

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen*

Summary

Inorganic membranes show a selectivity for ion permeation. The theory of selective membranes is applied to corrosion phenomena. This discussion includes the formation of instable zinchydroxidechloride in solutions containing Cl^- and HCO_3^- as well as the agglomeration of FeSO_4 in the corrosion process of iron in a SO_2 containing atmosphere.

Ausgedehnte Untersuchungen an Membransystemen haben im wesentlichen gezeigt, daß anorganische Fällungsmembranen für die membranaufbauenden Ionensorten undurchlässig sind und daß Membranen mit Festladungen je nach dem Vorzeichen der Ladung für Anionen oder Kationen sperren. Es sei auf die Untersuchungen von HONIG und HENGST¹ und von HIRSCH-AYALON² an Bariumsulfatmembranen sowie auf die klassischen Arbeiten von MEYER und SIEVERS³ verwiesen.

Anscheinend ist bisher nie versucht worden, feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen zu betrachten. Es soll nun gezeigt werden, daß sich mit dem permeationsselektiven Verhalten bestimmter Korrosionsprodukte bisher ungeklärte Einzelheiten von Korrosionsmechanismen zwanglos interpretieren lassen.

1. Die Bildung von Zinkhydroxidchloriden neben Zinkhydroxidcarbonat

In Lösungen, die Hydrogencarbonat und Chlorid enthalten, ist das schuppige Pentazinkhexahydroxid-dicarbonat (PZHC) das thermodynamisch stabile Korrosionsprodukt. Trotzdem lassen sich auf Zinkblechen, die in solchen Lösungen korrodieren, die Zinkhydroxidchloride II und III [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Zn}_5(\text{OH})_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$] nachweisen⁴. Eine eingehende Untersuchung ergibt, daß sich die Zinkhydroxidchloride stets unter einem «Iglu» von PZHC finden (Abb. 1).

* Eingegangen am 5. Juni 1970.

¹ E. P. HONIG und J. H. TH. HENGST, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 491.

² P. HIRSCH-AYALON, *Electrochim. Acta* 10 (1965) 773.

³ K. H. MEYER und J.-F. SIEVERS, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 649, 665.

⁴ R. GRAUER, U. GUT und K. BLASER, *Corros. Sci.* 10 (1970) im Druck.



Abb. 1. Anhäufungen von Zinkhydroxidcarbonat auf Zink, entstanden in $10^{-2}M$ NaCl, $2 \times 10^{-3}M$ NaHCO_3 . Unter den «Iglus» finden sich Zinkhydroxidchloride. $\times 8$

Wird angenommen, daß das PZHC des «Iglus» für Zn^{2+} und HCO_3^- undurchlässig ist, so kann die Bildung der in der Lösung instabilen Zinkhydroxidchloride erklärt werden: Werden an der mit PZHC überdeckten Anode weiterhin Zinkionen generiert, so kann die Elektroneutralität im abgeschlossenen Anodenraum nur durch Eindringen von Chloridionen oder durch Austreten von Wasserstoffionen gewährleistet werden. Da die Versuchslösungen schwach alkalisch sind, ist die Wasserstoffionenkonzentration sehr klein. Somit wird die Elektroneutralität vorwiegend durch Eindringen von Chloridionen hergestellt. Die Hydrogencarbonatkonzentration wird im abgeschlossenen Anodenraum praktisch null, und somit sind schließlich die Bildungsbedingungen für die Zinkhydroxidchloride gegeben.

Die Bildung der PZHC-Iglus ist nicht an die Gegenwart von Chlorid gebunden^{4,5}. Sie bilden sich immer dann, wenn bei hohen lokalen Anodenstromdichten der Anodenraum durch Hydrolyse der Zinkionen so stark angesäuert wird, daß PZHC erst in einer bestimmten Distanz ausfallen kann.

2. Die Bildung von «Sulfatnestern» bei der atmosphärischen Korrosion des Eisens

Bei der Korrosion des Eisens in schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre bilden sich auf der Metalloberfläche lokalisierte, mit einer Rostschicht überdeckte Anhäufungen von Eisen(II)-Sulfat. Die Bildung dieser Sulfatnester wurde u. a. von SCHWARZ⁶ untersucht und ausführlich beschrieben. Eigene Versuche haben ergeben, daß die Bildung dieser Sulfatansammlungen bei hoher

Luftfeuchtigkeit unter membranartigen Eisenhydroxidhäuten einsetzt. Mit der Zeit wachsen diese zum Teil schlauchförmigen Gebilde zu festen Rostpusteln aus.

Offensichtlich ist die Eisenhydroxidmembran für die streng lokalisierte Bildung der Sulfatablagerungen verantwortlich. Hydroxidmembranen können je nach dem Vorzeichen ihrer Festladung selektiv für Anionen oder Kationen durchlässig sein. Der isoelektrische Punkt von Eisenhydroxid liegt bei pH 7 bis 8⁷; solche Membranen tragen also bei pH < 7 positive Festladungen und sind somit nur für Anionen durchlässig.

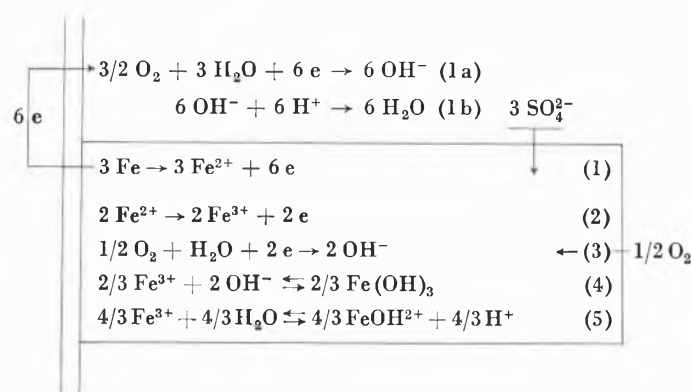


Abb. 2. Reaktionsschema der Korrosion des Eisens in SO_2 -haltiger, feuchter Atmosphäre. | Eisen, | Eisenhydroxidmembran

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Oxydation des Schwefeldioxids zu Schwefelsäure schneller verläuft als die Korrosionsreaktion, ergibt sich für die bei der SO_2 -Korrosion ablaufenden Vorgänge ein Reaktionsschema nach Abb. 2. Die Elektroneutralität des abgeschlossenen Anodenraums kann nur durch Eindringen von Sulfationen aufrechterhalten werden. Eindiffundierender Sauerstoff kann einen Teil der Eisen(II)-Ionen oxydieren (Reaktionen 2 und 3). Die dabei entstehenden Hydroxidionen reichen allerdings nicht aus, um die Eisen(III)-Ionen quantitativ zu fällen, so daß ein Teil des Eisens für Hydrolysereaktionen (z. B. nach Reaktion 5) zur Verfügung steht. Die Gegenwart von Hydroxokomplexen ermöglicht grundsätzlich die Bildung fester Hydroxidsulfate. Tatsächlich lassen sich unter den Eisenhydroxidmembranen die von KELLER⁸ beschriebenen Eisen(II,III)-Hydroxidsulfate nachweisen.

Es sei nachdrücklich betont, daß Abb. 2 ein stark vereinfachtes Reaktionsschema darstellt, das lediglich das Reaktionsprinzip verdeutlichen soll. Einzelheiten des Reaktionsablaufs, vor allem die Bildung der verschiedenen Feststoffe unter der Membran werden noch eingehender untersucht.

⁷ G. A. PARKS, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177.

⁸ G. KELLER, Diss. Bern (1948); W. FEITKNECHT und G. KELLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 262 (1950) 61; W. FEITKNECHT, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 34.

⁵ R. GRAUER und K. BLASER, *Chimia* 22 (1968) 191.

⁶ H. SCHWARZ, *Werkstoffe u. Korr.* 16 (1965) 93, 208.

3. Weitere Anwendungen

Es ist zu erwarten, daß die dargelegte Auffassung der festen Korrosionsprodukte weiterreichende Konsequenzen haben wird. Insbesondere ermutigen Messungen von HÜGLI und HUBER⁹ zur Annahme, daß das Membranverhalten von Oxidschichten für den Startvorgang der Lochfraßkorrosion bestimmend sein könnte.

⁹ F. HÜGLI, Diss. Bern (1953); K. HUBER, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 693.

Es sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen über das Membranverhalten natürlicher Oxid- und Passivschichten im Gange, über die später berichtet werden soll.

R. GRAUER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität, Freiestraße 3, CH-3000 Bern

Etudes sur les composés organométalliques VII¹: Etude spectrométrique de quelques complexes tétraorganotitaniques*

Summary

The complexation of TiR_4 (R = methyl, phenyl, benzyl) with pyridine, 2,2'-dipyridyle and various tertiary amines has been studied by using IR and NMR spectroscopy.

Dans le cadre de nos recherches sur les composés organométalliques, nous avons préparé une série de composés tétraorganotitaniques², dont la stabilité thermique est généralement faible.

Il est connu³ qu'en remplissant les orbitales non liantes d'un métal de transition, le titane dans notre cas, avec des électrons de composés donneurs du type base de Lewis, on augmente la stabilité thermique de la liaison carbone-métal, car l'on empêche la promotion d'électrons des orbitales liantes métal-carbone sur les orbitales non liantes du métal.

Une première série de complexes du tétraméthyltitane avec différents ligands mono et bidentés a été décrite⁴.

Ces complexes ont été préparés par une réaction d'échange de ligands; en effet, l'addition au tétraorganotitanique de molécules ligandes (L) ayant un pouvoir donneur plus fort que celui de l'éther, provoque la réaction suivante:



Tous ces complexes sont relativement stables thermiquement par rapport au tétraméthyltitane de départ.

Notre étude a été consacrée aux complexes de TiR_4 (R = méthyle, phényle, benzyle) décrits dans le tableau I. Ceux-ci ont été préparés en ajoutant une quantité stœchiométrique de ligand à une solution étherée du tétraorganotitanique. L'addition d'éther de pétrole conduit à la précipitation du complexe.

* Reçu le 15 juin 1970.

¹ Partie VI: G. J. DUBSKY, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 24 (1970) 17.

² A. JACOT-GUILLARMOD, R. TABACCHI et J. CAUSSE, *Chimia* 23 (1969) 188. K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1305.

³ J. CHATT, *Rec. Chem. Progr.* 21 (1960) 147.

⁴ K. H. THIELE et J. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 62 (1958) 113, 120.

Tableau I. Complexes de TiR_4 étudiés

Complexe No	$TiR_4 \cdot L$ R	L	Propriétés*
I	—CH ₃	2,2' dipyridyle	cristaux rouges se décomposent vers 30°
II	—C ₆ H ₅	<i>idem</i>	cristaux oranges stables à 0°
III**	—CH ₂ C ₆ H ₅	<i>idem</i>	cristaux rouges, stables jusqu'à 80° environ
IV	—CH ₃	N,N,N',N'-tétraméthyléthylène-diamine	cristaux jaunes, dec. rapide à température ambiante, stables à 0°
V	—C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution verte brune
VI	—CH ₂ C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution rouge brune
VII	—CH ₃	N,N,N',N'-tétraméthylméthylène-diamine	solution jaune
VIII	—C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution jaune verte
IX	—CH ₂ C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution brune
X	—C ₆ H ₅	N,N,N',N'-tétraméthylpropylène-diamine	solution jaune
XI	—CH ₂ C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution rouge
XII	—C ₆ H ₅	pyridine	solution verte brune
XIII	—CH ₂ C ₆ H ₅	<i>idem</i>	solution violette

* Tous ces complexes sont très sensibles à l'humidité et à l'oxygène.

** Vient d'être préparé par P. ZDUNECK et K. H. THIELE, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 659.

Dans chaque cas, nous avons comparé les spectres RMN et IR de l'organotitanique⁵, du ligand et du complexe.

Les signaux du reste organique R lié au titane ne semblent pas être affectés par l'échange du ligand.

D'une manière générale, nous observons dans les spectres RMN des complexes, que les signaux du ligand ne sont pas résolus et souvent sont déplacés. Cet effet

⁵ Dans le cas du tétraméthyltitane, nous avons pour le spectre RMN un singulet à $\delta = 0,66$ ppm; pour le tétraphényltitane, un singulet à $\delta = 7,15$ ppm; pour le tétrabenzyltitane, deux singulets asymétriques à $\delta = 7,2$ ppm (protons aromatiques) et à $\delta = 2,15$ ppm (protons du groupe méthylène).

a d'ailleurs déjà été observé dans le cas de l'éthérate du tétrabenzyltitane⁶.

Ainsi, nous observons une modification importante de la position et un élargissement des signaux correspondant aux protons méthyle et aux protons méthylène lors de la complexation du tétraméthyltitane par la N,N,N',N'-tétraméthylène diamine (tableau 2). Ce phénomène est facilement compréhensible du fait que ces groupes de protons sont directement liés aux deux atomes d'azote qui forment le chélate.

Tableau 2. Relevé des spectres RMN des ligands et de leurs complexes *

Complexe	Déplacements chimiques dans le ligand	Déplacements chimiques dans le complexe	Attribution	
I, II, III	8,59 (m) 8,50 (m) 7,66 (m) 7,12 (m)	7,10-8,70 signaux non résolus	H _{6,6'} H _{3,3'} H _{1,1'} H _{3,5'}	
IV	2,38 (s) 2,23 (s)		2,20 pic large, mal résolu	-CH ₂ -CH ₃
V	2,38 (s) 2,23 (s)		2,27 (s, large) 2,20 (s, large)	-CH ₂ -CH ₃
VI	2,38 (s) 2,23 (s)		2,30 (signaux mal résolus) 2,25 (résolus)	-CH ₂ -CH ₃
VII	2,58 (s) 2,15 (s)	2,56 (s) ** 2,13 (s)	-CH ₂ -CH ₃	
VIII	2,58 (s) 2,15 (s)	2,60-2,85 (s, large) 2,33 (s, large)	-CH ₂ -CH ₃	
IX	2,58 (s) 2,15 (s)	2,70 (s, large) 2,25 (s, large)	-CH ₂ -CH ₃	
X	2,30 (s) 2,20 (s) 1,58 (m)	2,36 (pics mal résolus) 2,26 (résolus) 1,58 (m)	-CH ₂ -CH ₃ C-CH ₂ -C	
XI	2,30 (s) 2,20 (s) 1,58 (m)	2,25 (s) 2,15 (s) 1,58 (m)	-CH ₂ -CH ₃ C-CH ₂ -C	
XII	8,6 (m) 7,6 (m) 7,0 (m)	7,0-8,6 (pics non résolus)	H _{2,6} H ₁ H _{3,5}	
XIII	8,6 (m) 7,6 (m) 7,0 (m)		7,0-8,7 (pics non résolus)	H _{2,6} H ₁ H _{3,5}

* Déplacements chimiques en ppm. s=singulet; m=multiplet. Tous les spectres ont été enregistrés en solution dans le d₆-benzène avec le TMS comme référence interne.

** Solvant: éther.

Il est probable que le ligand se trouve en position *cis* dans un complexe octaédrique. Ces résultats confirment la structure proposée par THIELE et MÜLLER⁴.

Dans le cas du complexe VII, nous avons pu observer distinctement un singulet correspondant aux groupes méthyle de l'amine liée ($\delta = 2,33$ ppm) et un deuxième singulet pour les mêmes groupes dans l'amine ($\delta = 2,22$ ppm). L'addition successive d'amine conduit uniquement à l'augmentation des pics à $\delta = 2,22$ et à $\delta = 2,75$ ppm⁷.

⁶ R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMO, *Helv. Chim. Acta* (à paraître).

⁷ Les protons du groupe méthylène donnent, dans le complexe, un pic large et mal résolu à 2,6-2,8 ppm.

La stabilité thermique des complexes TiR₄·2,2'-dipyridile, nous a permis d'enregistrer leurs spectres IR (tableau 3).

Tableau 3. Relevé des spectres IR du 2,2'-dipyridyle et de ses complexes avec TiR₄*

Nombre d'onde dans le ligand (cm ⁻¹)	Nombre d'onde dans les complexes (cm ⁻¹)		
	I	II	III
3100-3000	bandes non résolues		
1575	1590 1565	(3030)** (1595) (1570)	(3050-3020) (1590) (1570)
1552	1555 1485	1555 (1490)	1555 (1485)
1450	1462	1470 (1440)	1470 (1435)
1410	1430 (1305)	1410	1410
1245	1230	1250	1240
1130	1150	(1150)	(1150)
1090	1090	(1100-1000)	(1085)
995	1010	1020	(1020)
760	757	(760)	(760)
	730	(730)	(730)
650	650	(680)	650
618		620	630
400	415-400	450	(540) 450 410

* 0,5-1% de substance incorporée dans du KBr.

** Les bandes entre parenthèses sont déjà présentes dans le spectre du tétraorganotitanique de départ.

D'une manière analogue à ce que nous observons dans le cas des complexes avec le tétrachlorure de titane⁸, les bandes à 3000 cm⁻¹ ne sont plus résolues. Nous enregistrons aussi des déplacements hypsochromes de 20 à 30 cm⁻¹ pour les bandes à 1575, 1450, 1130 et 995 cm⁻¹.

Dans tous les spectres étudiés, nous notons la présence de plusieurs bandes qui doivent être attribuées aux différentes vibrations du reste organique. Ainsi, la bande à 1305 cm⁻¹ peut être assignée à la vibration de déformation du groupe méthyle.

En plus, dans chaque cas, nous observons vers 400 à 450 cm⁻¹ la bande de la liaison coordinatrice titane-azote^{8,9}.

La bande correspondant vraisemblablement à la liaison titane-carbone¹⁰ à 540 cm⁻¹ est bien résolue dans le complexe III. Le spectre IR du complexe XIII présente des bandes à 1630, 1530 et 1000 cm⁻¹.

Une étude détaillée des spectres ainsi que l'analyse et les propriétés de ces complexes seront communiquées ultérieurement.

RAFFAELE TABACCHI et
ANDRÉ JACOT-GUILLARMO
Institut de chimie, Université de Neuchâtel

⁸ K. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMO, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1120.

⁹ G. W. H. FOWLES et R. A. HOODLESS, *J. Chem. Soc.* 1960, 366.

¹⁰ M. P. GROENEWEGE, *Z. physik. Chem.* 18 (1958) 147.