

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГИНДИН, В. А. КАЗАКОВА и И. Н. ПУТИЛОВА

**О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОТНОШЕНИЯ К МЕТАЛЛАМ  
РАСТВОРОВ КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 VIII 1951)

Вопрос о влиянии растворителя на отношения к металлам растворенных в нем кислот, впервые поставленный в 1891 г. И. А. Каблуковым<sup>(1)</sup>, слабо изучен<sup>(2-6)</sup>. Между тем, сравнительное исследование действия на металлы различных неводных и водных растворов кислот может дать ценный материал для познания природы коррозионных процессов и свойств растворов самих кислот. Как известно, реакции кислот с металлами с давних пор являются важнейшей характеристикой этого класса веществ и их растворов<sup>(7)</sup>.

Из опубликованных по рассматриваемому вопросу работ наибольший интерес представляют работы, касающиеся действия на металлы неводных растворов хлористого водорода<sup>(1-4)</sup>. Особо следует подчеркнуть работу Петтэна<sup>(3)</sup>, обнаружившего ряд фактов, говорящих об отсутствии прямой связи между электропроводностью растворов и их агрессивностью. Однако эта работа, построенная на визуальном наблюдении, лишена каких-либо количественных данных.

Мы исследовали действие на железо и медь растворов масляной кислоты в воде, бензоле, изооктане и вазелиновом масле. В противоположность воде, последние три растворителя относятся к числу растворителей апротных, которые сами не ионизированы и не вызывают заметной ионизации растворенных в них кислот<sup>(8)</sup>.

Методика исследования заключалась в погружении на определенный срок в 0,5 N растворы  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  отшлифованных пластинок ( $2 \times 20 \times 60$  мм) железа или меди и определении количества металла, прореагировавшего с кислотой. Опыты проводились на рассеянном свете, при комнатной температуре, в толстостенных пробирках с притертыми пробками, что, однако, не исключало доступа кислорода, необходимого для протекания коррозионного процесса.

Масляная кислота представляла собой химически чистый препарат. Изооктан ( $d_4^{20} = 0,700$ ; т. кип. (765 мм) = 97—99°;  $\eta = 0,003$  пуаза) и бензол ( $d_4^{20} = 0,874$ ; т. кип. (765 мм) = 80,5°) высушивались натрием; вазелиновое медицинское бесцветное масло ( $d_4^{20} = 0,877$ ;  $\eta = 0,25$  пуаза) освобождалось от влаги продолжительным нагреванием при 105°. Вода, применявшаяся в качестве растворителя, была дважды перегнана.

Результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что коррозия железа и меди в изооктановом и масляном растворах протекала примерно с одинаковой скоростью. В водном растворе скорость коррозии была немного больше (~ в 1,5 раза), и то лишь в случае меди. Что же касается раствора в бензоле, то скорость коррозии в нем

в 10—15 раз превосходила скорость, наблюдавшуюся в остальных растворах и в том числе в водном.

Таблица 1

Коррозия железа и меди 0,5 *N* растворами масляной кислоты в различных растворителях

( $\Delta p$  — потеря в весе образца в г,  $\bar{\Delta p}$  — среднее арифметическое из всех опытов)

| Металл   | Водный раствор             |                  | Изооктановый раствор       |                  | Раствор в вазелиновом масле |                  | Бензольный раствор         |                  |
|----------|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
|          | $\Delta p$                 | $\bar{\Delta p}$ | $\Delta p$                 | $\bar{\Delta p}$ | $\Delta p$                  | $\bar{\Delta p}$ | $\Delta p$                 | $\bar{\Delta p}$ |
| Железо * | 0,0264<br>0,0296<br>0,0262 | 0,0274           | 0,0258<br>0,0254<br>0,0264 | 0,0252           | 0,0222<br>0,0224<br>0,0228  | 0,0228           | 0,4528<br>0,4124<br>0,4558 | 0,4410           |
| Медь **  | 0,0520<br>0,0448<br>0,0564 | 0,0524           | 0,0323<br>0,0283<br>0,0362 | 0,0326           | 0,0358<br>0,0354<br>0,0358  | 0,0370           | 0,5458<br>0,5118<br>0,5180 | 0,5519           |

\* Опыты продолжались 20 суток. Потери железа в дважды перегнанной воде составляли 0,0224 г.

\*\* Опыты продолжались 50 суток.

Как показали наши измерения, удельная электропроводность  $\sigma$  0,5 *N* водного раствора масляной кислоты равняется  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , тогда как начальная  $\sigma$  0,5 *N* изооктанового и бензольного растворов этой кислоты при  $E = 30 \text{ кв/см} \leq 2,1 \cdot 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таким образом, мы встретились с поразительным несоответствием между электропроводностью растворов и их агрессивностью. В бензольном растворе — типичном диэлектрике — коррозия протекала с гораздо большей скоростью, чем в растворе водном — электролите, вопреки распространенному с давних пор мнению (<sup>9-12</sup>) о том, что проводимость растворов является одним из важнейших условий, определяющих скорость коррозии.

Это несоответствие, по нашему мнению, нельзя объяснить различием элементарного механизма коррозионных процессов в водных и углеводородных растворах, т. е. тем, что в первых растворах этот механизм электрохимический, а во вторых — чисто химический (<sup>13</sup>). Как уже указывалось одним из нас (<sup>14, 15</sup>), в таких диэлектриках, как углеводородные растворы кислот, коррозия носит в той или иной степени электрохимический характер.

На первый взгляд это может показаться удивительным, так как в диэлектриках, казалось бы, нет свободных ионов. В действительности, однако, даже в таких диэлектриках, как изооктан, имеется некоторое количество ионов (<sup>16, 17</sup>). Тем более они имеются в изооктановых и других углеводородных растворах кислот. При соприкосновении таких растворов с металлом, содержащиеся в них ионы могут с ним реагировать. Это нарушает равновесие, которое восстанавливается за счет дальнейшей диссоциации молекул кислоты. Таким образом, происходит образование все новых и новых ионов, необходимых для электрохимической коррозии.

Следует также отметить, что из-за накопления продуктов коррозии, электропроводность диэлектрика и в особенности слоя его, непосредственно граничащего с металлом, становится выше, чем его исходная электропроводность (<sup>15, 18</sup>).

Нельзя также объяснить столь резкое различие скоростей растворения в изученных средах покрытием поверхности металла в водном растворе пленкой из бутиратов и отсутствием такой пленки, например, в бензольном растворе, так как в обеих жидкостях продукты коррозии достаточно хорошо растворимы.

Нам кажется, что несоответствие между электропроводностью и агрессивностью растворов указывает на гомогенно-электрохимический механизм исследованных коррозионных процессов, при котором электропроводность среды, очевидно, утрачивает значение. Теория этого механизма развивается А. Н. Фрумкиным (<sup>19, 20</sup>).

Почти одна и та же скорость коррозии в изоктановом и масляном растворах, довольно резко (почти на два порядка) отличавшихся по своей вязкости, говорит о том, что в этих случаях кинетика растворения не определялась диффузией кислоты к поверхности металла.

Таблица 2

Влияние хлорированного парафина на коррозию железа в 0,5*N* растворе масляной кислоты в бензоле

| Концентрация хлорпарафина в % | $\Delta p$                                               | $\overline{\Delta p}$ | Ингибиторный эффект |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 0                             | 0,3021 }<br>0,2896 }<br>0,3161 }<br>0,2973 }<br>0,3011 } | 0,3012                | —                   |
| 0,6                           | 0,1039 }<br>0,0997 }<br>0,0872 }<br>0,0943 }<br>0,0889 } | 0,0868                | 3,47                |
| 1,0                           | 0,0703 }<br>0,0693 }<br>0,0680 }<br>0,0710 }<br>0,0865 } | 0,0695                | 4,33                |
| 2,0                           | 0,0792 }<br>0,0973 }<br>0,0965 }<br>0,1002 }             | 0,0983                | 3,06                |

Примечание. Опыты продолжались 10 суток; под названием „ингибиторный эффект“ приведено отношение средней потери в весе в отсутствие ингибитора к величине средней потери при данной концентрации ингибитора.

Обнаружив сравнительно большую скорость коррозии железа и меди в бензольном растворе масляной кислоты, мы сделали попытку найти ингибиторы, способные ее замедлить. Насколько нам известно, ингибиторы для случаев коррозии в таких диэлектриках, какими являются углеводородные растворы карбоновых кислот и, в частности, бензольные растворы масляной кислоты, в литературе не описаны. Так называемые антикоррозионные присадки к маслам представляют собой не что иное, как антиоксиданты, т. е. ингибиторы процессов аутоокиссации, а отнюдь

Таблица 3

Влияние осерненной стеариновой кислоты на коррозию меди в 0,5 *N* растворе масляной кислоты в бензоле (опыты продолжались 4 суток)

| Концентрация осерненной стеариновой кислоты в % | $\Delta p$                                   | $\overline{\Delta p}$ | Ингибиторный эффект |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 0                                               | 0,0297 }<br>0,0310 }<br>0,017 }<br>0,0280 }  | 0,0303                | —                   |
| 0,5                                             | 0,0220 }<br>0,0272 }<br>0,0250 }<br>0,0241 } | 0,0248                | 1,22                |
| 1,0                                             | 0,0207 }<br>0,0214 }<br>0,0280 }<br>0,0222 } | 0,0218                | 1,39                |
| 1,5                                             | 0,0219 }<br>0,0206 }<br>0,0203 }<br>0,0188 } | 0,0206                | 1,42                |

Вопрос о влиянии углеводородов-растворителей на состав солей, образующихся в процессе коррозии, был обсужден в другой статье (<sup>21</sup>).

не процессов коррозии. Открытие для агрессивных диэлектриков ингибиторов, в подлинном смысле коррозионных, представило бы интерес не только практический, но и теоретический. Правда, уже заранее нетрудно было предвидеть, что эффективность ингибиторов в этих случаях не будет очень высокой, хотя бы вследствие того, что бензол и растворы в нем масляной кислоты являются хорошими растворителями для органических веществ, что не благоприятствует адсорбции ингибиторов из таких растворов.

Из небольшого числа исследованных нами веществ ингибиторное действие обнаружили хлорпарафин в случае коррозии железа и осерненная стеариновая кислота при коррозии меди. Полученные данные приведены в табл. 2 и 3.

Как следует из этих данных, хлорпарафин, добавленный в количестве 1%, более чем в 4 раза уменьшил скорость коррозии железа, в то время как торможение, обусловленное осерненной стеариновой кислотой, не превысило 1,5 раз. Эффекты эти, правда, невелики, но не исключено, что в дальнейшем удастся найти и более эффективные ингибиторы для такого рода сред.

Любопытно, что наряду с ингибиторами нами были обнаружены и стимуляторы, причем таковыми здесь оказались вещества, которые играют подобную же роль и в водных растворах. Так, нитрофенол и нитробензальдегид, известные как стимуляторы коррозии в водных растворах кислот, соответственно, в 2 и 2,5 раза ускорили коррозию железа в 0,5 *N* бензольном растворе масляной кислоты.

Поступило  
20 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Каблуков, ЖРФХО, отд. перв., 23, 391 (1891); И. А. Каблуков, Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии, 1891. <sup>2</sup> M. Gombert, Am. Chem. Journ., 25, 317 (1901). <sup>3</sup> Н. Е. Паттен, Journ. Phys. Chem., 7, 153 (1903). <sup>4</sup> J. H. Mathews, *ibid.*, 9, 641 (1905). <sup>5</sup> C. F. Prutton, D. F. Frey, D. Turnbull and G. Dlouhy, Ind. Eng. Chem., 37, 90 (1945). <sup>6</sup> R. Dubrisay, Métaux et corrosion, No. 280, 287 (1948). <sup>7</sup> I. N. Brønsted, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 3624 (1931). <sup>8</sup> А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, ГХИ, 1949, стр. 168. <sup>9</sup> Де Ля Рив, Заметки о действии разбавленной серной кислоты на цинк. Электрохимическая теория коррозии. Сборн. переводных статей, М.—Л., 1938, стр. 15. <sup>10</sup> Н. Н. Каяндер, ЖРФХО, ч. хим., 13, 246, 331, 457 (1881). <sup>11</sup> S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 631 (1887); 5, 1 (1891). <sup>12</sup> В. Пальмер, Труды Юб. Менделеевского съезда, 2, 151, 1937. <sup>13</sup> Л. Г. Гиндин, Р. С. Амбарцумян и Е. И. Бельчикова, ДАН, 29, № 1, 45 (1940). <sup>14</sup> Л. Г. Гиндин, ДАН, 73, № 3, 515 (1950). <sup>15</sup> Л. Г. Гиндин, ДАН, 74, № 2, 311 (1950). <sup>16</sup> Chia-Chan Pao, Phys. Rev., 64, 3/4, 60 (1943). <sup>17</sup> H. I. Plumley, *ibid.*, 59, 2, 200 (1941). <sup>18</sup> И. Н. Путилова, Л. Г. Гиндин и Л. М. Мороз, ДАН, 71, № 1, 81 (1950). <sup>19</sup> А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 5 (1940). <sup>20</sup> Я. Колотыркин и А. Фрумкин, ЖФХ, 15, 346 (1941). <sup>21</sup> Л. Г. Гиндин и В. А. Казакова, ДАН, 80, № 3, 389 (1951).