катодной обработке в течение 2—3 минут в 10% водном растворе Na₂SO₄ при графитовом аноде и катодной плотности тока 5 А/100 см². В результате всего этого удавалось определить истинные размеры коррозии. Контрольные же опыты показали, что чистые свинцовые образцы при такой обработке изменяются в своем весе максимум на 0.0005 г.

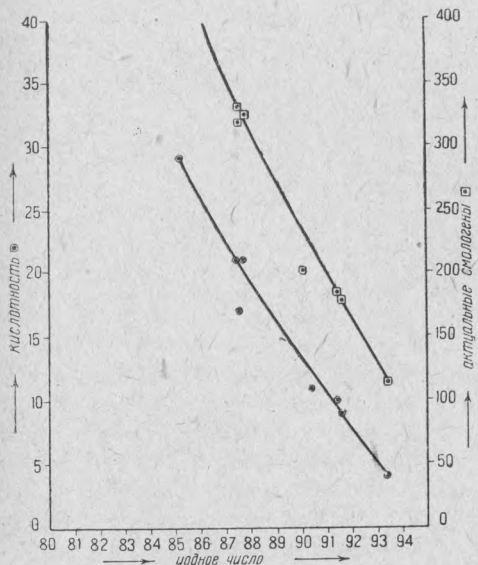
По удалении с образцов металла осадков выяснилось, что коррозия носила очаговый характер. На трактовке этого явления, наблюдавшегося нами и на других металлах, мы остановимся в следующей статье.

В динамике констант крекинг-бензинов мы видим в общем то, что называли раньше сопряженностью, т. е. согласованность в изменениях отдельных констант, когда вариациям одной константы соответствуют определенные вариации другой (фиг. 2 и 3). На этой согласованной динамике констант, иллюстрирующей собой ряд очень существенных моментов аутоокисаации, и на том влиянии, которое оказывают на все это металлы, в частности свинец, мы остановимся в следующей, подготавливаемой к печати статье. Пока же отметим лишь две особенности крекинг-бензинов в наших опытах, именно в опытах с бакинским крекинг-бензином относительно малые значения кислотности, что обусловлено вероятно интенсивно протекавшей коррозией свинца, и в опытах с обоими бензинами—высокие перекисные числа.

Образцы свинца покрылись плотным слоем продуктов коррозии.

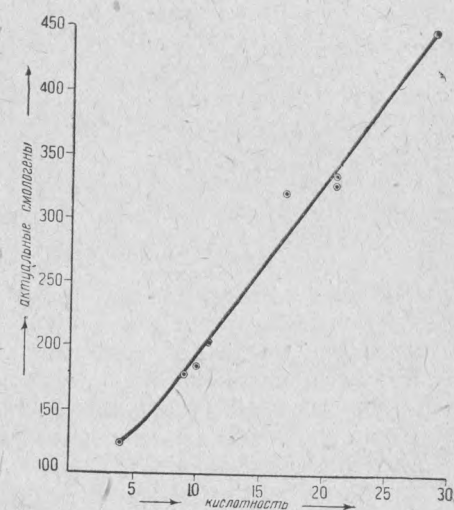
Микрохимическое исследование осадков с отдельных образцов свинца обнаружило содержание в них свинца, органических веществ и углекислоты. Собрав вместе осадки* с нескольких образцов, мы определили в та-

Действие бакинского крекинг-бензина на свинец



Фиг. 2.—Кислотность и актуальные смологены крекинг-бензина как функция его иодного числа.

Действие бакинского крекинг-бензина на свинец



Фиг. 3.—Актуальные смологены как функция кислотности крекинг-бензина.

ком «среднем», свободном от смол, осадке количественные соотношения между свинцом и углекислотой, что нас особенно интересовало. Определялись CO_2 и Pb обычным образом: CO_2 —разложением осадка 10% соляной кислотой и поглощением ее $1/20$ N едким баритом; свинец—в виде сульфата.

Для анализа взято осадка—0.8742 г; найдено: 0.0652 г CO_2 ; 0.5669 г PbO. Таким образом результаты анализа дают нам право заключить, что 58.26% свинца в осадке на металле находилось вероятно в форме средней углекислой соли PbCO_3 ; остальное же его количество надо полагать—в виде солей органических кислот.

С содержанием CO_2 в продуктах коррозии металлов крекинг-бензинами мы сталкивались и ранее. Нами была обнаружена углекислота в осадке на Zn и притом в большом количестве, а также в осадке на магнии**. Следовательно мы имеем дело с довольно общим и характерным явлением.

Каков же в таком случае механизм образования карбонатов?

Трудно себе представить, чтобы карбонаты могли образоваться в результате реагирования CO_2 непосредственно с металлами. Действуя в течение 20 дней на образцы технического свинца гексаном, периодически насыщаемым CO_2 , нам не удалось обнаружить даже малейших изменений металла (табл. 3). При всем различии в условиях этих опытов и опытов с крекинг-бензинами, например в смысле их продолжительности, мы наверное

* Которые были получены после отфильтрования водных суспензий. Фильтраты нами не анализировались. Они содержали лишь следы свинца.

** Аналогичные указания имеются и в литературе. Так, Успенский и Ладьяжникова (?) нашли, правда, только качественно, CO_2 в продуктах коррозии свинца грозненским бензином (прямой гонки).

встретились бы с некоторым поражением свинца, если бы раствор CO_2 в гексане был агрессивен. Помимо всего этого трактовка карбонатов как первичных продуктов коррозии совершенно не согласуема с постоянно наблюдавшейся нами зависимостью размеров коррозии, от кислотности крекинг-бензинов, от степени их окисления. Эта зависимость, которую абсолютно нет каких-либо оснований считать косвенной, говорит, наоборот за то, что первичными продуктами коррозии являются соли органических кислот. В результате превраще-

Таблица 3
Действие гексана, насыщенного углекислотой, на свинец

В склянки Дрекселя, наполовину наполненные гексаном, подвешивались пластинки свинца. На протяжении 20 суток, по несколько раз в сутки, через гексан пропускался ток CO_2 . На пути от Киппа углекислота сушилась фосфорным ангидридом, нанесенным на пемзу.

№ опыта	Вес металла		Примечание
	до опыта	после опыта	
1	1.9987	1.9987	Металл внешне совершенно не изменился
2	1.9644	1.9644	
3	2.0390	2.0392	
4	2.0684	2.0682	

ний этих солей и появляются карбонаты. В чем именно заключаются эти превращения, с полной уверенностью сказать трудно, хотя бы потому, что нам совершенно неизвестна природа тех кислот, которые образуются при аутооксидации крекинг-бензинов. Однако более чем вероятно, что эти превращения сводятся к вытеснению углекислотой карбоновых кислот из их соединений с металлами. Образуюсь в процессе той же аутооксидации, углекислота исподволь вытесняла карбоновые кислоты из их солей, растворимость которых в бензине была наверное выше растворимости карбонатов, благодаря чему равновесие все время сдвигалось в сторону последних. Кислоты же бензина, даже все более возрастающих концентраций, не влияли на карбонаты. Аналогичные факты по действию CO_2 на ацетаты, на нафтенаты и другие соли хорошо известны из литературы (8-13). Само собой разумеется, что высказанные нами соображения являются лишь гипотезой, требующей своего экспериментального обоснования. Таким обоснованием мы и намерены в ближайшее время заняться, ибо поднятый вопрос, особенно если его понимать шире, как вопрос об отношениях CO_2 к неводным растворам солей, заслуживает по нашему мнению внимания.

Выводы. 1. Исследовано действие крекинг-бензинов на свинец. 2. Показано, что крекинг-бензины в результате аутооксидации вызывают очень сильную коррозию свинца. Размеры коррозии определяются степенью аутооксидации. 3. Изучен состав продуктов коррозии, причем выяснилось, что около 60% свинца в них находится в форме карбоната. 4. Высказаны соображения о механизме образования карбонатов при действии крекинг-бензинов на металлы.

Институт органической химии.
Академия Наук СССР.

Поступило
29 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Гиндин и Амбарцумян, ИМЕН, № 10, 1385 (1935). ² Гиндин, Торсуев и Амбарцумян, ИМЕН, сер. хим., № 1, 75 (1936). ³ Гиндин и Амбарцумян, ЖФХ, № 1, 91 (1937). ⁴ Они же, ЖФХ, № 2, 213 (1937). ⁵ Они же, ЖФХ, № 2, 222 (1937). ⁶ Они же, Техника воздуш. флота, № 4, 68 (1937). ⁷ Успенский и Ладыжников, Нефт. х-во, № 8-9, 266 (1930). ⁸ V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, T. 1, B. 1, 520-521. ⁹ Сеченов, Вер., 8, 540, 694 (1875). ¹⁰ Гурвич, Научные основы переработки нефти, 105. ¹¹ Нафтали, Химия, технология и анализ нафтяных кислот, 34, 92 (1934). ¹² Губен, Методы огранич. химии, III, 3, 18 (1935). ¹³ Evans, Metallic Corrosion Passivity a. Protection, 137 (1937).