

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Казканян

Разложение сплава магний—свинец водой

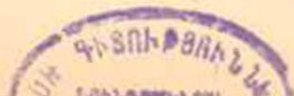
СООБЩЕНИЕ IV.

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты, характеризующие скорость образования окиси свинца при разложении сплава магний—свинец водой в зависимости от упругости паров воды и температуры. Настоящее сообщение имеет целью выяснить скорость образования окиси свинца в зависимости от каждого из упомянутых факторов в отдельности.

Опыты проводились в приборе, показанном на рис. 1. В прибор наливался раствор, имеющий требуемую по опыту упругость паров воды (см. таб. 1, 2, 3). После помещения в него 1 гр сплава по составу, соответствующему пловиду магния (Mg, Pb), края шлифа прибора заливались замазкой (для обеспечения герметичности), прибор опускался в термостат; кран закрывался после того как температура в приборе приравнялась температуре термостата; затем в течение 40 минут 2—3 раза выпускался выделяющийся в результате разложения сплава водород. Время образования окиси свинца фиксировалось с момента, когда явно был виден желтый цвет образовавшейся окиси свинца. Полученные данные (таб. 1, 2 и 3, рис. 2 и 3) показывают, что с увеличением упругости паров воды ускоряется и процесс образования окиси свинца. Однако ее ускоряющее действие постепенно падает; так например, при повышении P_{H_2O} с 44.74 мм до 62.21 мм процесс образования PbO ускоряется на

Таблица 1

№ п/п. №	t °C	Вещество	Концентрация раствора	P_{H_2O} мм	Время образования окиси свинца	
					ч.	м.
1	50	NN_3NO_2	Насыщ. раствор	44.74	По истечении 9 час. не образовалась.	
2	50	$NaNO_3$	• •	62.21	4	20
3	50	$MgSO_4$	• •	78.0	1	55
4	50	H_2O	—	92.51	—	55



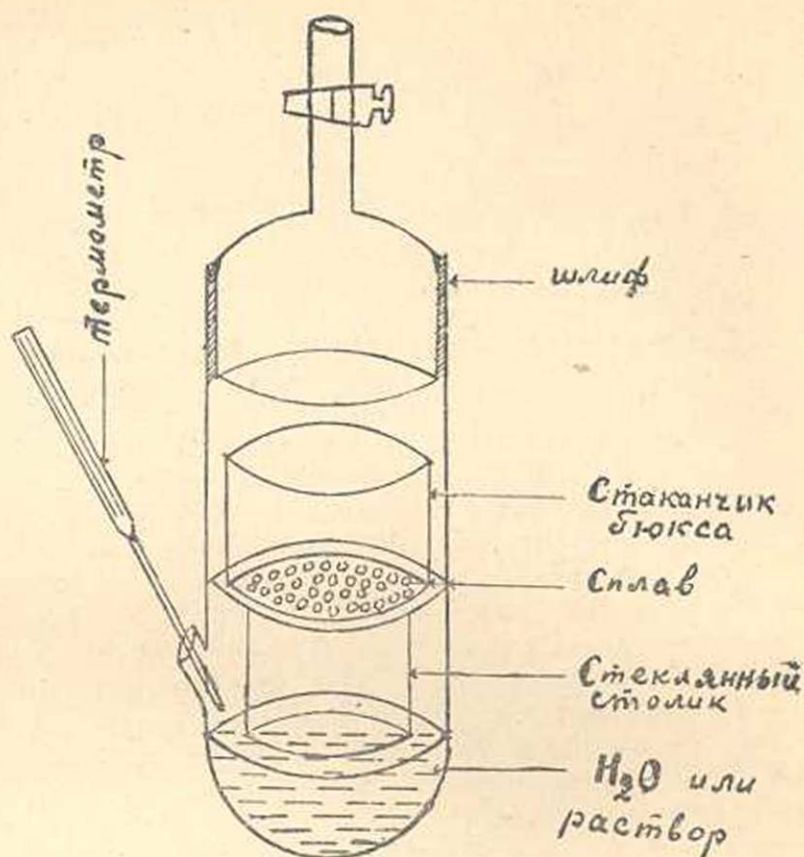


Рис. 1

Таблица 2

№ п/п	t °C	Вещество	Концентрация раствора	P_{O_2} мм	Время образования оксида свинца	
					ч.	м.
1	60	H_2PO_4	63,25%	74,23	2	50
2	60	H_2SO_4	46,0 %	76,5	2	40
3	60	H_2PO_4	54,1 %	96,96	1	30
4	60	$MgSO_4$	Насыщ. раст.	125,0	—	45
5	60	K_2SO_4	• •	144,0	—	40
6	60	H_2O	—	149,38	—	33
7	65	H_2SO_4	50%	77,0	4	50
8	65	H_2SO_4	41,01%	107,0	1	35

несколько часов, затем на 2 ч. 25 мин. и, наконец, на час (таб. 1, рис. 2, крив. 1).

Еще более характерны данные, представленные в табл. 2 (рис. 2, крив. 1). Ускоряющее действие упругости паров воды на процесс образования окиси свинца наблюдается до некоторого максимального значения P_{H_2O} ($P_{H_2O} \approx 100$ мм) и дальнейшее увеличение P_{H_2O} практически не ускоряет процесса образования окиси свинца.*

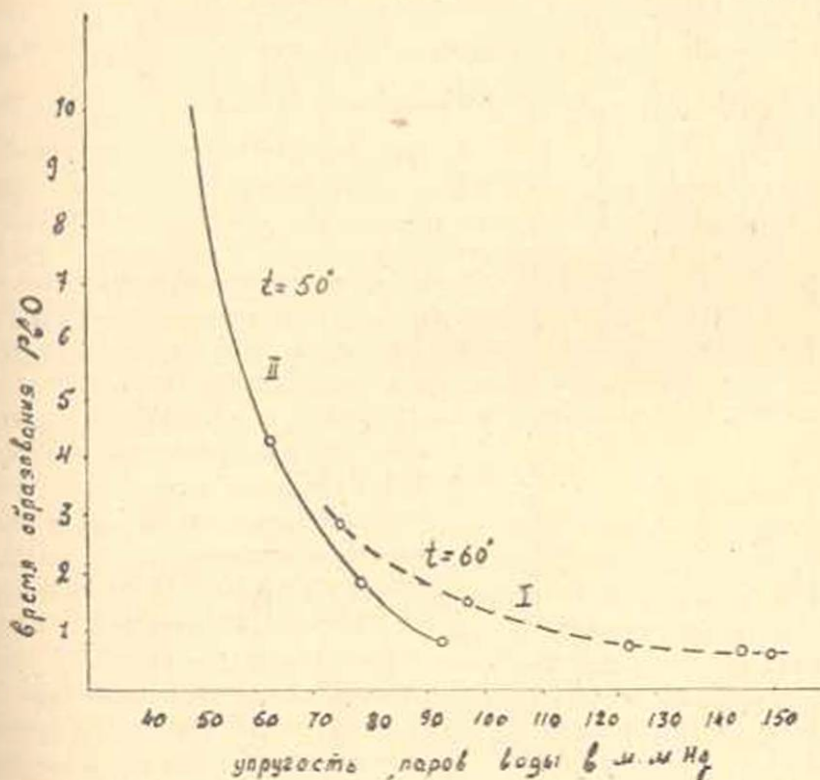


Рис. 2

Образованию окиси свинца предшествует процесс разложения сплава магний—свинец водой, который с повышением упругости паров воды также ускоряется. Образующийся в результате этого процесса порошкообразный свинец превращается в дальнейшем в окись [2]; таким образом, ускоряющее влияние повышенной упругости паров воды на образование окиси свинца является результатом ускорения обоих процессов.

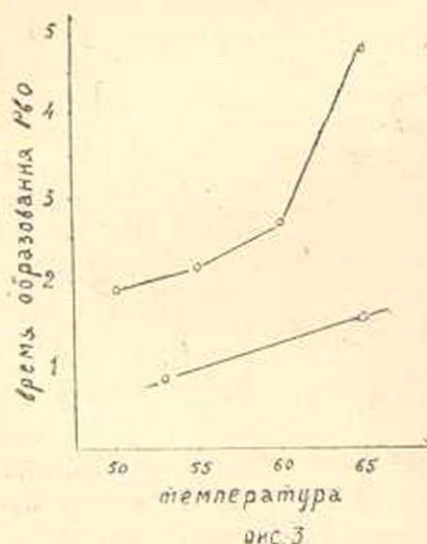
В таблице 3 (рис. 3) приведены данные, характеризующие влияние температуры на скорость образования окиси свинца при разложении сплава магний—свинец водой.

* Верноном [3] и Соловьевым [4] отмечены факты ускорения коррозии металлов с повышением P_{H_2O} до максимума и дальнейшее ее торможение.

Таблица 3

№ п/п.	t °C	Вещество	Концентрация раствора	Р _{H₂O} мм	Время образования оксида свинца	
					ч.	м.
1	50	MgSO ₄	Насыщ. раствор	78,0	1	55
2	55	H ₂ SO ₄	35,54%	78,2	2	10
3	60	.	46,0%	76,5	2	40
4	65	.	50,0%	77,0	4	50
5	53	H ₂ O	—	107,2	—	55
6	65	H ₂ SO ₄	41,01%	107,4	1	35

Как видно из таблицы, с повышением температуры скорость образования окиси свинца падает. При сравнительно повышенных температурах замедляющее действие испытанного фактора наблюдается резко. Так например, при повышении температуры от 50—55° процесс образования PbO замедляется на 15 минут. В дальнейшем замедление



этого процесса для следующих пяти градусов возрастает и составляет 65 мин, затем 105 мин; далее при температуре 45°, когда Р_{H₂O} равна 71,88 мм, PbO образуется в течение 100 мин [1], а при 50°, несмотря на то, что Р_{H₂O} составляет 78 мм, для образования PbO требуется 115 мин (табл. 3, опыт 1) и, наконец, при 25° Р_{H₂O} равна 23,76 мм PbO образуется в течение 4 ч. 40 мин. [1], а при 65°, когда Р_{H₂O} значительно выше (77 мм), PbO образуется в течение такого же промежутка времени (табл. 3, опыт 4).

Нами были приведены [1] данные, показывающие, что при одновременном и соответственном повышении температуры и упругости паров воды процесс образования PbO при разложении пюмбида магния водой ускоряется. Данные, приводимые в настоящем сообщении, позволяют утверждать, что ускоряющее действие Р_{H₂O} превышает замедляющее действие температуры, в результате чего скорость образования PbO ускоряется при одновременном и соответственном повышении температуры и упругости паров воды.

Если величина Р_{H₂O} обуславливает скорость разложения пюмбида магния и образования PbO, то понижающее действие темпера-

туры на скорость образования PbO можно объяснить тем, что с повышением температуры конденсация паров воды на твердой фазе происходит в меньшей мере и тем замедляется процесс разложения плюмбиды магния. С другой стороны, образование PbO из свинцового порошка связывается с образованием локальных элементов и интенсивность коррозии (Q) определяется силой тока этих локальных элементов $Q=KI$, где K —коэффициент пропорциональности, а сила локального тока (I) по Голубеву и Акимову [5] выражается формулой:

$I = \frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_a^0}{\omega + p}$, где ε_k^0 — потенциал катода, ε_a^0 — потенциал анода, ω — сопротивление, p — поляризация.

При повышении температуры меняется и кислородный режим в приборе, но главное — при повышении температуры снижается растворимость кислорода в жидкостной пленке вокруг частичек металлического свинца; вследствие этого снижается и скорость деполяризации на катоде, что влечет за собой падение силы локального тока, следовательно и скорости коррозии порошкообразного свинца.

Выводы

Исследована скорость образования окиси свинца при разложении сплава $Mg-Pb$ (по составу соответствующего плюмбиды магния Mg_3Pb) влагой, в зависимости от упругости паров воды и температуры в отдельности. На основании полученных результатов установлено, что скорость образования окиси свинца с повышением температуры падает, а с увеличением упругости паров воды ускоряется до максимума; дальнейшее увеличение Pb_2O практически не ускоряет указанный процесс.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР

Поступило 14 VI 1948.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канкянц А. Г. — Изв. АН Арм. ССР (Естественные науки) № 4, 31, 1' 47.
2. Канкянц А. Г. — Изв. АН Арм. ССР (Естественные науки) № 8, 69, 1946.
3. Verpoel W. H. — Zb' 1943 II, 2890.
4. Соловьев А. В. — Исследование некоторых факторов атмосферной коррозии. Москва, 1938.
5. Голубев А. И. и Акимов Г. В. — Ж. физ. химии, т. XX вып. 3, 309, 1946.

Ա. Գ. Կանգանյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ IV

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ հաղորդման մեջ բերված էին այն հետազոտության արդյունքները, որոնք ցույց էին տալիս կապարի պլյումբիդի (Mg_2Pb) բաղադրությանը համապատասխանող միահալույթը ջրով քայքայելու հետևից հանդիսացող կապարի օքսիդի գոյացման արագության կախումը ջերմաստիճանից և ջրի գոլորշիների ճնշումից, երբ վերջիններս փոփոխվում են միաժամանակ և համապատասխանաբար:

Ներկա հաղորդման մեջ ամփոփված են տվյալներ, որոնք ցույց են տալիս կապարի օքսիդի գոյացման արագության կախումը նույն ֆակտորներից առանձին-առանձին:

Նույն ջերմաստիճանում ջրի գոլորշիների տարրեր ճնշում ստանալու և հակառակը՝ տարրեր ջերմաստիճանում ջրի միևնույն ճնշում ստեղծելու համար օգտագործված են զանազան միացությունների տարրեր խտության լուծույթներ:

Փորձերի տվյալներից պարզվել է, որ կապարի օքսիդի գոյացման արագությունը ընկնում է ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգընթաց, իսկ ջրի գոլորշիների ճնշման բարձրացմանը զուգընթաց բարձրանում է մինչև մի որոշ մաքսիմումի, որից հետո ջրի գոլորշիների ճնշման հետագա բարձրացումը գործնականորեն չի ազդեցնում կապարի օքսիդի գոյացման պրոցեսը: