

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний—таллий водой.

О разложении сплава магний—таллий водой в литературе имеются очень скудные сведения. По Grube [1] магний с таллием образует три интерметаллических соединения: Mg_8Tl_3 , Mg_3Tl_2 и Mg_2Tl , более устойчивым, из которых является Mg_2Tl , а на воздухе быстрее всего разлагается Mg_3Tl_2 . В 1934 году Grube и Hille [2] взамен указанных соединений констатировали: Tl_2Mg_3 , $TlMg_2$ и $TlMg$. В работе Навске [3] приведены те же соединения.

Tammann и Röhrenbeck [4] в своей работе, приведя интерметаллические соединения, констатированные Grube, сообщают, о быстром разложении их как во влажном, так и в сухом воздухе.

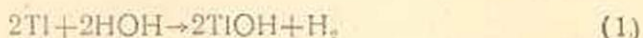
Нами изучено разложение ряда магниевых сплавов водой; изучение разложения сплава магний—таллий в тех же условиях приобретает определенный интерес.

Испытуемые сплавы готовились из металлов марки „Кальбаум“, в лодочке из хромовой стали, в атмосфере водорода. Весовые отношения металлов брались соответственно интерметаллическим соединениям $MgTl$, Mg_2Tl_3 и Mg_3Tl_2 .

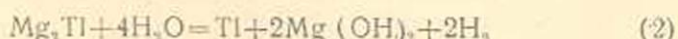
Куски сплавов при выдерживании во влажном воздухе (в эксикаторе над водой) сначала с поверхности немного распадались в черный порошок, но через несколько часов (от 5 до 10) замечалось интересное явление: куски сплава как-бы „расцветали“, растрескивались, а в щелях замечались золотисто-желтые кристаллы—кристаллогидрат гидроокиси таллия ($TlOH \cdot H_2O$), снопами расположенные в определенных направлениях, как бы образуя клубок. В дальнейшем золотисто-желтый цвет тускнел, появлялась бурая окраска, долго сохраняющаяся, клубок как-будто сох, призмобразные кристаллы разрывались. При нагревании вся масса чернеет и приобретает цвет закиси таллия. Появление бурой окраски нельзя связать с образованием соединения трехвалентного таллия. В данных условиях это мало возможно; скорее это можно объяснить „старением“ кристаллогидрата, получением кристаллогидрата другого состава.

В вышеописанном случае мы имеем типичный случай влияния дифференциальной аэрации на коррозию. Коррозия углубляется в центр куска сплава благодаря тому, что воздух через образующиеся щели вовнутрь свободно не проникает. Внутренние участки

сплава обильно не омываются кислородом воздуха, как внешние участки корки (долго сохраняющейся), этим образуются гальванические пары и таллий из анодных участков переходит в раствор по уравнению:



Этой реакции предшествует разложение интерметаллического соединения водой по уравнению:



Те же сплавы, выдержанные свыше десяти дней на воздухе, распадались в порошок черного цвета, что было констатировано и другими авторами. По Тамманн-у и Röhrenbeck-у [4], образование черного порошка при разложении интерметаллического соединения влагой является результатом выделения более благородного металла, в данном случае таллия, в виде тонкого металлического порошка.

Результаты разложения магниевых сплавов таллия в увлажненном воздухе и в воздухе дают новое подтверждение того, что характер продуктов разложения ряда магниевых сплавов зависит от степени увлажнения воздуха — факт, отмеченный в предыдущих наших работах [5, 6, 7].

При разложении ряда бинарных магниевых сплавов в вышеуказанных условиях сначала идет разложение интерметаллического соединения по типу уравнения (2). В воздухе оно идет гораздо медленнее. При наличии определенной степени влажности более благородный металл, выделившийся в виде тонкого порошка, превращается в гидроокись, а из последней во многих случаях образуется окись. Описанное явление может быть объяснено исходя из взгляда Акимова [8].

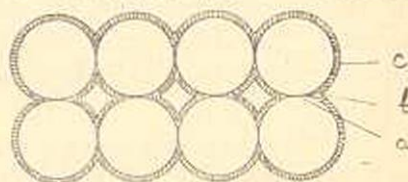
При разложении сплава в воздухе вокруг выделившихся частичек металла образуется очень тонкая влажная пленка, и если даже разность потенциалов на поверхности металл/электролит достаточно большая, все же сила тока вследствие большого сопротивления будет очень незначительная, что является препятствием для перехода металла в раствор.

В увлажненном воздухе толщина влажной пленки вокруг металлических частичек увеличивается; этим падает и сопротивление электролита. Вследствие этого сила тока увеличивается и так как величиной последней обусловлена интенсивность коррозии, то металл переходит в раствор (жидкостная пленка).

Механизм перехода металла в раствор нам представляется следующим образом: коррозионный ток может возникнуть вследствие незначительных примесей, а также вследствие неравномерного распределения и уплотнения металлических частичек в гидроокиси магния, но главным образом он возникает вследствие дифференциальной аэрации, которая всегда возможна, когда имеется влажная,

рыхлая, зернистая масса. В различной степени омываются воздухом не только внутренние и внешние участки массы, но и разные участки отдельных зернышек, что можно легко представить по фигуре 1.

Представляя разложившуюся массу сплава согласно фигуре (и в пространстве), можем сказать, что в областях точек соприкосновения частичек (а) и в прилегающих областях (в), где более толстым слоем сгущается влага + $Mg(OH)_2$, доступ кислорода воздуха более затруднен, чем в остальных областях (с). Вследствие неравномерной аэрации возникает множество микропар и металл из более скудно аэрируемых участков (являющихся анодами) переходит в раствор.



Фиг. 1

Приготовленные таллиевые сплавы магния, выдержанные несколько дней во влажной атмосфере углекислого газа, распадались в порошок черного цвета; гидроокиси таллия не образовалось. Присутствие во влажном воздухе паров этилового спирта сильно стимулирует как разложение интерметаллического соединения влагой, так и коррозию металлического таллия. Характерный цвет кристаллогидрата гидроокиси таллия появляется примерно через два часа после помещения сплава в указанные условия; вероятно, этому содействует образование алкоголята таллия.

Образцы сплавов, помещенные во влажную атмосферу кислорода и во влажном воздухе, в присутствии змийника, дали ту же картину, которая получена при разложении тех же сплавов во влажном воздухе.

Сплав, по составу отвечающий соединению Mg_2Ti , выдержанный в течение четырех дней во влажной водородной атмосфере, дал интересную картину. С увеличением в объеме и с выделением водорода (уравнение 2) сплав разложился в черную массу; последняя при соприкосновении с воздухом, с выделением тепла быстро превращалась в желтую массу, образуя кристаллогидрат гидроокиси таллия.

В вышеизложенных условиях такое явление констатировано и с пловидом магния (Mg_2Pb). Последний во влажной водородной атмосфере распадается в черный порошок и при соприкосновении с кислородом с выделением тепла быстро превращается в желтую массу, содержащую окись свинца. Это явление подлежит изучению.

Другие два сплава таллия при оставлении в указанных влажных условиях дали аналогичные результаты, что и описанный сплав.

При вышеприведенных рассуждениях мы имели в виду интерметаллическое соединение, которое представляет главную составную часть сплава, но при данных условиях приготовления испытанных сплавов нужно предполагать наличие в них некоторого количества

магния и таллия в виде эвтектической смеси с интерметаллическим соединением.

О поведении указанных металлов в испытанных условиях можем иметь представление, исходя из ранее констатированных результатов при изучении разложения сплава магний—свинец и магний—олово водой [5, 7 и 9]. Часть свободного магния, благодаря образованию микропар магний—интерметаллическое соединение, также растворяется; очевидно, чем медленнее реагирует интерметаллическое соединение с водой, тем большее количество свободного магния успевает раствориться: после завершения указанного процесса практически должно прекращаться также растворение свободного магния.

Вышеуказанным путем свободный таллий не может перейти в раствор. Значение потенциала интерметаллического соединения в большинстве случаев лежит между потенциалами обоих компонентов; следовательно, в образовавшейся микропаре таллий—интерметаллическое соединение таллий должен являться катодом и защищаться от коррозии.

В ы в о д ы

1. При разложении магниевых сплавов таллия во влажном воздухе и в воздухе установлена та же закономерность, что наблюдается при разложении других бинарных сплавов магния в тех же условиях, а именно: более электроположительный компонент сплава—в данном случае таллий—во влажном воздухе превращается в гидроокись, (часто в окиси), а в воздухе выделяется в металлическом виде. Дано объяснение вышеуказанной закономерности.

2. Таллиевые сплавы магния, выдержанные во влажной атмосфере углекислого газа и водорода, распадаются в черную массу. В последнем случае полученная масса при соприкосновении с воздухом желтеет с выделением тепла. Образуется кристаллогидрат гидроокиси таллия.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР.

Поступило 14 VI 1948

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Grube—Zbl., 747, 1965.
2. G. Grube и Hille—Z. Elektrochemie, B. 40, № 2, 101, 1934.
3. W. Haucke—Zbl., I, 341, 1939.
4. G. Tamman и Rühenbeck—Zeit. anorg. u. allg. Chemie, B. 223, 288, 1935.
5. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. С. Р (Естеств. науки) № 8, 63, 1946.
6. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 4, 25, 1947.
7. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 4, 37, 1947.
8. Г. В. Акимов—Теория и методы исследования коррозии металлов, стр. 150, 1945.
9. А. Г. Канканян—Изв. АН Арм. ССР (Естеств. науки) № 8, 69, 1946.

Ա. Գ. Քանգանյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԹԱԼԼԻՈՒՄ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅԹԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր նպատակն է եղել լրացնել միջմետաղական միացությունների պարունակող մագնեզիումական միաճալույթների քայքայման ուսումնասիրությունը խոնավ պայմաններում:

Ջրածնի մթնոլորտում մաքուր մետաղներից պատրաստված է թալլիումի մագնեզիումական երեք միաճալույթ. մետաղների քանակները վերջրված են՝ $MgTi$, Mg_2Ti և Mg_3Ti , մետաղական միաճալույթների բաղադրությունը համեմատ:

Պատրաստված միաճալույթներն օդում (սենյակում) մնալով վերածվում են սև փոշու, որը ներկայացնում է մագնեզիումի հիդրօքսիդ, որի մեջ գիսպերսված է մետաղական թալլիումի նուրբ փոշին: Նույն միաճալույթների կտրերն էլ խոնավացրած օդում (էքսիկատորի մեջ. ջրի վրա) մնալով մակերեսից քայքայվելով նախ տալիս են նույնպես սև փոշի, ապա շուտով գոյանում են թալլիումի կրիստալոհիդրատի ($TiOH \cdot H_2O$) ոսկեգույն պրիզմայաձև բյուրեղներ: Վերջիններիս գույնը հետզհետե գորշանում է, որը մենք վերագրում ենք թալլիումի կրիստալոհիդրատի բերանացմանը:

Հիմնվելով զրականության տվյալների վրա բացատրված է թե ինչու մագնեզիումական միաճալույթները խոնավ օդում մնալով ավելի աղնիվ մետաղը վերածվում է հիդրօքսիդի կամ օքսիդի, իսկ օդում աղպիսին առկայություն է մետաղական փոշու ձևով:

Պատրաստված թալլիումի մագնեզիումական միաճալույթները խոնավ օդում թաթթվում գազի մթնոլորտում, կամ ածխածնի վրա հաստացված խոնավ օդում թողնելիս քայքայվում են և տալիս սև փոշի: Նույն արդյունքն է ստացվում նաև, երբ փորձված միաճալույթները թողնվում են խոնավ ջրածնի մթնոլորտում: Այն դեպքում, երբ ստացված սև մասսան շփվում է օդի հետ, նշանակալից քանակի ֆերմոթյուն անջատելով, նա վերածվում է դեղին մասսայի՝ գոյանում է թալլիումի կրիստալոհիդրատ:

Նույնպիսի երևույթ մենք արձանագրել ենք մագնեզիում-կապար միաճալույթը նույն պայմաններում քայքայելու դեպքում: