

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

64. Jahrgang · Nr. 24 · Seite 661-688 · 21. Dezember 1952

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über die Sparbeizwirkung der Trithione

Zum Chemismus der Inhibitorwirkung¹⁾

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS und Dipl.-Chem. H. GOETZE

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Halle/Saale und Freiburg/Brsig.

Herrn Geheimrat H. Wieland zum 75. Geburtstag ergebenst zugeeignet.

Über die Sparbeizwirkung verschiedener Substanzen liegt eine umfangreiche Literatur vor. Hier wird am Beispiel der Trithione gezeigt, wie moderne chemische und physikalisch-chemische Erkenntnisse zu einer morphologisch-chemischen Vorstellung der Sparbeizwirkung führen. Es wird insbes. über Versuche zum Schutz von Eisenblechen durch Trithione bzw. Inhibitor-Mischungen gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure bei verschiedener Konzentration und Temperatur berichtet.

Einleitung

Seit über 100 Jahren hat man beim Beizen von Metallen die Beobachtung verwertet, daß gewisse Zusätze (z. B. Kleie) den Angriff des Metalls durch die Säure bei weitgehend ungestörter Auflösung des oxydischen Zunders zu unterdrücken vermögen. Otto Vogel hat das Verdienst, gegen anfängliche Widerstände den Gebrauch solcher Stoffe in der Beiztechnik zur Selbstverständlichkeit gemacht zu haben. Er hat den Namen „Sparbeizmittel“ für derartige Inhibitoren geprägt; ihm verdanken wir auch die seinem „Handbuch der Metallbeizerei“²⁾ vorangestellte historische Übersicht. Seither ist eine Legion von Stoffen und Stoffgemischen angegeben worden, die diesem Zweck dienen sollen. Es handelt sich, abgesehen von wenig definierten technischen Abfallprodukten, zumeist um Aldehyde, Amino- und kompliziertere Stickstoff-Verbindungen, um Schwefel-Verbindungen oder N- und S-haltige Substanzen. Eine Zusammenfassung gaben 1934 Pirak und Wenzel³⁾, für die neuere Zeit (1948) Springer⁴⁾. Wertvolle Angaben für die Praxis machte auch Schultze⁵⁾. Damit wird eine nähere Aufzählung entbehrlich.

Sehr viel Mühe wurde aufgewendet, eine möglichst allgemein gültige theoretische Deutung der oft sehr in die Augen fallenden Wirkung kleiner Mengen solcher Inhibitoren zu finden. Auch hierin begnügen wir uns mit Hinweisen auf einige Arbeiten solcher Autoren, die sich diesem Problem eindringlich gewidmet haben: Sieverts und Lueg⁶⁾ führten die Wirkung auf Adsorption am Metall zurück. Machu⁷⁾ entwickelte in zahlreichen Arbeiten die „Nadelkissentheorie“, gemäß der eine schwammartige, unvollständige Bedeckung durch den Inhibitor genügt, wo-

bei der Erschwerung der Diffusion die entscheidende Rolle zukommt. Hellmuth Fischer hat sich in umfangreichen Arbeiten nicht nur mit diesen Anschauungen auseinandergesetzt, sondern auch nachgewiesen, daß viele Faktoren zusammen spielen können, und hat versucht, diese Vielfalt zu ordnen. Zitiert seien nur die letzten dieser Mitteilungen⁸⁾, die auch die ältere Literatur enthalten. Jenckel und Mitarbeiter⁹⁾ gingen von elektrochemischen Vorstellungen, insbesondere der Lokalelementtheorie aus und zeigten, daß bloße Adsorption nicht ausreichend sein kann. Weiter gingen J. O'M. Bockris und Conway¹⁰⁾, die aus ihren Versuchen mit Aminen, Alkoholen und Phenolen als Inhibitoren, Chinon- und Nitro-Verbindungen als Aktivatoren schlossen, daß die Inhibitorwirkung überhaupt nicht an eine mechanische Schutzschicht gebunden sei, sondern nur auf Erhöhung der H-Überspannung beruhe. Mann und seine Schüler¹¹⁾, hauptsächlich Amine prüfend, wiesen nach, daß die positiven Onium-Gruppen die Bildung von Mono-Schichten vermittelten, daß die Traubesche Regel weitgehend erfüllt wird; sie betonten auch schon die Wichtigkeit stereochemischer Betrachtungen. In letzter Zeit wies Hackerman¹²⁾ die Möglichkeit einer irreversiblen Adsorption von Inhibitoren (Aminen, Alkoholen, Estern, Säuren) an Metalloberflächen nach. Andere Gesichtspunkte wiederum vermittelte Piatti¹³⁾, der zeigte, daß die Korrosion in wäßrigem Medium, insbesondere der Lochfraß, schon durch oberflächenaktive Stoffe, die an sich kaum Inhibitorwirkung zu besitzen brauchen, unterdrückt werden kann.

Die zitierten Arbeiten genügen, um auch in die übrige Literatur des Gebietes einzuführen. Die meisten Untersuchungen und Theorien sind im Schwerpunkt physikalisch

¹⁾ Zugleich VII. Mitteilung „Über Trithione“; VI. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 575, 112 [1952]. Vortragsreferat zur Sparbeizwirkung der Trithione: A. Lüttringhaus, diese Ztschr. 62, 450 [1950].

²⁾ 2. Auflage, bearb. von Hermine Vogel u. A. Kelter, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.

³⁾ H. Pirak u. W. Wenzel, Korros. u. Metallsch. 10, 29 [1934].

⁴⁾ R. Springer, Metallocerfl., 2, 130, 199 [1948].

⁵⁾ G. Schultze, Werkstoffe, Korros. I, 26 [1950].

⁶⁾ A. Steverts u. P. Lueg, Z. anorg. allg. Chem. 126, 193 [1923].

⁷⁾ W. Machu, Korros., Metallsch. 20, 6 [1944]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 619 [1942]; Österr. Chemiker-Z. 42, 244 [1939]; diese Ztschr. 51, 853 [1938]; Korros. Metallschutz 13, 1 [1937]; 10, 277 [1934]; vgl. auch F. H. Rhodes u. W. E. Kuhn, Ind. Engng. Chem. 21, 1066 [1929].

⁸⁾ H. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 92 [1951]; 52, 111 [1948]; Kolloid-Z. 106, 50 [1944]; Korros. Metallsch. 20, 285 [1944]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 343, 376 [1943].

⁹⁾ E. Jenckel u. E. Bräucker, Z. anorg. allg. Chem. 221, 249 [1935]; E. Jenckel u. F. Woltmann, ebenda 233, 236 [1937].

¹⁰⁾ J. O'M. Bockris u. B. E. Conway, J. Physic. Coll. Chem. 53, 527 [1949].

¹¹⁾ S. J. Ch' Jao u. C. A. Mann, Ind. Engng. Chem. 39, 910 [1947]; C. A. Mann, B. E. Lauer, C. T. Hutton, ebenda 28, 159, 1048 [1936].

¹²⁾ N. Hackerman u. E. L. Cook, J. Electrochem. Soc. 97, 1 [1950].

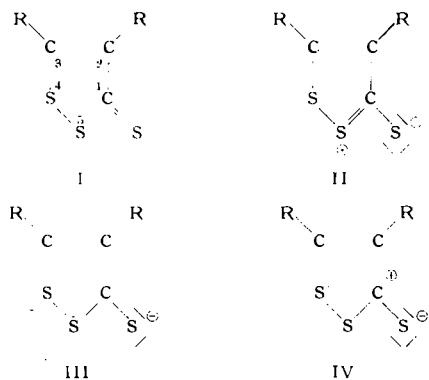
¹³⁾ L. Piatti, Chimia 5, 8 [1951]; Werkst. u. Korros. 2, 441 [1951]; 3, 186 [1952].

orientiert. Die älteren sind oft mit chemisch zu wenig definierten oder zu komplizierten Stoffen ausgeführt, z. B. mit Gelatine oft wird nur von „Kolloid“ gesprochen. Die neueren sind meist mit Aminen, also definierten Stoffen vorgenommen, die auch grundlegende Einzelaussagen, z. B. über die Orientierung auf der Oberfläche zu machen gestatten. Die stoffliche Auswahl aber erscheint etwas zu einseitig, um alle Faktoren zu erfassen, die für die Inhibitorkwirkung von Bedeutung sind. Überdies gehören die einfachen Amine nicht zu den besonders aktiven Substanzen.

Unsere Betrachtungsweise soll der physikalisch-elektronischen keineswegs entgegengestellt werden, sondern sie ergänzen. Sie geht aus von elementaren chemischen molekularmorphologischen Eigenschaften besonders aktiver Inhibitoren.

Einiges über Trithione

1948 mit den Sorgen der Kesselsteinentfernung im sächsisch-anhaltischen Raum bekannt geworden, prüften wir zunächst die Trithione auf ihre Eignung als Inhibitoren. Als Trithione werden bezeichnet organische Verbindungen mit drei Schwefel-Atomen in der Moleköl und dem Grundringsystem I. Die etwas unglückliche Beilstein-Bezeichnung ist (mit entgegengesetzter Numerierung!) 1,2-Dithiol-5-thion, während die a-Nomenklatur das Ringsystem als 4,5-Dithia-cyclopenten-(2)-thion-(1) benennen würde. II, III und IV entsprechen zwitterionischen



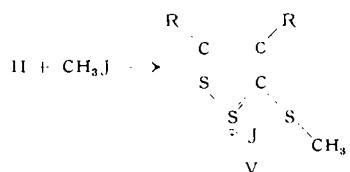
Grenzformen für die Trithione, die für einige ihrer Reaktionen von Bedeutung und chemisch wie absorptionsspektroskopisch belegt sind.

Seit Entdeckung des ersten allgemeinen Weges zu den Trithionen durch B. Böttcher (1938) und der Konstitutionsermittlung durch Lüttringhaus und Böttcher (1944) haben diese Autoren sowie F. Wessely zahlreiche weitere synthetische Wege in diese Verbindungsklasse gefunden. Die wichtigsten Methoden sind: Behandlung von Olefinen, von ungesättigten Mercaptanen, Disulfiden, Carbonsäuren, von gesättigten Sulfiden und Disulfiden mit Schwefel, von ungesättigten Estern, β -Keto- und ähnlichen β -substituierten Estern mit P_4S_{10} und Schwefel, von ungesättigten Trisulfiden durch thermischen Umbau. Es sei verwiesen auf die Zusammenstellung von F. Bauer¹⁴⁾ sowie auf eine weitere demnächst (Chemiker-Zeitung) erscheinende Mitteilung. Hier seien von den chemischen Eigenschaften der Trithione nur diejenigen besprochen, die für die nachfolgenden Untersuchungen von Bedeutung sind.

Trithione addieren Schwermetallsalze sowie Alkylhalogenide oder -Sulfate. Die chemischen Eigenschaften der Addukte beweisen, daß das Alkyl an den exocyclischen Schwefel gebunden ist, ausgedrückt durch V bzw. die III

und IV entsprechenden Mesomeren. Diese Trithionumsalze entsprechen also durchaus den vom Thioharnstoff sich ableitenden Thiuroniumsalzen. In beiden Fällen bewirkt die Addition einen hypsochromen Effekt.

Die Trithione, beim Fehlen hydrophiler Gruppen in Wasser praktisch unlöslich, vermögen sich, wie 1947 mit W. Cleve gefunden wurde, in starken wäßrigen Säuren beträchtlich zu lösen. Auch hierbei beobachtet man einen hypsochromen Effekt, jedoch schwächer als bei den Alkyltrithionumsalzen. Diese geringe Basizität der Trithione wird ebenfalls durch die Grenzformen II, III und IV widergegeben, wobei am S(-) ein Proton — allerdings lockerer — fixiert wird. Erwähnenswert ist die Stabilität gegenüber Säuren, selbst gegenüber kochender, höchstsiedender Bromwasserstoffsäure. Ersatz der CS-Gruppe durch CO führt zu säureempfindlichen Substanzen. Auch gegen Alkali sind die Oxo-Verbindungen empfindlicher als die Trithione.



Allgemeines zu den Versuchen

Die Schwefel-Anhäufung in der Trithion-Moleköl ergab eine günstige Prognose für Inhibitorkwirkung. Hinzu kam vorteilhaft die Stabilität gegenüber starken Säuren und die Löslichkeit darin infolge der gerade noch ausgeprägten Basizität. Unsere Versuche erstreckten sich besonders auf den Schutz des Eisens gegen Salzsäure. Daneben wurde aber auch die Wirkung bei einigen anderen Metallen sowie gegenüber Schwefelsäure und Essigsäure geprüft.

Als Versuchstemperatur wählten wir zumeist 20°, 46° und den Siedepunkt, bei Schwefelsäure auch 70°. Gearbeitet wurde bei 20° und 46° in einem großen Thermostaten in 400 cm³ Bechergläsern. Diese enthielten 300 cm³ der Säure und waren mit einem Uhrglas bedeckt. Versuchsobjekte waren Schwarzblechstücke (Tiefziehblech 4x4 cm) mit einem 4 mm Loch, das das Aufhängen an einem Glashaken ermöglichte. Bei Siedetemperatur wurde in Birnenkolben mit Rückflußkühler gearbeitet. Die Blechoberfläche war in jedem Fall völlig der Säure ausgesetzt. Die Bleche wurden für Blind- und Stoffversuche gleichmäßig geschnitten, entgratet, gerichtet, vom Walzzunder durch Bearbeitung mit Schmirgelpapier Nr. 100 befreit. Das Papier befand sich im geschlitzten Ende einer biegsamen Welle, wie sie von Zahntechnikern benutzt wird; es wirkt beim Rotieren wie eine elastische Schmirgelscheibe. In anderen Reihenversuchen wurden die Bleche für einige Sek. in 95° heiße 10 proz. HCl getaucht und so vom Zunder befreit, worauf mit Soda-Lösung gewaschen und nach dem Trocknen leicht nachgeschmirgelt wurde. Darauf wurde 3 Stunden in 10 proz. zimmerwarmer Salzsäure vorgebeizt, mit Soda neutralisiert, in fließendem Wasser gebürstet, gespült mit reinem Methanol und fettfreiem Äther und im Exsikkator getrocknet. Die Stücke wurden nur noch mit Glasstäbchen berührt.

Hier seien nur Versuche mittels der zwar umständlichen, aber von Störungen freien gravimetrischen Methode zur Ermittlung der Schutzwirkung beschrieben¹⁵⁾. Gewogen wurde auf einer Halbmikro-Dämpfungswaage. Nach beendetem Versuch wurden Blind- und Versuchsbleche mit Wasser und Soda-Lösung behandelt und mit einer weichen Bürste von etwaigen Korrosionsprodukten befreit und wie oben beschrieben gereinigt und getrocknet. Jedes Blech wurde nur einmal benutzt. Die Streuungen sind auch innerhalb von Stücken der gleichen Blechtafel nicht zu unterschätzen. Deshalb wurden für jeden Versuchspunkt wenigstens drei Bleche, meistens mehr, verwendet, ebenso für den Blindversuch. Bei einem Versuch mit 10 Blechen im Blindversuch fanden wir die größte Streuung mit 4 % für den Fe-Verlust vom Mittelwert. Durch Verwendung von drei Blechen wird der Fehler selten 3 % übersteigen. Vereinzelte Fälle mit ganz herausfallenden Werten wurden ausgeschieden. Einzelne Blechsorten offensichtlicher Inhomogenität wurden für vergleichende Versuche nicht benutzt.

¹⁴⁾ F. Bauer, Chemiker-Z. 75, 623, 647 [1951].

¹⁵⁾ Zur Methodik vgl. Pirak u. Wenzel, Chemiker-Z. 56, 193, 214 [1932].

Kurvenbilder 2 und 3, an zwei verschiedenen Blechsorten ermittelt, zeigen erhebliche Unterschiede im Verhalten gegen Säure; das Gesamtbild wird dadurch jedoch nicht wesentlich gestört, wenn man vergleichende Versuche mit verschiedenen Inhibitoren mit Stücken der gleichen Sorte vornimmt.

Die Schutzwirkung ist wie üblich durch $100 \frac{V_r - V_g}{V_r} = \%$ Schutz definiert, worin V_r = Gewichtsverlust in reiner Salzsäure in g/m^2 Blechfläche, V_g = Gewichtsverlust in reiner Salzsäure + Inhibitor bedeutet. Bei den geprüften Trithionen war vor allem auf Freiheit von elementarem Schwefel zu sehen, wozu Umkristallisieren aus CS_2 , Chromatographie, Hochvakuumsublimation u. ä. dienten. Freier Schwefel wirkt bekanntlich korrosionsbegünstigend. An Trithionen wurden mono- und disubstituierte, und zwar aliphatische wie aromatische geprüft. Außerdem als Beispiel eines Vertreters mit ankondensiertem Benzolring das „Dithiosulfinden“, eine schon länger bekannte Substanz, formal aber als 2,3-Benzotriithion aufzufassen und in seinen Eigenschaften (Oximbildung, Addition von Schwermetallsalzen und Alkylhalogeniden, Absorptionsspektrum) auch den Trithionen eng verwandt. Folgende Trithione wurden verwendet (Literatur s. 14)):

- 2-Methyl-trithion.
- 2-Isoamyl-trithion (im Gemisch mit dem Isomeren 2-Methyl-3-tert. Butyl-trithion).
- 2,3-Dimethyl-trithion.
- 2-Phenyl-trithion.
- 3-Phenyl-trithion.
- 2,3-Diphenyl-trithion.
- 3-(p-Methoxyphenyl)-trithion („Anisyl-trithion“).
- Benzo-trithion („Dithiosulfinden“).
- 3-(p-Oxyphenyl)-trithion.
- Tetramethylen-trithion.

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit wurden die Trithionen in wenig Methanol gelöst und der Säure zugefügt. Die Blindprobe erhielt stets gleichen Methanol-Zusatz.

A. Schutzwirkung gegen Salzsäure

$\alpha)$ bei 20° . Wie Bild 1 zeigt, ist der Schutz sehr verschieden und im ganzen wenig überzeugend. Es wird starke Konstitutionsabhängigkeit vorgetäuscht; in Wirklichkeit liegt ein Löslichkeitseffekt vor. Nur die kleinen aliphatischen Moleküle, vor allem das 2-Methyl- und das Dimethyltrithion besitzen ausreichende Löslichkeit zur Erzielung

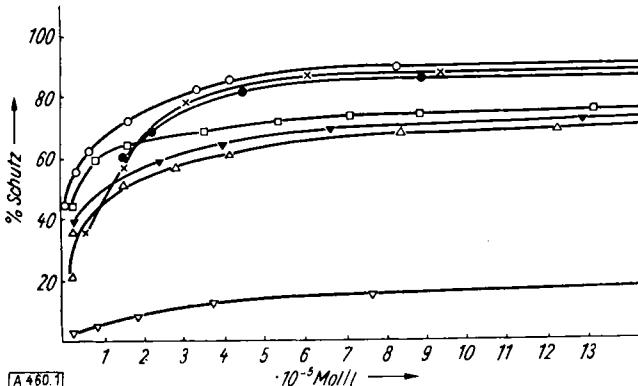


Bild 1
Schutzwirkung von Eisenblech I gegen 5proz. Salzsäure bei 20°C ; Versuchsdauer 24 h

Erklärung der Zeichen (zu den Bildern 1-5)	
• 2-Methyl-trithion	□ Benzotriithion
× 2-Isoamyl-trithion	△ 3-(p-Oxyphenyl)-trithion
○ 2,3-Dimethyl-trithion	■ Dithiobenzoyl
△ 3-Phenyl-trithion	○ Äthylen-trithiocarbonat
▼ 2,3-Diphenyl-trithion	● Propylen-trithiocarbonat
▼ 3-(p-Methoxyphenyl)-trithion	* Dibenzylsulfoxid

der nötigen stationären Konzentration in der Säure. Es folgen Benzo-trithion und Anisyl-trithion, dessen Basizität und damit Säurelöslichkeit durch die p-Methoxy-Gruppe gegenüber dem einfachen Phenyl-trithion etwas erhöht ist.

Aus diesen Versuchen folgt, daß eine bestimmte Mindestkonzentration an Inhibitor in der Lösung vorliegen

muß; ein Nachlösen aus der festen Phase genügt nicht. Das Abbiegen der Kurven zum waagerechten Verlauf dokumentiert das einleuchtend.

$\beta)$ bei 46° . Das Bild ist ähnlich; die Kurven biegen früh ab infolge noch nicht ausreichender Löslichkeit; die kleinsten und löslichsten Trithione zeigen den besten Schutz. Auch das Benzo-trithion erreicht bereits genügend Löslichkeit, um guten Schutz zu gewährleisten. Ganz ähnliche Ergebnisse fallen bei 40° mit einer anderen Blechsorte an.

$\gamma)$ beim Siedepunkt (Bilder 2 u. 3). Das Bild ist völlig verschoben. Die Schutzwirkung erscheint hervorragend, wie besonders aus dem Vergleich mit dem guten Inhibitor Dibenzylsulfoxid¹⁶⁾ hervorgeht. Wenn auch die beiden

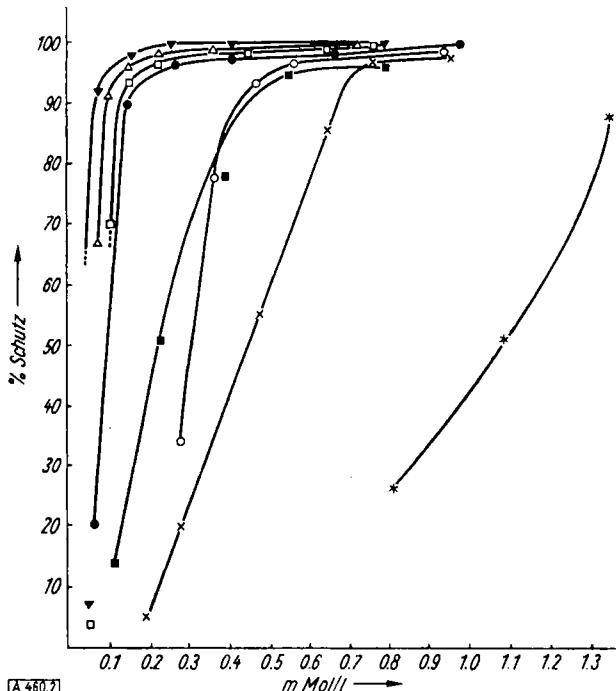


Bild 2. Schutzwirkung von Eisenblech I gegen 5proz. Salzsäure bei Siedetemperatur; Versuchsdauer 2 h

Blechsorten recht bedeutende Unterschiede aufweisen — Sorte 1 (Bild 2) zeigt einen wesentlich höheren Absolutangriff als Sorte 2 (Bild 3) —, so ist in beiden Fällen die Überlegenheit der Trithione sehr erheblich. Bei Sorte 1 wird etwa die zehnfache, bei Sorte 2 etwa die fünffache molare Konzentration an Dibenzylsulfoxid benötigt, um die Schutzwirkung der Trithione zu erreichen. Beide Bilder zeigen, daß eine ganze Reihe von Trithionen, falls genügend löslich, in den Schutzwerten sehr ähnlich liegen. Die Art

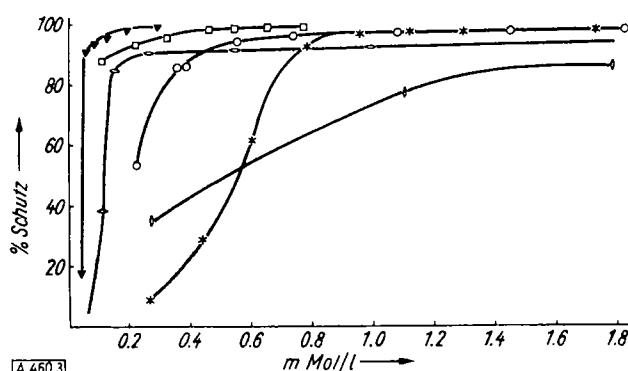


Bild 3. Schutzwirkung von Eisenblech II gegen 5proz. Salzsäure beim Siedepunkt; Versuchsdauer 2 h

¹⁶⁾ A. Klamroth u. H. Ahrens, DRP. 579864 der I.G. Farben v. 15. 8. 1931.

der Substituenten hat auffallend wenig Einfluß. Die hohe Wirksamkeit ist demnach ausgesprochen an das Trithion-System geknüpft, und zwar an den Teil, der bei der Substitution unverändert bleibt, also an die Gruppe $\text{S}-\text{S}-\text{C}=\text{S}$.

An konstitutiven Einflüssen zeichnet sich allenfalls folgendes ab: das 3-Phenyl-trithion schützt ähnlich gut wie das (nicht eingezeichnete, aber in der Wirkung dem 3-Phenyl-trithion fast gleiche) 2-Phenyl-trithion. Ist statt zweier Substituenten ein Ringsystem ankondensiert, so ändert sich das Bild kaum. Dabei ist wiederum gleichgültig, ob dieser Ring aromatisch ist (Benzo-trithion) oder gesättigt (Tetramethylen-trithion). Einige, aber nicht alle 2,3-disubstituierten Trithione schützen schlechter als 3-mono-substituierte. Dafür ist unseren Beobachtungen nach hauptsächlich die leichtere Reduzierbarkeit verantwortlich, die weiter unten behandelt wird. Steigerung der Hydrophilie wirkt schwächend: das aus Anethol erhaltene 3-p-Anisyl-trithion schützt hervorragend, sein Entmethylierungsprodukt, das wasserlöslich ist, kommt nicht über 94 proz. Schutzwirkung (Bild 3). In Bild 3 ist außer dem Dibenzylsulfoxid noch das als Iso-dihydro-trithion aufzufassende Äthylen-trithiocarbonat mit aufgeführt. Seine Schutzwirkung ist schwächer, erreicht aber bei 6,62 mMol/l 97%.

Ergebnis: Die Schutzwirkung der Trithione gegenüber siedender Salzsäure ist ungewöhnlich groß. Sie ist weitgehend unabhängig von der Art der Substitution, also spezifisch an die Trithion-Gruppierung gebunden. Hydrophile Reste (die u. U. gleichbedeutend mit ferrophilen Gruppen sein können, deshalb also eine „verkehrte“ Orientierung auf der Metallocberfläche verursachen) können nachteilig wirken. Voraussetzung für die Schutzwirkung ist eine gewisse Mindestlöslichkeit.

B. Inhibitorwirkung und Säurekonzentration

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Schutz auch gegen verdünnte (1%) und stärkere (10%) Salzsäure leicht zu erreichen ist. Bei 10 proz. Salzsäure wird mindestens ebenso guter Schutz erzielt wie bei 5 proz., wenn die Inhibitorkonzentration verdoppelt wird.

	mg/l	$\cdot 10^{-5}$ Mol/l	g/m ² · 2 h	% Schutz
1 proz. HCl	—	—	315	—
	3,67	1,53	63,4	79,9
	7,35	3,06	36,2	88,5
	14,7	6,12	10,25	96,8
	29,8	12,24	2,16	99,33
	43,9	18,36	1,85	99,43
	73,5	30,6	1,82	99,44
5 proz. HCl	—	—	829	—
	7,35	3,06	674	19
	14,7	6,12	66,4	92,0
	22,05	9,18	49,4	94,0
	29,8	12,24	25,7	96,9
	43,9	18,3	7,99	99,0
	73,5	30,6	4,60	99,44
10 proz. HCl	—	—	1609	—
	14,7	6,12	1490	7,4
	29,8	12,24	146	90,9
	43,9	18,3	78,4	95,1
	73,5	30,6	15,7	99,02
	111	46,5	12,3	99,24

Tabelle 1

Schutzwirkung von 3(p-Methoxyphenyl)-trithion in siedender HCl verschiedener Konzentration

C. Inhibitorwirkung gegenüber Schwefelsäure

Vorausgeschickt sei, daß das als Lösungsvermittler dienende Methanol gegenüber Schwefelsäure eine schwache Schutzwirkung ausübt, wie sich aus folgendem Beispiel ergibt:

2-Stundenversuch, 70°

Gewichtsverlust g/m² · 2 h

200 cm³ H₂SO₄ (20 proz.) 219,1

190 cm³ H₂SO₄ (20 proz.) + 10 cm³ Methanol entspr. 17,7 % Schutz

Methanol

Wenn auch bei allen Versuchen die gleiche Menge Methanol in Blind- und Schutzversuchen verwendet wurde, so ist doch zu beachten, daß bisweilen (vgl. weiter unten) bei Gegenwart mehrerer Inhibitoren die Schutzwirkung höher als rein additiv sein kann.

a) 20 proz. H₂SO₄ (bei 70°). Hier zeigt sich das Dibenzylsulfoxid den Trithionen überlegen. Es ist der beste Inhibitor. Benzo-trithion und Anisyl-trithion versagen wieder wegen zu geringer Löslichkeit. Dimethyl-trithion erreicht zwar auch 99 proz. Schutz, aber erst bei etwas höherer molarer Konzentration als Dibenzylsulfoxid. Bemerkenswert erscheint (Bild 4), daß ein Vertreter der Trithiocarbonate sich hier durchaus geeignet zeigt.

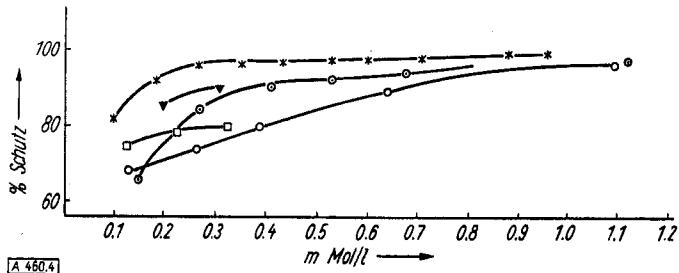


Bild 4. Schutz von Eisenblech gegen 20 proz. Schwefelsäure bei 70°; Versuchsdauer 2 h

b) 6,7 proz. H₂SO₄ (Siedetemperatur). Sie hat die gleiche Normalität wie 5 proz. Salzsäure. Die Schutzwirkung der Trithione ist durchweg ebenso gut wie in Salzsäure. Auch hier sind Anisyl- und Benzo-trithion die besten Inhibitoren. Bemerkenswert ist das Verhalten des Dibenzylsulfoxides; es erreicht zwar auch bei hohen Konzentrationen (4,35 mMol/l) nicht ganz 99% Schutz, bei niederen Konzentrationen liegt aber seine Kurve wesentlich höher als in 5 proz. Salzsäure. Seine Kurve schneidet die des Dimethyl-trithions, das in höherer Konzentration (1,36 mMol/l) 99% Schutz erreicht. Das Propylen-trithiocarbonat ist den anderen Inhibitoren zwar unterlegen, zeigt aber doch beträchtliche Schutzwirkung.

Ergebnis: Bei 70° in 20 proz. Schwefelsäure zeigt das Dibenzylsulfoxid sehr gute Wirkung. Von den Trithionen sind nur diejenigen konkurrenzfähig, die genügende Löslichkeit aufweisen.

Beim Siedepunkt in 6,7 proz. Schwefelsäure ist der Effekt der Trithione demjenigen des Dibenzylsulfoxids überlegen, jedoch nicht so ausgezeichnet wie in Salzsäure gleicher Normalität.

D. Schutz gegen Essigsäure

Bild 5 gibt die Schutzwerte von Dimethyl-, Anisyl- und Benzo-trithion sowie von Dibenzylsulfoxid gegenüber sied. 10 proz. Essigsäure wieder. Ist selbstredend der Absolutangriff des Eisens viel geringer als durch Schwefel- oder Salzsäure (Gewichtsverlust 45,2 g/m² · 2 h), so erscheint doch die relative Schutzwirkung nicht so drastisch wie bei den beiden Mineralsäuren. Dimethyl-trithion

schützt auffallend wenig, Benzo-trithion unbefriedigend. p-Anisyl-trithion ist weit überlegen; man ist versucht, den Grund dazu wiederum in der Positivierung durch die

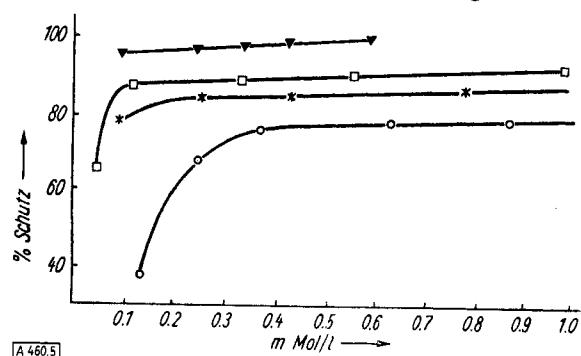


Bild 5. Schutz von Eisenblech gegen 10 proz. Essigsäure bei Siedetemperatur; Versuchsdauer 2 h

p-Methoxy-Gruppe zu sehen. Das (nicht eingezeichnete) Propenyl-trithiocarbonat erreicht ab 0,6 m Mol/l den Schutz des Benzotrichions.

E. Vergleich mit anderen Inhibitoren

Diese Versuche seien nur kurz erwähnt. Aus den Reihen sind nur wenige Beispiele ausgewählt, vornehmlich Daten, die Durchschnittswerte aus mehreren Parallelreihen

Konzentr. g/l	mMol/l	Substanz	g/m² · 24 h	% Schutz
—	—	reine HCl	32,7	—
0,032	0,16	2-Methyl-3-tert. butyltrithion	3,10	90,5
0,035	0,27	2-Methyltrithion	3,62	88,9
0,040	0,25	Dimethyltrithion	3,94	88,0
0,07	0,42	2-Mercaptobenzthiazol	3,68	88,8
0,07	0,30	Dibenzylsulfoxid	5,62	83,0
0,1	0,47	Xanthion	33,8	—
0,1	0,47	Thioxanthion	22,2	32,1
0,1	0,44	Thioxanthion	28,1	14,1
0,1	0,50	Phenoxythin	32,0	2
0,1	0,43	Phenoxythindioxyd	27,2	16,7
0,17	1,01	Diphenylenoxyd	38,6	—
0,17	0,92	Diphenylsulfid	24,1	26,4
0,17	0,85	Diphenylsulfoxid	40,2	—
0,17	0,79	Diphenylsulfon	32,0	2
0,34	4,47	Thioharnstoff	9,70	70,4
1,0	7,14	Hexamethyltetramin versch. Herkunft	5,33 4,50	83,6 86,3
1,0	6,58	Monophenylthioharnstoff	2,60	92,0
1,0	4,39	Diphenylthioharnstoff	3,42	89,6
1,0	4,26	Piperidylphenylthioharnstoff	2,37	92,7
1,0	11,6	Butindiol-(1,4)	7,10	78,3
1,0	9,18	Butylamin-Hydrochlorid	31,2	4
1,0	—	Schutzstoff „SAP“	3,94	88,0
1,6	—	Schutzstoff „HEN“	4,74	85,5

Tabelle 2

Schutzwerte verschiedener Substanzen bei 20° C
5 proz. HCl Dauer 24 h

In Tabelle 2 und 3 ist zu beachten, daß bei einigen Stoffen die Löslichkeitsgrenze überschritten ist.

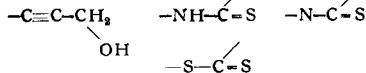
darstellen. Bei der Auswahl waren teils systematisch-chemische Gesichtspunkte leitend, teils das Interesse an solchen Stoffen, für die gemäß der Literatur Patentschutz für Inhibitorkwirkung gefordert war bzw. die in der Praxis verwendet werden. Die Tabellen sind nach steigender absoluter Gewichtskonzentration angeordnet. Bei 20°-Versuchen sind von den Trithionen nur diejenigen genügender Löslichkeit eingetragen. Wenn man die erzielte Inhibitorkwirkung mit der angewandten Menge vergleicht, kommt auch bei Zimmertemperatur schon die Aktivität der Trithione zum Ausdruck.

Konzentr. g/l	mMol/l	Substanz	g/m² · 2 h	% Schutz
—	—	reine HCl	1850	—
0,07	0,40	3-(p-Methoxyphenyl)-trithion	9,1	99,5
0,12	0,65	Benzotrichion	7,5	99,6
0,15	1,0	2-Methyltrithion	3,71	99,8
0,2	0,85	Acetylaminobenzaldehyd-thiosemicarbazone	895	51,6
0,2	0,99	Phenylsenfölsulfid	1890	—
0,25	0,75	Dithiofluoran	1140	38,4
0,25	1,18	Thioxanthion	1420	23,3
0,25	1,18	Xanthion	1721	7
0,25	1,09	Thioxanthion	1392	24,8
0,25	1,25	Phenoxythin	1900	—
0,25	1,08	Phenoxythindioxyd	1518	18,0
0,25	1,49	Diphenylenoxyd	1620	12
0,25	1,36	Diphenylsulfid	1670	10
0,25	1,25	Diphenylsulfoxid	1241	33,0
0,25	1,16	Diphenylsulfon	1479	20,0
0,25	0,83	Diphenylphenoxythin	1801	3
0,25	1,50	2-Mercaptobenzthiazol	380	79,5
1,0	6,66	Xanthanwasserstoff	589	68,3
1,0	13,15	Thioharnstoff	755	59,2
2,0	8,78	Diphenylthioharnstoff	390	79,0
4,0	46,5	Butindiol-(1,4)	81,0	95,5
5,0	—	Schutzstoff „SAP“	26,5	98,6

Tabelle 3
Schutzwerte verschiedener Stoffe bei Siedetemperatur
5 proz. HCl Dauer 2 h

Drastisch wird sie aber erst in siedender Salzsäure. Bei den nächst den Trithionen gut wirksamen Inhibitoren fallen neben dem Butindiol und dem Dibenzylsulfoxid solche auf, die die Gruppierungen der Thioharnstoffe und des Mercaptobenzthiazols tragen. Daneben stehen aber eine Reihe von Schwefel-Verbindungen, die nur sehr schwach wirksam sind, wie Diphenylsulfid oder -sulfon, Thioxanthion, oder solche, die den Angriff gegenüber reiner Säure noch erhöhen, wie Xanthion oder Diphenylsulfoxid bei 20°. Man kann also keineswegs eine bestimmte Gruppe für sich, wie etwa die Sulfoxid-Gruppe, als für eine Inhibitorkwirkung prädestiniert ansehen. Zwar weiß man aus der Literatur, daß bestimmte Gruppen wie etwa der Aldehyd- oder Amino-Rest eine Orientierung auf Metalloberflächen und auch Schutzwirkung verursachen können; zur Erzielung einer praktisch brauchbaren Sparbeizwirkung bedarf es aber offensichtlich einer sehr starken Oberflächenaffinität zum Metall und darüber hinaus einer Reihe weiterer Faktoren, wie mäßiger, aber ausreichender Löslichkeit, günstigen Verteilungskoeffizienten Metall/Lösung, Oberflächenaktivität und genügender Hydrophobie, Elektronenaufnahmefähigkeit bei genügender chemischer Stabilität, z. B. nicht zu großer Reduzierbarkeit, der Fähigkeit zur Bildung von Polyschichten u. a. mehr.

Ergebnis: Eine Reihe von Stoffen, für die Patentschutz beansprucht wurde, wirken nur schwach, manche verstärken sogar evtl. den Säureangriff. Wirksame Gruppierungen sind



und die Gruppe der Trithione, die sich an Eisen, besonders in Salzsäure und bei hohen Temperaturen, auch den besten bekannten Inhibitoren überlegen zeigen.

F. Gemische von Inhibitoren

Inhibitorgemische werden in der Praxis häufig verwendet, zumeist in der Absicht, die Anwendungsbreite einer Handelssparbeize zu vermehren. Es ist darüber hinaus mehrfach behauptet worden, daß durch Mischung mit anderen Inhibitoren die Schutzwirkung eines Stoffes einer

bestimmten Säure gegenüber wesentlich gesteigert werden kann. Die Prüfung ergab, daß das in vielen Fällen trifft.

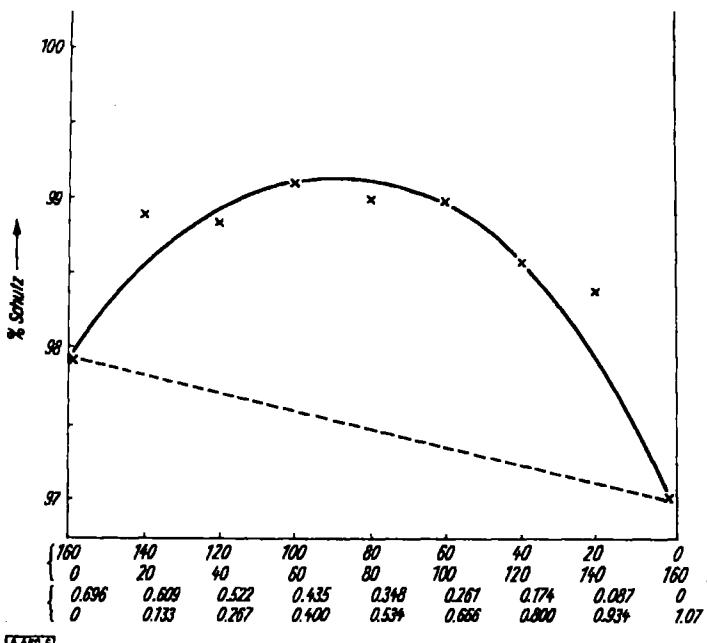


Bild 6
Schutzwirkung von Inhibitorgemischen gegen 20proz. Schwefelsäure bei 70°C; Versuchsdauer 2 h

Die Tabelle 4 bringt die Angriffswerte von Gemischen des Dibenzylsulfoxids mit Propylen-trithiocarbonat in 20proz. Schwefelsäure bei 70° im 2-Stundenversuch. Sie zeigt, daß z. B. eine Mischung von je 60 mg beider Inhibitoren besser schützt als 200 mg Dibenzylsulfoxid allein und sehr wesentlich besser als 160 mg jedes Stoffes allein.

Propylen-trithiocarbonat →										
	mg/l	0	20	40	60	80	100	120	140	160
Dibenzylsulfoxid ↓	0	535,1	173,9	77,7	52,3	42,0	35,6	22,8	19,8	16,0
	20	101,1	68,4	40,6	26,8	21,3	16,7	12,4	8,8	5,4
	40	42,8	36,0	19,2	17,9	12,0	9,4	7,8	4,6	4,4
	60	22,5	19,4	11,9	8,5	6,3	5,6	5,3	4,2	4,2
	80	18,1	10,5	9,8	7,8	5,6	5,2	4,1	4,2	3,9
	100	16,7	8,9	6,5	5,0	5,4	4,8	4,0	3,8	3,8
	120	14,7	6,5	6,2	4,0	3,9	4,5	4,3	3,9	3,7
	140	13,5	5,9	5,5	4,0	4,1	4,0	4,1	3,9	3,6
	160	10,9								
	180	10,3								
	200	9,0								

Tabelle 4
Mischungseffekt der Sparbewirkung. 20proz. H_2SO_4 , 70°C.
Versuchsdauer 2 h. (Die Zahlen bedeuten den Gewichtsverlust in
mg/Versuchsblech)

Ahnlich verhalten sich Mischungen des Dibenzylsulfoxids mit Benzo-trithion, das gerade in 20proz. H_2SO_4 (anders als in siedender HCl) als Inhibitor, wohl hauptsächlich wegen zu geringer Löslichkeit, wenig eindrucksvoll ist (vgl. Bild 4). Die an sich unter diesen Bedingungen gute Inhibitorenwirkung des Dibenzylsulfoxides wird durch den für sich schwächeren Inhibitor (Benzo-trithion) wesentlich gesteigert. 80 mg Dibenzylsulfoxid + 40 mg Benzo-trithion ergeben 6,1 mg Fe-Verlust, während 200 mg Dibenzosulfoxid alleine den viel höheren Verlust von 9,0 mg Fe ergeben. Bild 7 zeigt diesen Potenzierungseffekt deutlich genug. Bei additivem Verhalten würde die steil nach oben rechts führende Gerade resultieren. Die beste Wirkung zeigt sich beim Molenbruch von rund 0,45. Während

dieses Bild mit dem Fe-Verlust als Ordinate gezeichnet ist, ist das vorhergehende System des Dibenzylsulfoxid-Propylen-trithiocarbonats (Bild 6) mit relativem Schutz in % als Ordinate aufgetragen. Auch bei diesem System zeigt sich eine sehr deutliche Wirkungssteigerung im Gebiete des Molenbruches von etwa 0,5. Wenn auch immer wieder betont sei, daß man die Genauigkeit von Inhibitortests nicht überschätzen darf, so sehen wir diese Effekte doch für reell an, weil wir ähnlichen Verhalten in noch weiteren Beispielen begegnet sind. Die Verbesserung der Wirkung durch Gemische könnte man zunächst so deuten, daß Metallstellen, die der eine Inhibitor unbedeckt läßt, gerade von dem anderen gut belegt werden, bzw. der eine die kathodischen, der andere die anodischen Stellen besser schützt¹²). In anderen Fällen (bei Gelatine) wurde die Potenzierung durch Verquellung des Belags gedeutet¹³). Die Optima in der Nähe des Molenbruches 0,5 aber sprechen eher dafür, daß in diesen Fällen zunächst eine Monoschicht des Inhibitors A aufwächst als „Oberflächenverbindung“, darauf folgt eine Monoschicht B, dann wechselnd A und B, also auf Metallbasis zweidimensional aufwachsende Molekülverbindungen.

Ergebnis: Bei Inhibitorgemischen kann eine Potenzierung der Wirkung erzielt werden durch offensichtlich ganz verschiedene Ursachen. Es wird sich also immer lohnen, mehrere Inhibitoren in Mischung zu prüfen.

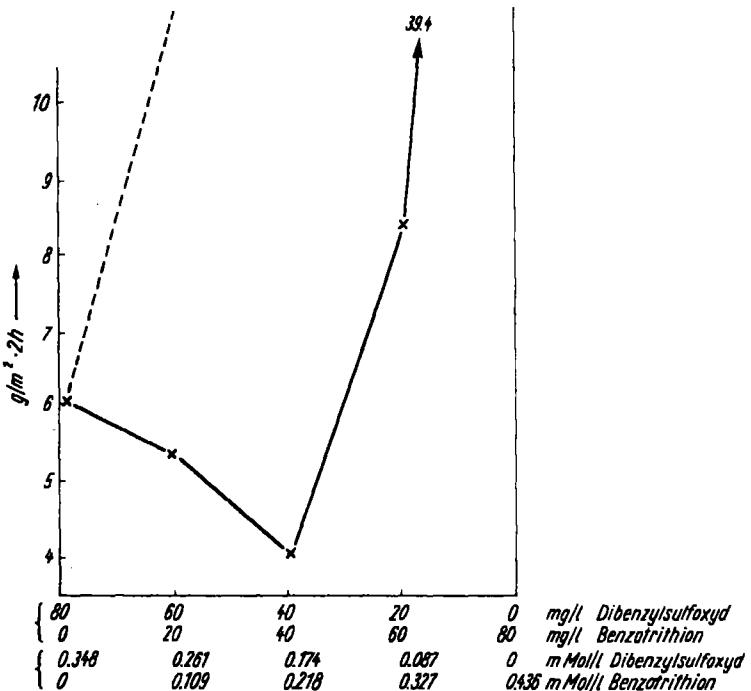


Bild 7
Schutzwirkung von Inhibitorgemischen gegen 20proz. Schwefelsäure bei 70°C; Versuchsdauer 2 h

G. Inhibitorenwirkung gegenüber Zink und Aluminium

Um die Wirkungsbreite der Inhibitoren festzulegen, wurden die Versuche auch auf (techn.) Zink und Aluminium ausgedehnt. Verglichen wurden die Trithione mit Propylen-trithiocarbonat, Dibenzylsulfoxid und Propargylalkohol. Vorbehandlung und Versuchsbedingungen waren analog denen beim Eisen; auf das Schmirgeln wurde verzichtet. Das Vorbeizen geschah beim Zink in 10proz. Essigsäure, beim Aluminium in 20proz. H_2SO_4 bei 20°C.

Zink

a) Zink in 5proz. HCl (bei 20° C, Dauer 1 h). Wie Tab. 5 zeigt, gab das Dibenzylsulfoxid einen ausgezeichneten

Substanz	zugesetzte Menge mg/l	gewichtsverlust mMol/l	% Schutz
Reine Säure	—	—	1210
Benzotriithion	60	0,326	1850
Dimethyltrithion	100	0,616	1450
Propylen-trithiocarbonat	100	0,666	37,4
Dibenzylsulfoxid	100	0,434	23,8
Propargylalkohol	500	8,93	97,2

Tabelle 5

Einfluß von Inhibitoren auf die Auflösung von Zink in 5proz. HCl bei 25° C. Versuchsdauer 1 h

Schutz, der bei 60 mg/l schon 97% betrug; auch das Propylen-trithiocarbonat schützte das Zink sehr gut. Die Trithione wurden sehr schnell reduziert und bewirkten nicht nur keinen Schutz, sondern sogar eine Erhöhung des Angriffs gegenüber der reinen Säure.

b) Zink in 20proz. H₂SO₄ (bei 50° C, Dauer 1 h). Hier hatten wieder (Tab. 6) alle untersuchten Stoffe eine

Substanz	mg/l	mMol/l	g/m ²	% Schutz
Reine Säure	—	—	~3370	—
Benzotriithion	60	0,326	1523	54,8
	100	0,545	492	85,4
Dimethyltrithion ...	100	0,616	1689	49,9
	200	1,23	670	80,1
Propylentrithiocarbonat	100	0,666	1648	51,1
	300	1,20	337	90,0
Propargylalkohol ...	500	8,93	1510	55,2
Dibenzylsulfoxid ...	40	0,174	264	92,2
	60	0,261	113	96,6
	100	0,434	47,4	98,6
	200	0,868	16,2	99,5
	300	1,30	5,26	99,8

Tabelle 6

Einfluß von Inhibitoren auf die Auflösung von Zink durch 20proz. H₂SO₄ (50° C., Dauer 1 Std.)

Schutzwirkung. Gegenüber den bald reduktiv zerstörten Trithionen und Trithiocarbonaten behielt das Dibenzylsulfoxid seine gute Wirksamkeit.

Die Kontrollbleche in der reinen Säure waren in 1 h völlig aufgelöst. Daher sind die Zahlenwerte für „% Schutz“, die ja Relativwerte für die Verminderung des Angriffs gegenüber dem in reiner Säure darstellen, weder exakt, noch den Werten der anderen Tabellen vergleichbar.

Aluminium

c) Aluminium in 5proz. HCl (bei 25° C, Dauer 2 h). Auch hier zeigt sich (Tab. 7) eine Schutzwirkung der verwendeten Stoffe; bei den Trithionen ist sie wegen der geringen Löslichkeit nicht überzeugend, Dibenzylsulfoxid und Propylentrithiocarbonat erweisen sich als wesentlich besser. Interessant ist der gute Schutz durch Propargylalkohol.

Substanz	zugesetzte Menge mg/l	gewichtsverlust mMol/l	% Schutz
Reine Säure	—	—	16,9
Benzotriithion	60	0,326	12,3
Dimethyltrithion	100	0,616	6,88
Propylentrithiocarbonat	100	0,666	2,80
Dibenzylsulfoxid	100	0,434	0,606
Propargylalkohol	500	8,93	1,25

Tabelle 7

Einfluß von Inhibitoren auf die Auflösung von Aluminium in 5proz. HCl bei 25° C. Versuchsdauer 2 h

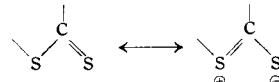
d) Aluminium in 20proz. H₂SO₄ (bei 70° C, Dauer 2 h). Hier konnte der an sich geringe Angriff auf das Metall (6,68 g/m² · 2 h) durch die Inhibitoren kaum beeinflußt werden. Dibenzylsulfoxid gab in einer Menge von 500 mg/l einen Schutz von 38%, Propargylalkohol bei 500 mg/l 16%.

Ergebnis: Bemerkenswert ist die große Wirkungsbreite des Dibenzylsulfoxides. Die Trithione und Trithiocarbonate zeigen auch bei Zink und Aluminium eine Inhibitorwirkung; sie hält sich allerdings meist in mäßigen Grenzen und wird durch Reduktion bald aufgehoben.

Auffällig ist die Erhöhung des Angriffs auf Zink in HCl durch die Trithione; daraus geht hervor, daß die Reduktionsprodukte der Inhibitoren beachtliche Beschleuniger der Metallauflösung sein können.

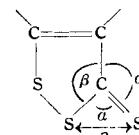
H. Zur Deutung der Inhibitorwirkung

Wie schon erwähnt, sind offenbar zunächst eine Reihe spezifischer Gruppen wesentlich für das Zustandekommen einer guten Inhibitorwirkung bei einem bestimmten Metall. Betrachten wir zunächst einmal die besonders wirksame Trithion-Gruppierung, von der gezeigt wurde, daß sie spezifisch ist. Die Affinität von Schwefel-Atomen, die ja stets über bewegliche Elektronen verfügen, zur Oberfläche von Metallen wie auch Metallsulfiden u. ä. ist lange bekannt. Bei der Flotation sulfidischer Erze zeigen z. B. Xanthogenate aus diesem Grunde besondere Wirksamkeit^{17, 18)}. Erinnert sei daran, daß der charakteristische, unangenehme Geruch von Silbermetall durch feste Adsorption von Schwefel-Verbindungen auf der Oberfläche zu deuten ist¹⁹⁾. Es ist also zunächst nicht überraschend, daß Trithione mit der „Anhäufung von Affinität“ in drei benachbarten Schwefel-Atomen Adsorptionsfähigkeit auf Eisenoberflächen besitzen. Dies genügt aber noch nicht zur völligen Klärung der großen Spezifität, denn eine Reihe anderer Schwefel-Verbindungen zeigt den Effekt nicht. Ein volles Verständnis erwächst erst, wenn man die geometrischen Verhältnisse¹⁾ betrachtet. Röntgenographische Untersuchungen an Trithion-Einkristallen, wie sie z. B. R. Kohlhaas freundlicherweise in Angriff genommen hat, sind zwar noch nicht abgeschlossen. Eingangs wurde aber die große Ähnlichkeit des Trithion-Systems mit dem Thioharnstoff geschildert (Grenzformen, Reaktionen, Verschiebung von Absorptionsbanden, z. B. bei Addukten). Es ist deshalb sicher in erster Näherung gestattet, für die Trithione in der Gruppe



für beide C-S-Abstände den beim Thioharnstoff ermittelten Wert einzusetzen. Dieser beträgt 1,66 Å²⁰⁾. Wegen der erwähnten Mesomerie I bis IV darf man für die Winkel α und β um das C-Atom je $360/3 = 120^\circ$ annehmen. Aus diesen Werten resultiert nun für den S-S-Abstand a in

der Gruppe

 ein Wert von 2,87 Å.


¹⁷⁾ Ph. Siedler, diese Ztschr. 56, 317 [1943].

¹⁸⁾ O. Neuhoeffer: „Grundlagen der Schwimmmaufbereitung“, Th. Steinkopff, Dresden 1948.

¹⁹⁾ E. Raub, diese Ztschr. 47, 673 [1934].

²⁰⁾ Strukturber. III, 749 (1933-1935) Akadem. Verlagsges. Leipzig 1937.

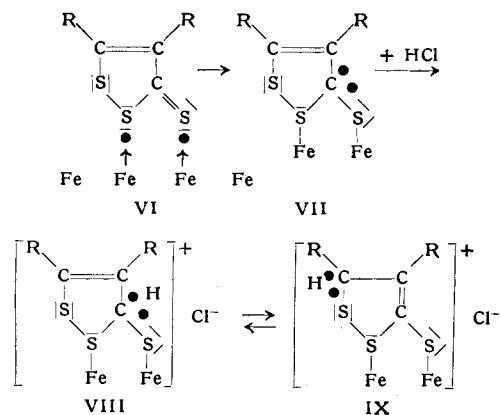
Dieser wahrscheinlichste Abstand a ist nun bemerkenswerterweise praktisch identisch mit dem Fe–Fe-Abstand im α -Eisengitter²¹⁾. Eine Auflagerung von Trithion-Molekülen auf eine Eisenoberfläche ist deshalb geometrisch überall begünstigt, wo möglichst ungestört kristalline Eisenbereiche an der Oberfläche liegen.

Bei einem Winkel β von 110° würde für $\alpha = 125^\circ$ resultieren, was $a = 2,94 \text{ \AA}$ zur Folge hätte, also eine Vergrößerung um noch nicht 4%; das würde unseren Überlegungen wenig Abbruch tun.

Der Versuch zeigt übrigens immer, daß eine „ausgeruhte“, gut geordnete Oberfläche gut und rasch geschützt wird. Ein Blumendraht, in heiße Salzsäure mit Trithion gebracht, zeigt keine Wasserstoff-Blasen mehr, außer an der kleinen frischen Schnittfläche. Auch die in den Versuchen verwendeten Eisenbleche zeigen diesen Effekt an den Schnittflächen; er ist dem mit der Materie vertrauten wohl bekannt, kommt aber gerade bei wirksamen Inhibitoren am besten zur Geltung. Eisenpulver schließlich führt in der Hitze rasch zur Reduktion der Trithione. Auch Wickert und Mitarbeiter²²⁾ zeigten, daß Aktivstellen langsamer geschützt werden als geordnete Bereiche.

Diese geometrische Betrachtungsweise präzisiert also die Vorstellung, wie ein Trithion oder ähnlicher Inhibitor sich auf der Metalloberfläche orientiert. Diese morphologische Betrachtung weist nun den Weg zu einer chemischen; die prinzipielle Reduzierbarkeit der Trithione durch Metalle zeigt ja, daß auch ein chemischer Vorgang stattfindet, über einen rein physikalischen hinaus. Während Inhibitoren wie Amine offenbar „einbeinig“ aufwachsen, scheinen Trithione und ähnliche, besonders aktive Inhibitoren „zweibeinig“ auf dem Metallgitter verankert zu werden. Im Sinne der Arbeiten und Vorstellungen von Neuhaus²³⁾ und Willem²⁴⁾ sollten also Trithione auf Fe-Einkristallen orientiert aufwachsen.

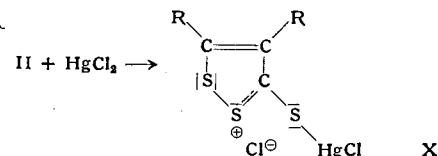
Die beiden S-Atome der Gruppe S=C=S treten also mit benachbarten Fe-Atomen in Elektronenaustausch. Die beteiligten Fe-Atome brauchen nur je ein Elektron (nur diese sind als Punkte eingezeichnet, die anderen paarweise als Strich in der Eistertschen Schreibweise) in das bewegliche Trithion-Elektronensystem abzugeben. Mit den übrigen Elektronen können sie in der metallischen Bindung im Gitterverband verankert bleiben, sofern sie durch den ringsherum allenthalben analog aufwachsenden, dicker werdenden und schlecht benetzbaren Trithion-Film abgedeckt bleiben. Die Formelbilder VI–IX sollen das näher beleuchten:



²¹⁾ Gmelins Handb. anorg. Chem. Band Fe [A] 246.
²²⁾ K. Wickert, E. Böhmiert u. H. Pilz, Werkst. u. Korros. 1, 106 [1950].
²³⁾ A. Neuhaus, diese Ztschr. 64, 158 [1952]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 178 [1948].
²⁴⁾ J. Willem, Naturwiss. 38, 211 [1951]; Z. Naturforsch. 2b, 89 [1947]; Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 17 [1944].

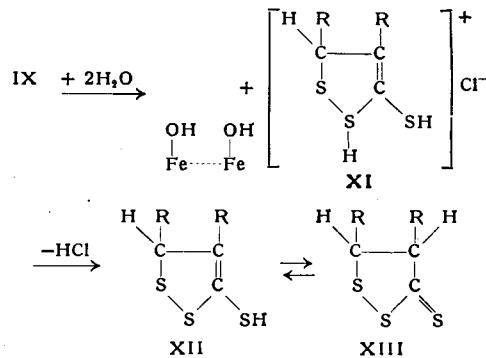
Zum Einspringen des linken Fe-Elektrons ist selbstredend die zu I mesomere Form II erforderlich. Diese beiden Elektronen wandern in das bewegliche Trithion-Elektronensystem ein; am zentralen C treten sie als zusätzliches Elektronenpaar auf.

Die C=S-Doppelbindung ist aufgelöst, das Elektronenpaar verursacht den Einfang eines Protons aus der Säure am C₁ (VIII) oder gleichberechtigt – infolge Allyl-Synonie – am C₃ (IX). Das Ganze trägt positive Ladung (Sulfoniumsalz) kompensiert durch das Cl[–]-Anion aus der Salzsäure. In dieser Oberflächenverbindung haben die beiden sich einwertig betätigenden Fe-Atome verschiedenen Bindungstyp; das rechte ist mercaptidartig (im Grenzfall also heteropolar) gebunden in ähnlicher Weise, wie wir die Addition von Alkylhalogeniden wie Schwermetallsalzen (V) an Trithione II deuten.



Das linke Fe-Atom ist der dritte Substituent eines Sulfonium-Schwefels. Daß Metalle letztere Funktion ausüben können, zeigt die Addition vieler Metallsalze an Thioäther zu Addukten²⁵⁾ ähnlichen Bindungstyps wie die durch analoge Addition von Alkylhalogeniden an Sulfide gebildeten Sulfoniumsalze.

Durch die beiden den Fe-Atomen entstammenden Elektronen ist also – unter Mitwirkung der Salzsäure – das Trithion als Dihydro-trithioniumsalz an das Eisen „heranhydriert“ worden. Daß die Dihydrostufe vorliegt, wird plausibel, wenn man sich die Fe-Atome abhydrolysiert denkt.



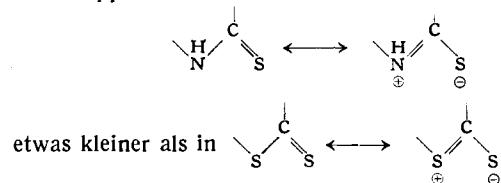
Die hier entwickelte Vorstellung erklärt zunächst nur das Zustandekommen einer Mono-Schicht. Der Film ist aber zweifellos viel dicker; ein Eisenblech, kurze Zeit in Trithion-haltige Säure gelegt, wirkt nach dem Herausziehen wie eingefettet. Die wäßrige Lösung benetzt sehr schlecht, wie auch durch starke Veränderung der Benetzungswinkel (darüber sei später berichtet) objektiver dokumentiert wird. Die aufwachsende Schichtdicke soll in Zusammenarbeit mit W. Herr (Mainz) durch Verwendung von Trithion mit markiertem S bestimmt werden.

Alles spricht dafür, daß als ferro-phile Gruppe dem Eisen aufwächst. Das Trithion wird dadurch gezwungen, der Lösung die hydrophobe Seite zuzukehren, sich also entgegengesetzt zu orientieren, wie es sich als (nachgewiesenermaßen) oberflächenaktiver Stoff in der Grenzfläche Luft-Wasser orientiert. Sein Aufwachsen

²⁵⁾ Z. B. Dibenzylsulfid + FeCl₃: A. Forster, C. Cooper, G. Yarrow, J. chem. Soc. [London] 111, 811 [1917].

ist übrigens — wie Leitfähigkeitsmessungen zeigen, über die erst später berichtet werden soll — zeitlich zu verfolgen. Hierfür gibt es mehrere plausible Möglichkeiten. Einmal kann das eingefangene Proton an eine weitere — in den Grenzformen ja zwitterionische — Trithion-Molekel weitergereicht werden, dessen positive Seite sich an die ursprüngliche Stelle des Protons im ersten „anhydriert aufgewachsenen“ Trithion setzt. Anderseits kann das kompensierende Cl-Anion durch die negative Seite eines zwitterionischen Trithions ersetzt werden. In beiden Fällen kann der Vorgang kettenartig weiterlaufen, bis das Gleichgewicht gegenüber der lösenden Kraft des Milieus erreicht ist. Entscheidend wäre in beiden Fällen der zwitterionische Charakter des Inhibitors. Andere Möglichkeiten bestünden im einfachen Anwachsen von Trithionium-hydrochlorid (oder auch — ferrochlorid) an die erste Schicht des an das Eisen fixierten Dihydro-chlorids, im Sinne der schönen Arbeiten von G. Scheibe²⁶). Das würde bedeuten, daß ebenso viele Cl-Anionen im Film enthalten wären wie Trithion-Moleküle, bei einem FeCl_2 -Addukt doppelt so viele. Auch darüber hoffen wir entscheiden zu können durch Parallelversuche einmal mit Trithion mit markiertem S, einmal mit markierter Salzsäure. Bemerkt sei hierzu noch, daß Trithione gegen Salzsäure allgemein besser schützen als gegen Schwefelsäure, und daß Trithionium-methylhalogenide in Wasser schwer, -sulfate dagegen leicht löslich sind.

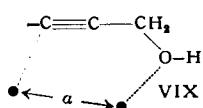
Diese bei den Trithionen morphologisch-chemisch abgeleiteten Vorstellungen lassen sich nun zwangsläufig auf andere aktive Inhibitoren übertragen. Bei den Stoffen vom Typ des Mercaptobenzthiazols leuchtet das ohne weiteres ein. Bei den Thioharnstoff-Derivaten ebenfalls, wenn man an die erwähnte chemische Verwandtschaft des Grundstoffes zu den Trithionen denkt. Nur sind die Abstände in der Gruppe



In allen Fällen treten zwitterionische Grenzformen auf.

Beim Dibenzylsulfoxid ist die Deutung deshalb schwieriger, weil nicht feststeht, ob es selbst oder ein Reduktionsprodukt, etwa das (für direkte Verwendung zu wenig lösliche) Sulfid, der eigentliche Inhibitor ist, und wieweit die durch Phenyl und SO flankierten, also beträchtlich acidifizierten CH_2 -Gruppen als Protonen-Donatoren mitspielen.

Leichter scheint uns die überraschende Wirkung der von Ebel und Sauer²⁷⁾ aufgefundenen Inhibitorwirkung der α -Acetylenalkohole erklärbar. Daß Butindiol fast ebenso wirkt wie Propargylalkohol, beweist, daß das „saure“ Acetylen-H an der Wirkung nicht beteiligt ist. Die geometrische Konstruktion der wirksamen Gruppe mit den gestreckten Valenzen an den Acetylen-C-Atomen

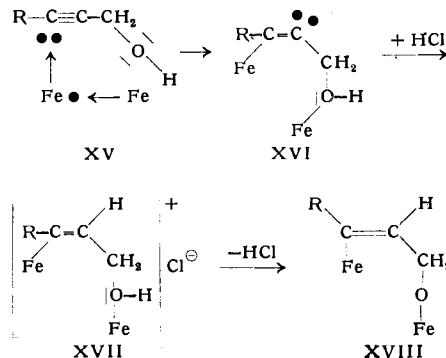


und im übrigen der normalen Valenzwinkelung unter Verwendung der bekannten Atomabstände²⁸⁾ ergibt, daß die

²⁶⁾ G. Scheibe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 283 [1948]; diese Ztschr. 50, 51, 212 [1937].

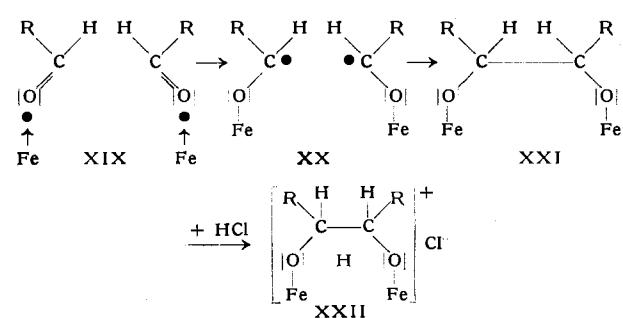
²⁷⁾ F. Ebel u. O. Sauer, DRP. 744789 der I.G.Farben v. 25. I. 1944.
²⁸⁾ R. Trambarulo u. W. Gordy, J. chem. Physics 18, 1613 [1950].

punktierten Linien, auf denen anreagierende Atome zu erwarten sind, sich nähern. In der Entfernung, wo nun zwei Fe-Atome in Elektronentausch mit der Molekel treten können (durch dicke Punkte markiert), kommt wieder recht genau ein a von ungefähr dem Fe-Fe-Abstand im α -Eisen-gitter heraus. Als wahrscheinlichster Chemismus ergibt sich dann: das linke Fe gibt zwei Elektronen an das Acetylen-C und holt sich vom rechten Fe ein Elektron nach, so daß wieder zwei benachbarte Oberflächen-Fe-Atome je ein Elektron abgegeben haben. Der weitere Vorgang ist dem in den Trithionen vermuteten trotz der großen stofflichen Verschiedenheit überraschend ähnlich; die Dreifach-Bindung geht in eine Doppelbindung über, das mittlere C erhält ein Elektronenpaar, welches ein Proton aus der Säure bindet, während das Cl-Anion entweder die Kompen-sation des in Oxoniumbindung getretenen Sauerstoffs übernimmt oder (XVIII) dem Hydroxyl ein Proton entzieht.



Das linke Fe ist metallorganisch, das rechte als Alkoholat gebunden; Hydrolyse würde auch hier wieder zum Di-hydro-Derivat, einem Allylalkohol führen. Diese Reaktionen liegen ganz analog denen der Trithione, und die chemischen Potenzen zum Aufwachsen von Polyfilmen scheinen ebenso gegeben wie dort.

Bei konsequenter Anwendung dieser chemisch-morphologischen Überlegungen käme man auch zu einer naheliegenden Deutung der (schwächeren) Schutzwirkung durch einfache Aldehyde. Die Formelreihe zeigt, daß zwei benachbarte Metallatome, wieder unter Einstreu von je einem Elektron, hier zur Pinakon-Bildung aus zwei benachbarten adsorbierten Aldehyd-Molekülen führen.



Es sei dahingestellt, ob die letzte Stufe, also das Einfangen des H^+ aus der Säure in eine Proton-Brücke, verwirklicht ist. Die Eigenschaften der Glykole und Pinakone sprechen nicht dagegen, der O—O-Abstand erscheint dafür allerdings reichlich groß.

Wie aus den Versuchen an Zink (hexagonal dichteste Kugelpackung, $a = 2,63 \text{ \AA}$) und Aluminium (kubisch flächenzentriert, $a = 4,04 \text{ \AA}$, der kleinste Atomabstand auf der Oberfläche von einem Kantenatom der Elementarzelle zum flächenzentrierten Atom ist $2,86 \text{ \AA}$) hervorgeht,

ist die Übereinstimmung des Atomabstandes S ... S und Me ... Me natürlich noch nicht ausreichend für eine Inhibitorwirkung. Es gehören dazu, wie oben schon erwähnt, noch Affinität, günstige Löslichkeitsverhältnisse, nicht zu große Reduzierbarkeit usw.

Wie verwickelt die Faktoren ineinanderspielen, zeigt das Beispiel des Propylen-trithiocarbonats, das trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit mit den Trithionen bei Zink in HCl einen ausgezeichneten Schutz bietet, während die Trithione hier völlig versagen.

Erinnert sei zum Schluß noch an die von *Prelog*²⁹⁾ angegebene morphologische Deutung für seine elegante Ausnutzung der Acyloin-Synthese aus Diestern und Natrium zur Gewinnung sonst äußerst schwer zugänglicher mittelgroßer Ringsysteme. Unsere Auffassung unterscheidet sich von der *Prelogschen* nur darin, daß wir das Einfangen des Metallelektrons am O annehmen, *Prelog* am C.

Wir hoffen, mit diesen Ausführungen gezeigt zu haben, daß die chemische, die moderne stereochemische und die elektronentheoretische Erfahrung das Verständnis der Inhibitorwirkung vertiefen kann. Die Stereochemie wird auch heute noch viel zu einseitig lediglich auf die Einzelmolekel bezogen. Die Kenntnis quantitativer Größen, die uns die Strukturphysik schenkte, wird, so will uns scheinen, vom Chemiker, Physiologen und Pharmakologen noch immer zu wenig verwertet. 1937 gaben wir Abbildungen von *Stuartschen* Kalottenmodellen und versuchten, deren

²⁹⁾ V. *Prelog*, L. *Frenkiel*, M. *Kobelt* u. P. *Barman*, Helv. Chim. Acta 30, 1741 [1947]. Anm. bei der Korrektur: K. *Ziegler* hat die Hydrierung von Butadien an Na zu *cis*-Buten an Hand morphologischer und Abstands-Betrachtungen gedeutet; Handbuch der Katalyse (Schwab) VII, 1. Hälfte, S. 121. (Springer, Wien 1943).

Bedeutung für den organischen Chemiker nachzuweisen³⁰⁾; es hat eines Jahrzehnts bedurft, bis sie allgemein erkannt wurde. Es gilt, eine *Hetero-Stereochemie* aufzubauen; die doch weitgehend erforschten Tatsachen über Molekellbau, Abstands- und Winkelwerte müssen dem Studium der Reaktionen zwischen verschiedenen Molekülen, homogenen und heterogenen, prinzipiell zu Grunde gelegt werden. *K. Freudenberg* gab den befruchtenden Anstoß zum Studium der Einschlußverbindungen (Literaturübersicht bei *Bengen*³¹⁾, *Schlenk jr.*³²⁾, *Powell*³³⁾, *Cramer*³⁴⁾), an Hand raumerfüllender Modelle; *Eucken* und *Wicke*³⁵⁾, verdanken wir wertvolle Hinweise auf geometrische Faktoren bei der heterogenen Katalyse, über die *Griffith*³⁶⁾ den ersten Versuch einer Zusammenstellung machte. In der Pharmakologie deutet sich allenfalls (Östrogene, Stoffe mit Curarewirkung u. a.) die Bedeutung geometrischer Faktoren an; hier und in der Physiologie dürften molekulare Dimensionen und innermolekulare Abstände den ersten Steckbrief zur Ermittlung des oft noch unbekannten Substrats am Wirkungsort geben. Sehr weit ist der Chemiker in der Synthese von Pharmaka noch entfernt vom Wirken eines unter Benutzung lauter bekannter Faktoren konstruktiv arbeitenden Ingenieurs. Auf dem Gebiet der Inhibitoren dürfte die Prognose ein wenig optimistischer liegen. Inhibitorenchemie und Pharmakologie stehen nicht ganz so entfernt, wie es bei oberflächlicher Betrachtung erscheint.

Eintrag am 9. September 1952 [A 460]

³⁰⁾ A. *Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 528, 181 [1937].

³¹⁾ M. F. *Bengen*, diese Ztschr. 63, 207 [1951].

³²⁾ W. *Schlenk jr.*, Fortschr. chem. Forschg. 2, 92 [1951].

³³⁾ H. M. *Powell*, Nature [London] 168, 11 [1951].

³⁴⁾ Fr. *Cramer*, diese Ztschr. 64, 437 [1952].

³⁵⁾ z. B. E. *Wicke*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 279, 288 [1949].

³⁶⁾ R. H. *Griffith*: in „The Mechanism of Contact Catalysis“, 2nd Edition, Oxford University Press 1946.

Borsäure-Bestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten

Von Dr. WALTER OTTING, Heidelberg

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Es werden die verschiedenen Methoden zur Borsäure-Bestimmung und Veraschung von Substanzen auf ihre Brauchbarkeit zur Analyse pflanzlicher und tierischer Produkte untersucht. Die zur Analyse geeigneten Verfahren zur Aufarbeitung der Proben und zur Bor-Bestimmung werden genau beschrieben.

Während des ersten Weltkriegs reifte die Erkenntnis, daß geringe Mengen Borsäure zum Gedeihen mancher Pflanzen unbedingt notwendig sind, während eine zu große Menge Borsäure den Ertrag vieler Feldfrüchte stark herabsetzen kann. Deutschland ersetzte damals den Chilesalpeter durch synthetischen Natronsalpeter, der frei ist von Borsäure. Die USA konnten keine deutschen Kalisalze mehr einführen und waren gezwungen, kaliarme Salzlagerstätten abzubauen, die relativ reich an Borsäure waren, die auf diese Weise mit auf die Felder gelangte. Seit dieser Zeit sind viele Untersuchungen angestellt worden, die sich mit dem Einfluß kleinstter Borsäure-Mengen auf das Wachstum und den Ertrag der wichtigsten Kulturpflanzen befassen.

A. Quantitative Bestimmungsmethoden von Borsäure

Zur quantitativen Bestimmung von Borsäure gibt es verschiedene Methoden, die sich aber für die Bor-Bestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten nicht alle eignen. Da noch kein für Borsäure spezifisches schwerlösliches Salz bekannt ist, das es erlaubt, Borsäure aus einer

größeren Menge anderer Substanzen selektiv abzuscheiden, muß zur gravimetrischen Borsäure-Bestimmung diese zunächst durch Abdestillation als Borsäure-methylester von den Fremdstoffen abgetrennt werden. Sie läßt sich dann durch Eindunsten des Destillats und Ausglühen des Rückstands in Gegenwart von $MgO^1)$, $CaO^2)$ oder $Na_2WO_4 + WO_3^3)$ als B_2O_3 wägen. Auch in Form von KBF_4 wurde Borsäure gravimetrisch bestimmt⁴⁾. In Gegenwart von Weinsäure läßt sich Borat mit Barium in Form eines in Wasser schwer löslichen komplexen Bariumborotartrats der Zusammensetzung $4(CO_2\text{--}CHOH\text{--}CHOH\text{--}CO_2)^2 \cdot 2(BO_2) \cdot 5Ba^{2+} \cdot 2H_2O$ fällen^{5, 6)}. 1,55% des Niederschlags entfallen auf Bor, während der Bor-Gehalt in B_2O_3 31% und in KBF_4 8,6% beträgt. Alle diese

¹⁾ Th. *Rosenbladt*, Z. analyt. Chem. 26, 18 [1887].

²⁾ F. A. *Gooch*, ebenda 26, 364 [1887].

³⁾ F. A. *Gooch* u. L. C. *Jones*, Z. anorg. Chem. 19, 417 [1899].

⁴⁾ C. *Thaddeeff*, Z. analyt. Chem. 36, 568 [1897].

⁵⁾ J. A. *Gautier* u. P. *Pignard*, Mikrochen. 36/37, 793 [1951].

⁶⁾ Die von J. A. *Gautier* und P. *Pignard*⁵⁾ angegebene Summenformel $Ba_5B_4C_{12}H_4O_4 \cdot 4H_2O$ stimmt nicht mit den angeführten Analysenwerten überein. Bei der Aufstellung der Formel wurde für Weinsäure $(CO_2\text{--}CHOH\text{--}CO_2)^2$ statt $(CO_2\text{--}CHOH\text{--}CHOH\text{--}CO_2)^2$ eingesetzt. Es errechnen sich 2 statt 4 Kristallwasser. Von den analytisch (durch Erhitzen der Substanz auf 300°C) gefundenen 6 Wasser-Molekülen entstammen 4 den 4 Weinsäuremolekülen.