

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГИНДИН и В. А. КАЗАКОВА

**КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ УГЛЕВОДОРОДНЫМИ РАСТВОРАМИ  
ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 VII 1951)

Вопрос о коррозии металлов углеводородными растворами жирных (и вообще карбоновых) кислот очень слабо освещен в литературе (1-4). Вопрос этот, однако, заслуживает внимания. Углеводородные растворы жирных кислот являются, пожалуй, наилучшим объектом для исследования механизма коррозии металлов в диэлектриках. Далее, они моделируют самопроизвольно окислившиеся топливо и масла, борьба с агрессивностью которых является насущной задачей. Наконец, отношения названных растворов к металлам представляют интерес с общехимической точки зрения.

Мы исследовали действие на магний, железо и свинец растворов в бензоле, изооктане и петролейном эфире уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой, капроновой и лауриновой кислот.

Методика исследования заключалась в погружении отшлифованных пластинок ( $2 \times 20 \times 60$  мм) металлов в титрованные растворы кислот и определении, спустя некоторое время, количества прореагировавших металла и кислоты, сопоставление которых позволяло определить состав получавшихся солей. Объем раствора в большинстве опытов равнялся 50 мл. Опыты проводились при комнатной температуре, на рассеянном свете, в толстостенных пробирках с пришлифованными пробками, что, однако, не исключало доступа кислорода, необходимого для протекания коррозии железа и свинца. Длительность опытов, за исключением описанных в табл. 1 и 2, около 40 суток.

Углеводороды, служившие растворителями, — изооктан, бензол и петролейный эфир — тщательно высушивались натрием.

Кислоты, за исключением масляной, представляли собою «предельно чистые» соединения, синтезированные и очищенные ИРЕА. Масляная кислота была химически чистым препаратом.

Зависимость агрессивности кислот от их положения в гомологическом ряду иллюстрируется данными табл. 1 и 2, из которых следует, что агрессивность в отношении магния  $0,5 N$  изооктановых растворов кислот в пределах от  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  возрастает с увеличением молекулярного веса кислоты. Однако агрессивность возрастает неравномерно: потери магния увеличиваются вдвое с переходом от уксусной кислоты к пропионовой и более чем в 8 раз с переходом к масляной, валерьяновой и капроновой кислотам, в растворах которых они остаются практически на одном и том же уровне. Аналогичное явление наблюдается и со свинцом, опыты с которым, из-за плохой растворимости лауриновой кислоты в изооктане, проводились с  $0,1 N$  растворами. Здесь, кроме того, характерен резкий спад агрессивности с переходом от капроновой кислоты к лауриновой.

Коррозия магния 0,5 N изооктановыми растворами жирных кислот (опыты длились 66 час.)

Кислота	Потери магния в г				Убыль кислоты в г			Состав образовавшейся соли
	опыт 1	опыт 2	опыт 3	средн.	опыт 1	опыт 2	опыт 3	
Уксусная . . .	0,0098	0,0096	0,0104	0,0099	0,094	0,100	0,094	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$
Пропионовая . . .	0,0220	0,0218	0,0220	0,0219	0,136	0,136	0,136	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Mg}$
Масляная . . .	0,0900	0,0806	0,0856	0,0854	Не могла быть определена титрованием из-за растворенных продуктов коррозии			
Валерьяновая . . .	0,0880	0,0718	0,0910	0,0836				
Капроновая . . .	0,0896	0,0724	0,0886	0,0835				

Зависимость скорости коррозии ( $\rho$ ) металлов от концентрации ( $c$ ) изооктановых растворов кислот, изменявшейся от 0,1 до 2,0 N,

Таблица 2

Коррозия свинца 0,1 N изооктановыми растворами жирных кислот

Кислота	Потери свинца в г	Убыль кислоты в г
Уксусная . . . . .	0,0452	0,027
Пропионовая . . . . .	0,1795	0,127
Масляная . . . . .	0,4690	0,371
Валерьяновая . . . . .	0,4266	0,393
Капроновая . . . . .	0,4965	0,521
Лауриновая . . . . .	0,1502	0,262

Примечание. Состав образовавшихся солей  $(\text{RCOO})_2\text{Pb}$ . Опыт длился 66 час. Приведенные данные потеря свинца — средние из 5 параллельных опытов. В каждую пробирку в данной серии опытов было налито по 70 мл раствора.

$(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Mg}$ . В отличие от этого, при коррозии магния в изооктановых растворах той же кислоты получалась соль кислая —  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Mg} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . При этом в случае растворов уксусной кислоты состав солей не зависел от концентрации растворов, изменявшейся от 0,1 до 2,0 N. При коррозии же магния, а также свинца в изооктановых растворах пропионовой и капроновой кислот состав солей, напротив, определялся концентрацией растворов. В 0,5 N растворе пропионовой и в 0,1 N растворе капроновой кислот имело место образование средних солей  $(\text{RCOOH})_2\text{Me}$ ; в 1,0 N же растворе  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  и 0,5 N растворе  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  — солей, повидимому, кислых  $(\text{RCOO})_2\text{Me} \cdot n\text{RCOOH}$ .

С повышением молекулярного веса кислоты возрастала также растворимость кислых солей в изооктане. При очень слабой растворимости кислых ацетатов и слабой — кислых пропионатов, наблюдалась

( $\rho$ ) металлов от концентрации ( $c$ ) изменявшейся от 0,1 до 2,0 N, носит у изученных металлов и кислот различный характер. Если выразить эту зависимость уравнением типа  $\rho = kc^n$ , то в случае свинца и пропионовой кислоты (см. рис. 1), а также магния и капроновой кислоты показатель степени в этом уравнении меньше единицы, а в случае  $\text{Fe} - \text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 2),  $\text{Mg} - \text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{Mg} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  (рис. 3) он больше единицы. Что касается коррозии свинца капроновой кислотой, то скорость ее была одной и той же в 0,5 и 1,4 N растворах.

Судя по соотношению количеств прореагировавших металла и кислоты, при коррозии магния в бензольных растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  образовалась средняя соль

сравнительно хорошая растворимость кислых капронатов, которые в наших опытах целиком находились в растворе.

Коррозия железа в изооктановых растворах уксусной кислоты протекала с образованием среднего ферроацетата  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ , подвергавшегося на воздухе окислению в ферриацетат.

Таким образом, в зависимости от положения жирной кислоты в гомологическом ряду, концентрации ее растворов и характера углеводорода, служившего растворителем, имеет место образование средних или кислых солей таких металлов, как магний и свинец, причем не исключено, что образуется не одна, а несколько кислых солей с различным числом молекул кислоты, приходящихся на долю одной молекулы средней соли.

Сравнительное исследование действия на магний  $\sim 1,5 N$  растворов уксусной кислоты в бензоле и петролейном эфире обнаружило влияние растворителя на скорость коррозии.

В эфирном растворе прореагировало вдвое больше магния, нежели в бензольном.

Опыты с магнием и растворами уксусной кислоты в безводном и насыщенном водой петролейном эфире показали, что наличие воды

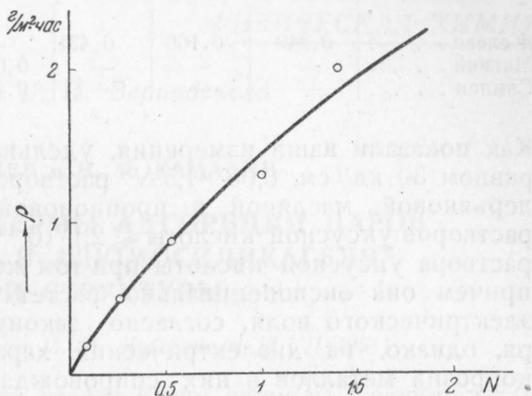


Рис. 1. Коррозия свинца изооктановыми растворами пропионовой кислоты

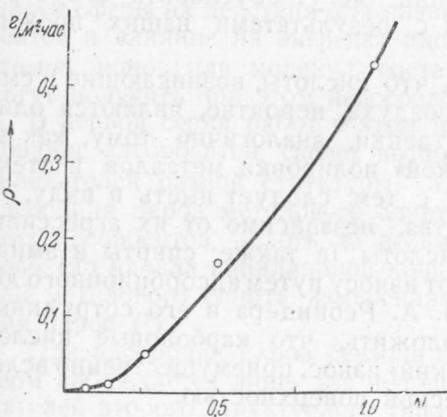


Рис. 2. Коррозия железа изооктановыми растворами уксусной кислоты

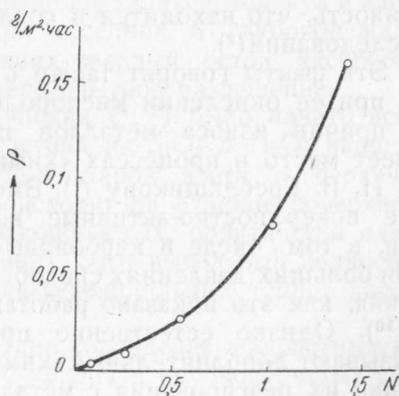


Рис. 3. Коррозия магния изооктановыми растворами пропионовой кислоты

совершенно не сказывается на коррозии магния. Это является лишним свидетельством того, что вода, растворенная в углеводородах, в количествах, совместимых с сохранением их гомогенного состояния, не повышает агрессивности растворов в них кислот.

О скорости коррозии в изученных растворах дает представление табл. 3. При этом следует, однако, подчеркнуть обнаруженный нами нелинейный характер зависимости коррозии от времени, и очень ограниченный объем растворов. В первые моменты после погружения в растворы скорость коррозии металлов гораздо больше приведенных усредненных значений.

Таблица 3

Средняя скорость коррозии металлов (в г/м<sup>2</sup>·час) в изооктановых растворах жирных кислот

Металл	К и с л о т а							
	уксусная			пропионовая			капроновая	
	0,26 N	0,50 N	1,00 N	0,25 N	0,54 N	1,00 N	0,54 N	1,44 N
Железо . . . .	0,049	0,166	0,431	—	—	—	—	—
Магний . . . .	—	—	—	0,008	0,027	0,075	0,411	0,457
Свинец . . . .	—	—	—	0,489	0,879	1,320	0,420	0,421

Как показали наши измерения, удельная электропроводность  $\sigma$  при  $E$ , равном 30 кв/см, 0,05—1,5 N растворов в изооктане капроновой, валерьяновой, масляной и пропионовой кислот, а также 0,05—1,0 N растворов уксусной кислоты  $\leq 2,1 \cdot 10^{-15}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.  $\sigma$  1,5 N изооктанового раствора уксусной кислоты при том же  $E$  равняется  $3,3 \cdot 10^{-14}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, причем она экспоненциально растет с повышением напряженности электрического поля, согласно закону Пуля — Френкеля<sup>(11)</sup>. Несмотря, однако, на диэлектрический характер этих растворов, процессы коррозии металлов в них сопровождаются ярко выраженными электрохимическими эффектами, что дает основание толковать эти процессы как в известной мере электрохимические<sup>(5-6)</sup>.

Коррозия магния в изученных растворах протекает с выделением водорода, коррозия свинца — с кислородной деполяризацией. Железо корродирует, вероятно, со смешанной, т. е. с водородно-кислородной деполяризацией.

Описанные факты не лишены практического значения. Они указывают прежде всего на то, что кислоты, образующиеся в непредельном топливе при его самоокислении, могут обусловить его агрессивность, что находится в согласии с результатами наших прежних исследований<sup>(7)</sup>.

Эти факты говорят также о том, что кислоты, возникающие в смазке при ее окислении кислородом воздуха, вероятно, являются одной из причин износа металлов при трении, аналогично тому, как это имеет место в процессах «химической» полировки металлов и стекла по И. В. Гребенщикову<sup>(8)</sup>. Вместе с тем следует иметь в виду, что все поверхностно-активные вещества, независимо от их агрессивности, в том числе и карбоновые кислоты (а также спирты и амины) при больших давлениях способствуют износу путем адсорбционного действия, как это показано работами П. А. Ребиндера и его сотрудников<sup>(9, 10)</sup>. Однако естественно предположить, что карбоновые кислоты вызывают дополнительный «химический» износ, преимущественно вследствие их реагирования с металлической поверхностью.

Поступило  
20 VI 1951

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. H. Mathews, Journ. Phys. Chem., 9, 641 (1905). <sup>2</sup> И. Е. Бесполов, Тр. конф. по крекингу и гидрогенизации, 1931. <sup>3</sup> C. F. Prutton, D. R. Frey, D. Turnbull and G. Dlouhy, Ind. Eng. Chem., 37, 90 (1945). <sup>4</sup> R. Dubrisay, Métaux et Corros., No. 280, 278 (1948). <sup>5</sup> Л. Г. Гиндин, ДАН, 73, 515 (1950). <sup>6</sup> Л. Г. Гиндин, ДАН, 74, 311 (1950). <sup>7</sup> Л. Г. Гиндин, ДАН, 71, 361 (1950). <sup>8</sup> И. В. Гребенщиков, СОРЕНА, 2, 22 (1935). <sup>9</sup> П. А. Ребиндер и Н. Н. Петрова, Трение и износ в машинах, 1, 484 (1939). <sup>10</sup> Н. А. Плетенева и П. А. Ребиндер, ДАН, 52, 501 (1949). <sup>11</sup> Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 8, 1292 (1938).