

Über die Wirkung von Alkynolen als Säurebeizinhibitör

Von Kazumi YAMAMOTO

(Eingegangen am 26. April, 1954)

Einleitung

Zur Entfernung des Rostes von Eisen oder Stahl durch Säurebeize werden verschiedene Substanzen als Beizinhibitör verwendet, die die Auflösung von Eisen oder Stahl an sich schützen. Als solche Substanzen sind Stärke, Mineralöl, organische Basen, Salze des ArSENS oder Antimons, Jodide, Phosphate, Benzoate, organische Schwefelverbindungen usw. schon wohl bekannt.

Jüngst hat Reppe¹⁾ in seinem Buche veröffentlicht, dass Propargylalkohol und Butin-2-diol-1,4, welche beide aus Acetylen und Formaldehyd unter erhöhtem Druck hergestellt werden können, vorzügliche Säurebeiz-

inhibitör sind, jedoch eingehende Data sind noch unbekannt.

In vorliegender Abhandlung sollen die Wirkungen der Alkynole erörtert werden.

Arbeitungsmethode

Experiment wurde nach der Einweichungsmethode durchgeführt, unter Verwendung von Probestücken des wohl polierten schweissbaren Stahls in einer Form rechteckiger Platte.

Fünf bis sechs Probestücke wurden in der Inhibitör enthaltenden wässrigen Säurelösung unter Rührung bei einer konstanten Temperatur eingeweicht und einer nach dem andern mit der bestimmten Zeit aufgehoben und nach der Wäsche mit Wasser und Alkohol, in Exsikkator getrocknet und dann gewogen.

Die Ätzung wurde durch den Zerfressungsgrad, der nach folgender Gleichung definiert wird, ausgedrückt.

1) W. Reppe, "Acetylene Chemistry," Charles A. Meyer Co., N. Y. (1949), S. 96.

$$Z = \frac{\text{Gewichtsverlust des Probestücks (g)}}{\text{Spezifisches Gewicht Probestücks} \times \text{Oberfläche desselben (cm}^2\text{)}}$$

Demnach soll der Zerfressungsgrad Z die Dimension von cm. haben und die Tiefe der Ätzung für je eine Einheitsoberfläche des Probestücks bedeuten.

Experiment wurde zuerst in bezug auf die Inhibitorwirkung des Propargylalkohols für Salzsäure bis ins einzelne ausgeführt und danach hinsichtlich der verschiedenen Abkömmlinge.

Experimentelle Resultate

A. Der Effekt der Menge des Propargylalkohols. — Bei der praktischen Rostentfernung wird 8 bis 10 %-ige Salzsäure verwendet. Ich habe jedoch ziemlich konzentrierte Salzsäure, d. h., 20 %-ige, zum Versuch angestellt, um die Wirkung von der Probe auszudehnen. Experimentelle Resultate, die bei 24°C. erhalten wurden, sind in Figur 1 (dicke Linie) und 2 dargestellt.

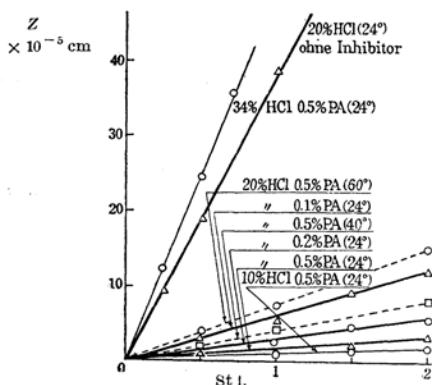


Fig. 1

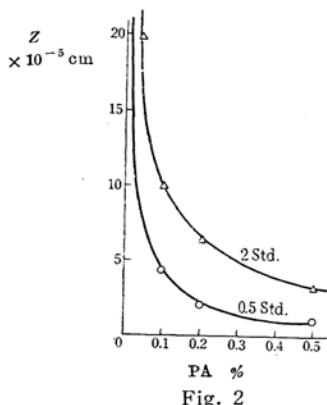


Fig. 2

Bei der Auflösung von Eisen durch Salzsäure ist es schon bekannt, dass sie gegen die Laufzeit in linearem Verhältnis steht. Das ist der Fall auch hier. Von obigen Figuren kann man verstehen, dass die Inhibitorwirkung des Propargylalkohols sehr bemerkenswert ist und eine wirksame

Grenzkonzentration desselben (0.5%) vorhanden ist.

Auf solche Weise kann der Zerfressungsgrad im Falle der Anwesenheit von Propargylalkohol mit $Z=1.75 \times 10^{-5} t$, wobei t die Laufzeit (Std.) bedeutet, ausgedrückt werden, dementgegen im Falle der Abwesenheit desselben mit $Z=3.75 \times 10^{-4} t$ (Fig. 1).

B. Einfluss der Temperatur. — Unter der Verwendung von 20%iger Salzsäure, in der Propargylalkohol (0.5%) enthalten ist, wurde der Zerfressungsgrad bei 24°, 40° und 60°C. bestimmt. Die Resultate sind in Figur 1 (punktierter Linie) und 3 dargestellt, von welchen man verstehen kann, dass eine Steigerung der Temperatur die Inhibitorwirkung des Propargylalkohols vermindert.

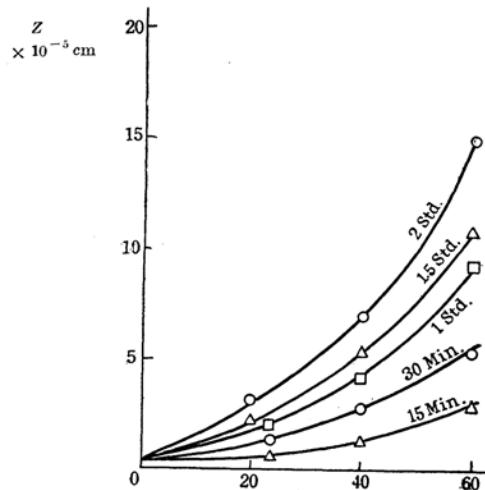


Fig. 3

C. Konzentration der Salzsäure. — Die Auflösung von den Probestücken durch Salzsäure verschiedener Konzentrationen, in der je 0.5 % Propargylalkohol enthalten ist, wurde bei 24° beobachtet.

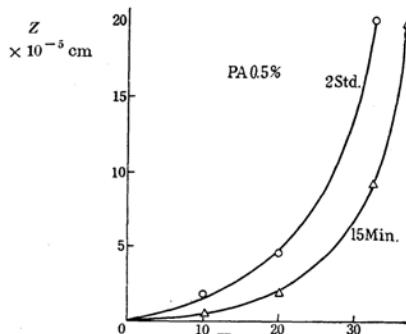


Fig. 4

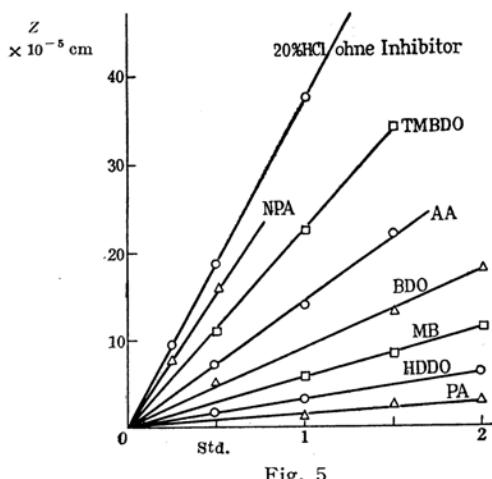
Die Resultate sind in Figur 1 (dünne Linie) und 4 dargestellt.

Bei der Konzentration von Salzsäure über 25% ist die Inhibitorwirkung eindeutig dahingeschwunden. Es scheint mir, dass dies seinen Ursprung darin habe, dass des Propargylalkohols eigentümliche dreifache Bindung verloren geht, da es wohl bekannt ist, dass Propargylalkohol unter Bildung von Chlorallylalkohol leicht Chlorwasserstoff addiert.²⁾

D. Sparbeizwirkung von anderen Abkömmlingen.—Aus dem Gesagten wurde es klar dass Propargylalkohol bemerkenswerte Sparbeizwirkung hat. Demnach habe ich die Wirkung der unten zusammengefassten verschiedenen Abkömmlinge und der einigen olefinischen und gesättigten Alkohole untersucht, um den Mechanismus der Inhibitorwirkung derselben klar zu erkennen.

Verbindung	Formel	Abbreviation
Propargylalkohol	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	PA
Butin-2-diol-1,4	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	BDO
3-Methylbutin-1-ol-3 ($\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$		MB
1, 1, 4, 4-Tetramethylbutin-2-diol-1,4 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$		TMBDO
Hexadiin-2,4-diol-1,6 $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$		HDDO
Allylalkohol	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	AA
n-Propylalkohol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	NPA

Experimente wurden in bezug auf 20%-ige Salzsäure, die je 0.5% von Inhibitor enthielt, bei 24° durchgeführt und deren Resultate sind in Figure 5 illustriert.



Wie man von Figur 5 verstehen kann, werden die folgenden Schlüsse gezogen:

1. In bezug auf die gleichen Kohlenstoffatom besitzenden Alkohole nimmt deren

2) W. Reppe u. a., D.R.P. 764595.

Wirkung mit Zunahme von Unsatigungsgrad zu. (PA>AA>NPA)

2. Die Zunahme von Methylgruppe erniedrigt die Wirkung von Acetylenalkohol. Es scheint mir dies auf eine sterische Hinderung zurückzuführen. (PA>MB, BDO>TMBDO)

3. Hexadiindiol ist auch so wirksam wie Propargylalkohol.

E. Das Andere.—Die Sparbeizwirkung von Propargylalkohol für Schwefelsäure anstatt Salzsäure wurde ebenfalls probiert. Diese Resultate sind in Figur 6 gezeigt.

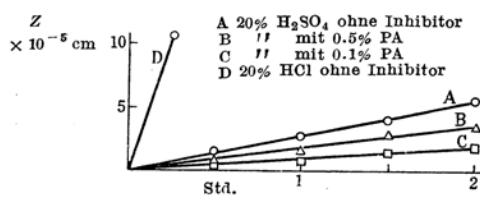


Fig. 6

Nicht nur die Probestücke von Eisen sondern auch die von Zink und Aluminium wurden unter Verwendung von 20%-iger Salzsäure, die 5% von Propargylalkohol enthält ausprobiert. Jedoch Propargylalkohol hat die Inhibitorwirkung für solche Metalle beinahe nicht gezeigt.

Betrachtung der Resultate

Der Mechanismus der Sparbeizwirkung bisher bekannter Inhibitoren wird ungefähr in drei Klassen eingeteilt.

1) Inhibitor, der auf der Oberfläche des Eisens unlöslichen, dünnen Film bildet, wie Phosphate, Benzoate. 2) Inhibitor, der an sich positiv geladen ist und der auf der Grenzlinie des Kristalls von Metall, die die Anode der Lokalbatterie bildet, absorbiert wird, wie Stärke, organische Basen, Arsenverbindungen usw. 3) Inhibitor, der die Diffusionsgeschwindigkeit des Metallions auf dem Metall verspätet, wie Mineralöl usw.

Jedoch scheint es mir, dass die Wirkung der Alkynole keiner Gruppe angehört.

Jüngst hat Lüttringhaus³⁾ die Sparbeizwirkung der Trithion und der Alkynole durch die chemisch-morphologische $\text{-C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen-Theorie erklärt.

Nur, mit diesem Experiment möchte ich nicht schliessen und stelle darüber eine Erläuterung auf.

In meiner Arbeit wurde gezeigt, dass auch Methylbutinol, die oben besagte $\text{-C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe nicht hat, die die Sparbeizwirkung bietet, und dass selbst Allylalkohol, wenn es

3) A. Lüttringhaus, H. Goetze, *Angew. Chem.*, **64**, 66 (1952).

auch gering ist, die Wirkung hat. Aber die experimentellen Resultate hinsichtlich der Alkynolabkömmlinge stellen dar, dass die Existenz der Methingruppe ($\text{HC}\equiv$) nicht gerade bedeutsam ist.

Folglich scheint es mir, dass doppelte oder dreifache Bindung in Molekül auf die Wirkung wesentlich Beziehung habe. Das heisst, die Rolle von OH-Gruppe ist nichts anderes als der Beitrag zur Löslichkeit für wässrige Säurelösung.

Meiner Meinung nach würde π -Bindung ungesättigter Verbindungen auf dem ferromagnetischen Metall wie Eisen durch eine Art induzierter, magnetischer Polarisation aufgebrochen. Und dann würden diese Verbindungen an Oberfläche—Fe—Atome mit Koördinationsbindung unter Bildung von dem Schutzfilme verbunden.

Schlusswort

Gemäss der Suggestion von Reppe wurde

Sparbeizwirkung von Propargylalkohol und dessen Abkömmlingen ausgeprobt.

Es wurde beobachtet, dass Acetylenalkohole und Glykole mehr oder wenig Sparbeizwirkung haben und deren Unterschied hauptsächlich auf den sterischen Faktor der Verbindungen zurückzuführen ist.

Diese Wirkung wäre auf Grund der Koördinationsbindung von ungesättigten Verbindungen mit Oberfläche—Fe—Atome zu erklären.

Den Herren Dr. K. Yoshikawa und K. Maki danke ich für ihre fördernde Unterstützung und stetige Leitung zu dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde am 21. Feb. 1953 im Rahmen der Versammlung der japanischen chemischen Gesellschaft-Kyushu-Zweigabteilung in Omuta mündlich veröffentlicht.

*Mitsui Chemical Industry Co.
Miike Dyestuff and Chemical Works,
Omuta, Fukuoka*