

Das Angriffsvermögen organischer flüssiger binärer Systeme auf Metalle

Von

LJUDEVIT SLADOVIĆ

Aus dem Chemischen Institut der Medizinischen Fakultät (Prof. Dr. FRAN BUBANOVIĆ) in Zagreb, Jugoslawien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. November 1933)

Zweck vorliegender Arbeit war, das Verhalten verschiedener Metalle in einzelnen organischen Flüssigkeiten und in deren Mischungen zu studieren. Es sollte vornehmlich festgestellt werden, wie sich das Angriffsvermögen solcher flüssiger Mischungen, die zu einer neuen Verbindung — „Molekülverbindung“ — zusammen-treten, zum Angriffsvermögen jener Flüssigkeiten verhält, deren Mischungen diese Tendenz nicht aufweisen. Zu diesem Zwecke wurden die durch Versuche erhaltenen Korrosionswerte in Vergleich gestellt mit den schon bekannten Ergebnissen der Bestimmung der Leitfähigkeiten, Viskositäten, der Dampfdrucke bzw. der Schmelzdiagramme der betreffenden Systeme.

Zur Bestimmung der Korrosion wurde in unserem Falle die Methode der Feststellung des Gewichtsverlustes gewählt. Die Messungen wurden so ausgeführt, daß kleine Metallplättchen, die, genau abgewogen, in die betreffende Flüssigkeit bzw. das betreffende Komponentengemisch gebracht wurden und im Thermostaten bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeit sich befanden. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde durch Rückwägung, nach vorheriger Reinigung mit Fließpapier, Alkohol und Äther, die Gewichtsveränderung der Platten ermittelt.

Wenn es bei meinen Versuchen auch möglich war, die meisten Faktoren, welche die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel beeinflussen, in einer jeden einzelnen Versuchsreihe gleichzuhalten, so die Temperatur, Zeit, die Größe der Metalloberfläche und die Natur sowie die Konzentration der lösenden Stoffe, so war es unmöglich, eine völlige Gleichheit der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Metallplättchen zu erzielen. Durch diese Tatsache sowie dadurch, daß sich nämlich bei einzelnen Systemen während der Versuchsdauer auf der Oberfläche des Metalls bald mehr bald weniger festanhaftende Schichten

bilden, die je nach Art und Beschaffenheit derselben auf den Verlauf der Korrosion nicht ohne Wirkung bleiben dürften, wird das Endresultat willkürlich beeinflusst, und wir können somit bei parallelen Versuchen keine genau übereinstimmenden Werte erhalten. Immerhin können auf Grund sich wiederholender Analogien, falls solche auftreten, diese Versuche einen qualitativen Einblick auf den Verlauf der Korrosion von Metall, sei es in einzelnen oder binären Flüssigkeitsgemischen, gestatten.

Orientierungshalber wurden zunächst mit verschiedenen Metallen nur die beiden reinen Ausgangssubstanzen sowie *eine* ihrer Verbindung, falls eine solche auftritt, entsprechende Zusammensetzung oder sonst stets die 50-Mol-%ige Mischung beider reinen Komponenten in bezug auf die Korrosion untersucht.

Runde Stäbchen von *Eisen* der Dimensionen von 32 mm und 8 mm ergaben bei dreiwöchiger Einwirkung bei zirka 60° C in reinem Phenol, Anilin, Guajakol, Toluol sowie in äquimolaren Gemischen von Phenol und Anilin, die eine Verbindung geben, aber ebenso in äquimolaren Gemischen von Guajakol und Toluol, die keine Verbindung geben, Gewichtsverluste zwischen 0·0—0·3 mg. Von der gleichen Größenordnung 0—0·8 mg sind die Gewichtsverluste, die Plättchen aus Aluminium der Dimensionen 0·5 mm, 12 mm und 60 mm durch vier Wochen bei zirka 45° C erleiden: in reinem Tetralin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Phenol, *o*-Chlorphenol, Guajakol, Äthylalkohol, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, *o*-Toluidin, Chinolin sowie in den äquimolaren Gemischen von Tetralin-Benzol, Tetralin-Tetrachlorkohlenstoff, Methylanilin-Guajakol, Dimethylanilin-Guajakol, Anilin-Nitrobenzol, Chinolin-*o*-Chlorphenol, Methylanilin-Phenol, *o*-Toluidin-Nitrobenzol, Dimethylanilin-Phenol, Chinolin-Nitrobenzol, Methylanilin-Nitrobenzol, Dimethylanilin-Nitrobenzol, Methylanilin-*o*-Chlorphenol, Dimethylanilin-*o*-Chlorphenol bzw. in den Gemischen von Äthylalkohol-Phenol, Chinolin-Phenol und Äthylalkohol-Guajakol, in denen zwei Mole des Phenols auf die andere Komponente kommen, unabhängig davon, ob in den binären Gemischen eine Molekülverbindung vorliegt oder nicht. Dagegen wird von den gleichen bzw. analogen Medien Kupfer erheblich korrodiert, wie die folgende Übersichtstabelle über Versuche durch vier Wochen bei 55° C (Reihe a) bzw. 45° C (Reihe b) zeigen, u. zw. sind in den weitaus meisten Fällen die Korrosionen in jenen binären Gemischen erheblich höher als die der reinen Komponenten, wenn diese zu Molekülverbindungen zusammentreten. So übertrifft beispielsweise

im System Methylanilin-Essigsäure die Korrosion durch die 50-Mol-%ige Mischung beider Komponenten um das 39fache die Korrosion der reinen Säure und um das 440fache jene des Methylanilins. Annähernd gleich stark korrodierten das Kupfer, Chinolin und Pyridin in Mischungen mit ein- und zweiwertigen und substituierten Phenolen.

Substanz	Molverhältnis	Gewichtsverlust bei Kupfer-	
		plättchen in mg	
		a) von	b) von
		1 mm, 11 mm, 184 mm	0·5 mm, 7 mm, 58 mm
Phenol	r.*	3·9	1·7
<i>o</i> -Kresol	r.	3·0	1·4
<i>p</i> -Kresol	r.	13·7	—
Guajakol	r.	11·8	8·8
<i>o</i> -Nitrophenol	r.	5·0	—
Anilin	r.	4·5	11·8
α -Naphthylamin	r.	6·3	—
Diphenylamin	r.	0·5	—
Dimethylanilin	r.	1·0	0·8
<i>p</i> -Toluidin	r.	28·1	—
Äthylalkohol	r.	—	1·1
Benzol	r.	—	3·4
<i>o</i> -Chlorphenol	r.	—	11·1
Essigsäure	r.	—	24·0
Methylanilin	r.	—	2·1
Nitrobenzol	r.	—	1·3
Pyridin	r.	—	82·8
Tetrachlorkohlenstoff	r.	—	1·2
Toluol	r.	—	0·6
Tetralin	r.	—	10·1
<i>o</i> -Toluidin	r.	—	12·3
Chinolin	r.	27·3	40·7
Anilin-Phenol	1:1	11·1	—
Anilin- <i>o</i> -Kresol	1:1	34·3	—
Anilin- <i>o</i> -Nitrophenol	1:1	92·8	—
Anilin-Guajakol	1:1	67·0	—
Chinolin-Phenol	1:2	333·7	—
Chinolin- <i>o</i> -Kresol	1:1	340·5	—
Chinolin-Guajakol	1:1	335·9	—
α -Naphthylamin- <i>o</i> -Kresol	1:1	9·7	—
Diphenylamin- <i>o</i> -Kresol	1:1	3·4	—
Dimethylanilin- <i>o</i> -Kresol	1:1	7·1	—
Dimethylanilin- <i>p</i> -Kresol	1:1	20·6	—
<i>p</i> -Toluidin- <i>o</i> -Kresol	1:1	28·1	—
Phenol- <i>p</i> -Kresol	1:2	9·4	—
<i>o</i> -Kresol- <i>p</i> -Kresol	1:2	9·0	—

* Bedeutet die reine Komponente.

Substanz	Molverhältnis	Gewichtsverlust bei Kupfer-	
		plättchen in <i>mg</i>	
		a) von	b) von
		1 mm, 11 mm, 184 mm	0·5 mm, 7 mm, 58 mm
Benzol-Guajakol	1:1	—	2·9
Benzol-Phenol	1:1	—	4·4
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	1:1	—	8·5
Benzol-Anilin	1:1	—	10·5
Benzol-Dimethylanilin	1:1	—	1·7
Toluol-Guajakol	1:1	—	4·0
Toluol-Phenol	1:1	—	2·1
Tetralin-Äthylalkohol	1:1	—	1·0
Tetralin-Benzol	1:1	—	3·5
Tetralin-Tetrachlorkohlen-			
stoff	1:1	—	52·1
Anilin-Essigsäure	1:1	—	525·0
Methylanilin-Guajakol	1:1	—	21·8
Anilin-Nitrobenzol	1:1	—	75·6
<i>o</i> -Toluidin-Guajakol	1:1	—	45·2
Chinolin- <i>o</i> -Chlorphenol	1:1	—	262·1
Pyridin-Guajakol	1:1	—	702·4
Pyridin-Phenol	1:1	—	642·4
Pyridin- <i>o</i> -Kresol	1:1	—	566·0
Pyridin- <i>o</i> -Chlorphenol	1:1	—	324·5
Äthylalkohol-Guajakol	1:2	—	1·3
Äthylalkohol-Phenol	1:2	—	1·4
Tetrachlorkohlenstoff-Phenol	1:1	—	7·4
Methylanilin-Essigsäure	1:1	—	930·5
Methylanilin-Phenol	1:1	—	30·1
Pyridin-Essigsäure	1:1	—	190·9
<i>o</i> -Toluidin-Nitrobenzol	1:1	—	50·7
Dimethylanilin-Essigsäure . . .	1:1	—	12·7
Dimethylanilin-Phenol	1:1	—	22·8
Chinolin-Phenol	1:1	—	254·6
Chinolin-Essigsäure	1:1	—	761·9
Chinolin-Nitrobenzol	1:1	—	26·6
Pyridin-Nitrobenzol	1:1	—	45·8
Methylanilin-Nitrobenzol . . .	1:1	—	6·7
Dimethylanilin-Nitrobenzol . .	1:1	—	3·8
Anilin- <i>o</i> -Chlorphenol	1:1	—	91·0
Methylanilin- <i>o</i> -Chlorphenol . .	1:1	—	55·0
Dimethylanilin- <i>o</i> -Chlorphenol	1:1	—	19·7
Dimethylanilin-Guajakol	1:1	—	8·8

Da es sich im Laufe der Versuche gezeigt hatte, daß die meisten Proben bei ein und demselben System auch bei ein und derselben Qualität Kupfer noch starke Abweichungen aufweisen, wurde zwecks eingehenderer Untersuchung von den folgenden vier

Systemen Mischungen von je 10 zu 10 Molprozenten auf ihre Korrosionsfähigkeit untersucht, wobei in der folgenden Übersicht meist je zwei, in einem Fall vier, Versuchsreihen mit Kupferplättchen von 0·5 mm, 7 mm und 58 mm durch vier Wochen bei zirka 50° C angegeben sind.

Anilin-Phenol. Äquimol-Verbindung auf Grund der Viskosität¹.

Mol.-% Anilin	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-Verlust in mg:											
1. Versuchsreihe	3·8	6·8	7·0	6·3	5·8	4·8	7·6	6·0	8·1	7·2	0·3
2. „	4·5	9·7	6·8	5·4	6·1	5·5	6·6	6·8	7·3	6·9	0·8

Anilin-Nitrobenzol. Mol-Verbindung in flüssiger Phase².

Mol.-% Anilin	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-Verlust in mg:											
1. Versuchsreihe	3·7	8·9	9·9	10·5	11·3	12·2	8·2	6·1	6·5	5·3	0·2
2. „	3·6	6·1	9·2	11·8	9·8	9·0	10·9	6·5	7·0	5·3	0·4

Pyridin-Phenol. Verbindungsbildung auf Grund der Viskosität³.

Mol.-% Pyridin	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-Verlust in mg:											
1. Versuchsreihe m. gewöhl.											
Kupfer . . .	8·6	176·9	115·4	203·6	289·6	161·3	88·4	418·5	410·9	149·3	2·8
2. Versuchsreihe m. gewöhl.											
Kupfer . . .	10·9	273·6	96·8	389·4	105·1	125·2	117·7	214·0	371·5	171·9	3·1
3. Versuchsreihe m. ungewalzt.											
Elektrolyt- kupfer . . .	0·9	33·3	90·1	117·1	49·9	326·4	75·8	148·9	38·0	128·9	0·5
4. Versuchsreihe m. ungewalzt.											
Elektrolyt- kupfer . . .	2·9	62·5	51·4	23·7	136·3	100·8	189·0	43·7	61·5	137·0	2·0

Benzol-Anilin. Keine Verbindungsbildung auf Grund der Dampfdruckmessungen⁴.

Mol.-% Benzol	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Gew.-Verlust in mg:											
1. Versuchsreihe	0·7	3·1	4·6	6·9	7·4	7·0	6·3	5·7	2·5	3·3	6·8
2. „	0·6	3·3	4·9	6·0	6·4	6·6	7·9	4·6	5·1	3·4	6·6

¹ Chem. Centr. 1913, II, S. 1100.² PFEIFFER, Molekülverbindungen 1927, S. 269.³ Trans. Faraday Soc. 20, 1924, S. 348—369.⁴ Chem. Centr. 1926, I, S. 2455.

Trotz der unvermeidlichen, durch sekundäre Störungen bei der Korrosion bedingten Abweichungen der jeweiligen korrespondierenden Versuchsreihen, ergibt sich einwandfrei das Resultat, daß in jenen Fällen, wo in der korrodierenden Mischung eine Verbindung vorliegt, bei Kupfer, als zu korrodierendem Metall, die Korrosionswirkung der Gemische weitaus die der stärker korrodierenden Komponente übersteigt.

Diese Versuche sollen fortgesetzt werden.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sollte durch Korrosionsmessungen an verschiedenen Metallen festgestellt werden, wie sich das Angriffsvermögen flüssiger Mischungen organischer Komponenten, die zu einer neuen Verbindung zusammentreten, zum Angriffsvermögen jener Flüssigkeiten verhält, deren Mischungen diese Tendenz nicht aufweisen. Während bei allen mit Eisen und Aluminium durchgeführten Versuchen weder bei den reinen Ausgangssubstanzen noch bei deren Mischungen irgendwelche merkliche Korrosion wahrgenommen wird, tritt eine solche bei Kupfer ein, u. zw. üben in den Systemen Anilin-Phenol, Anilin-Nitrobenzol und Pyridin-Phenol, die alle Verbindungen in flüssiger Phase aufweisen, die *Mischungen* eine *stärkere* Korrosion auf das Metall aus, als deren reine Komponenten. Im System Benzol-Anilin hingegen, das keine Neigung zur Bildung einer Molekülverbindung aufweist, zeigt, bis auf einzelne Ausnahmen, die Mehrzahl der Mischungen niedrigere Werte der Korrosion als der stärker korrodierenden Komponente entspricht.