

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкаян

Разложение сплава магний-свинец водой

(Сообщение V)

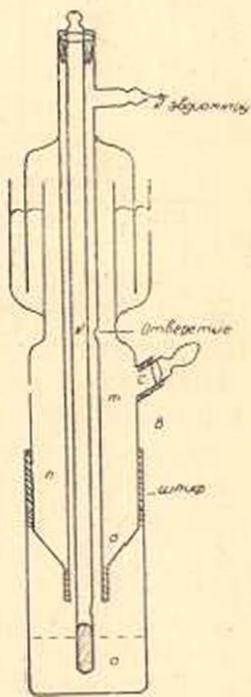
Сплав магний-свинец как восстановитель

Нами было показано [1], что сплав магний-свинец легко разлагается водой, с выделением водорода. Это обстоятельство и указание Ашкрофта [2] о возможности применения сплава Mg-Pb для восстановления органических веществ сделали перспективным испытание его в качестве восстановителя для неорганических и, в особенности, для органических веществ.

Восстановление веществ водородом в момент образования в большинстве случаев связано с кислой или щелочной средой. При применении сплава Mg-Pb водород можно получить в водной среде и только по мере разложения сплава водой выделяющаяся гидроокись магния создает слабо-щелочную реакцию. Второй особенностью сплава Mg-Pb в качестве восстановителя является то, что при разложении сплава водой свинец выделяется в виде тонкого порошка, что может играть некоторую роль в процессе восстановления. Испытанный нами восстановитель содержит интерметаллическое соединение— Mg_2Pb , плюмбит магния, которое также может повлиять на ход восстановления и, наконец, если представить, что сплав разлагается водой вследствие образования гальванических микропар, то водород, выделяясь на свинце (катод), будет иметь большую силу восстановления.

Перед тем, как применить сплав Mg-Pb в качестве восстановителя, были поставлены опыты, характеризующие скорость его разложения водой и 0,1n раствором хлористого калия. Испытанный сплав содержал 17,43 проц. магния.

Для опытов использован прибор, представленный на рис. 1. Вреактор (а) вливалось 10 мл дистиллированной воды, реактор закрывался пробкой (в), через тубус (с) в резервуар (д) засыпалось 2 г



сплава, измельченного и просеянного через сито с 81 отверстием на 1 см^2 . Затем тубус закрывался, и прибор опускался в термостат (до метки m); уровень воды в термостате поддерживался постоянным. После того, как термометр (k) указывал нужную температуру, конец газоотводной трубки подводился под эвдиометр, затем осторожно поднимался колпак ртутного затвора, соединенного со стеклянной пробкой (n) и сплав засыпался в реактор.

Опыты были проведены при 60 и 65°. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2 и на рис. 2.

Таблица 1

Скорость разложения сплава Mg-Pb водой

№№ п/п	°C	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о раз-ложения сплава	№№ п/п	°C	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о разлож. сплава
2		20	13,71	4,13	8		80	58,84	17,71
3		30	20,03	6,05	9		90	66,42	20,00
4		40	28,15	8,81	10		100	74,35	22,40
5		50	34,54	10,40	11		110	81,09	24,43
6		60	42,86	12,91	12		120	87,15	26,75

Таблица 2

Скорость разложения сплава Mg-Pb в 0,1 N растворе KCl

№№ п/п	t 65°C			№№ п/п	t 60°C		
	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о раз-ложения сплава		Экспо-зиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о разлож. сплава
1	10	18,60	5,80	1	10	15,42	4,80
2	20	32,57	10,11	2	20	28,14	8,71
3	30	43,29	13,76	3	30	37,86	11,76
4	40	53,50	16,65	4	40	47,59	14,78
5	50	61,48	18,68	5	50	56,71	17,61
6	60	71,68	22,24	6	60	64,55	20,05
7	70	79,18	24,58	7	70	73,86	22,94
8	80	87,10	27,05	8	80	80,45	25,18
9	90	94,19	29,25	9	90	87,51	27,18
10	100	101,33	31,47	10	100	92,94	28,86
11	110	109,02	33,86	11	110	99,15	30,80
12	120	114,54	35,57	12	120	104,86	32,56

Достаточная скорость разложения сплава Mg-Pb водой при температуре 65° дала основание предполагать, что указанный сплав можно применять в качестве восстановителя.

Скорость разложения сплава повышается еще больше при добавлении к воде электролита (рис. 2) и при повышении степени измельчения сплава. Перед употреблением сплав растирался в порошок в фарфоровой ступке.

Часть опытов была проведена при более повышенной температуре и при механическом перемешивании реакционной смеси.

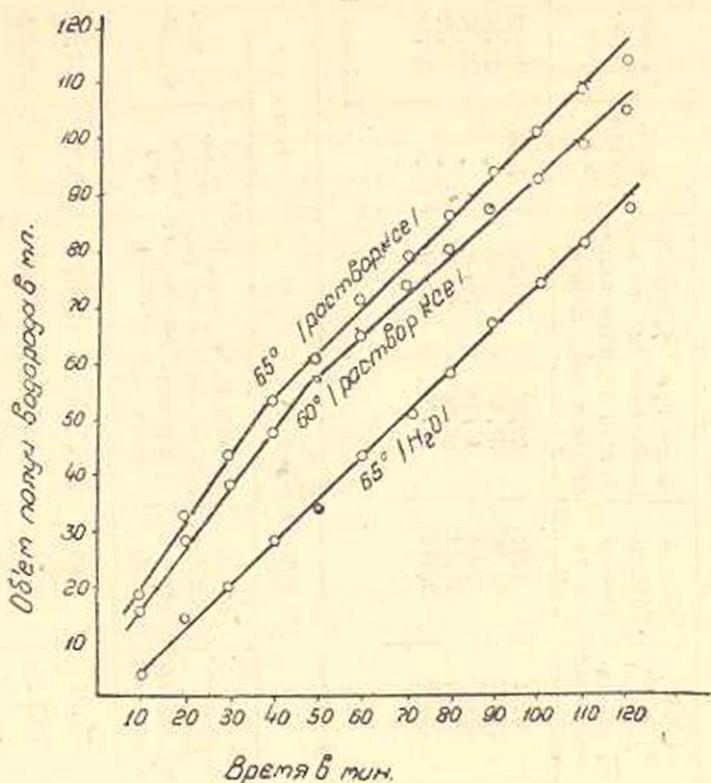
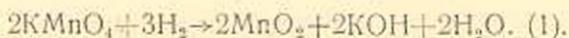


Рис. 2.

Восстановление перманганата калия

Опубликована только одна работа [3], в которой описано влияние раствора перманганата калия на магний и магниевые сплавы и согласно которой, вследствие окисления на поверхностных слоях магния или его сплава, образуется защитный слой, и тем прекращается его дальнейшее разложение. На основании полученных нами данных можем сказать, что это относится не ко всем магниевым сплавам.

Испытание поведения сплава Mg—Pb в растворе окислителей имеет важное значение с точки зрения применения его в качестве восстановителя. Это испытание имеет также целью выяснить процент использованного водорода для восстановления и интенсивность разложения сплава в растворе перманганата калия. В раствор перманганата хлористого калия не добавлялось; в течение опыта раствор не встряхивался и не перемешивался. При каждом опыте бралось 50 мл 0.1006 н раствора перманганата. Количество сплава в первых сериях опытов было 1,06 г, при полном разложении которого выделялось 170 мл водорода, что в пять раз больше, чем требуется по уравнению:



№№ п/п	Условия опыта		KMnO ₄ Нормальность раствора 0,1000		
	t °C	продол- жительность опыта в мин.	объем взятого раствора в мл	объем восстанов- лен. раство- ра в мл	% вос- станов- ления
1	65	15	50,30	28,44	56,56
2	"	30	"	41,85	83,20
3	"	45	"	43,56	86,60
4	"	60	"	47,16	93,77
5	"	75	"	49,29	97,93

№№ п/п	Условия опыта		KMnO ₄ Нормальность раствора 0,1000		
	t °C	продол- жительность опыта в мин.	объем взятого раствора в мл	объем восстанов- лен. раство- ра в мл	% вос- станов- ления
1	65	30	50,30	27,49	54,64
2	"	45	"	30,72	61,10
3	"	60	"	36,82	73,36

Таблица 3

Водород				Сплав	
объем израсходован. на восстановление, в мл	объем выделившегося, в мл	всего при разложении сплава получено в мл	% израсходов. на восстановление $KMnO_4$	количество в г	% разложенного
19,11	1,97	21,08	90,06	1,06	12,36
28,12	9,28	37,40	75,18	"	22,00
29,27	12,08	41,35	70,78	"	24,30
31,69	19,19	50,88	62,28	"	29,88
33,06	26,73	59,79	54,77	"	33,18

Таблица 4

Водород				Сплав	
объем израсходован. на восстановление, в мл	объем выделившегося, в мл	всего при разложении сплава получено в мл	% израсходов. на восстановление $KMnO_4$	количество в г	% разложенного
18,37	5,08	23,45	78,35	0,53	27,58
20,64	5,57	26,21	79,08	"	30,82
24,78	6,79	31,57	78,99	"	37,15

Во второй серии опытов объем ожидаемого водорода был в 2,5 раза больше.

По истечении времени опыта был измерен объем полученного водорода и была определена невосстановленная часть перманганата. Остаток неразложившегося сплава, образовавшаяся гидроксид магния и металлический свинец выпадали и легко удалялись декантацией. Двухокись марганца находилась в растворе в коллоидальном состоянии; она коагулировалась добавлением хлористого калия и фильтровалась через шоттовскую воронку. В фильтрате оттитровывалась невосстановленная часть перманганата и на основании полученных результатов (среднее из двух опытов) составлены таблицы 3 и 4 (см. также рис. 3).

Из приведенных данных видно, что сплав Mg—Pb указанного выше состава в растворе перманганата не пассивируется, а разлагается и, смотря по соотношению количеств сплава и раствора перманганата, разлагается с различной скоростью. Так, например, когда сплав взят в количестве 1,06 г, то через шестьдесят минут разлагается 30%. При уменьшении количества сплава в два раза процент разложения повышается до 37,15. На то же указывают и другие данные, помещенные в табл. 3 и 4.

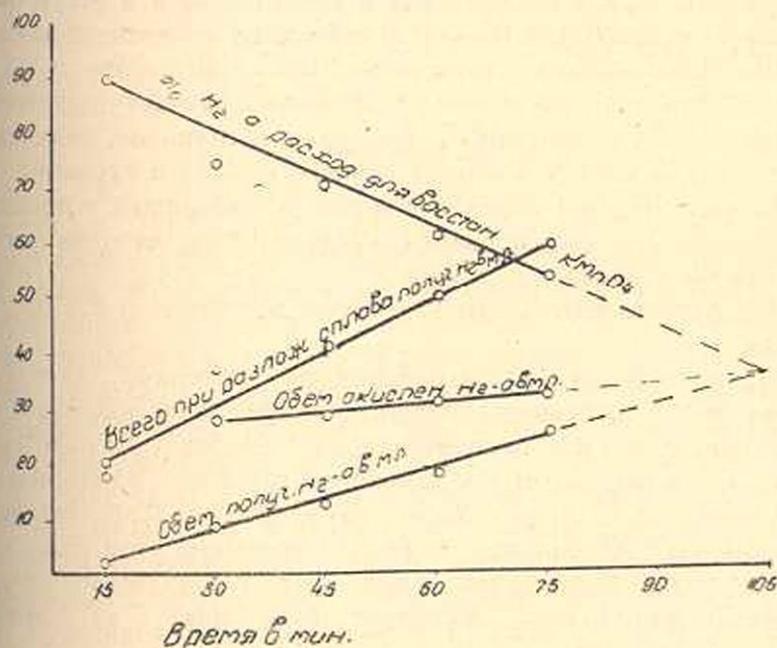


Рис. 3.

Интересно отметить, что когда количество ожидаемого водорода в пять раз больше требуемого по уравнению (1), то при первых стадиях опыта 90% выделившегося водорода идет на восстановление перманганата, и в дальнейшем процент полезного водорода быстро падает (табл. 3). При количестве водорода, превышающем в

4,5 раза требуемое по уравнению (1), процесс восстановления перманганата затягивается, и в течение шестидесяти минут еще не наблюдается заметного падения процента полезного водорода (табл. 4).

Из рисунка 3 видно, что вследствие падения концентрации перманганата количество водорода, идущего на его восстановление, также падает, а объем водорода, полученного в свободном виде, увеличивается и, как следует из приведенной кривой, через 105 минут водород более не должен расходоваться на восстановление перманганата.

Получение водородистого олова*

Согласно литературным данным водородистое олово (SnH_4) получается при восстановлении соединений олова атомарным водородом, например, при введении магния или цинка в соляную кислоту, содержащую SnCl_2 . Двухлористое олово можно восстановить до SnH_4 также электролитически. Для этого в качестве катода берут свинец и повышают перенапряжение водорода на катоде добавлением в электролит декстрина или желатина.

Восстановление соединения олова сплавом магний-свинец, содержащего 19,10 проц. магния, проведено в нейтральной (водной) и в щелочной среде, а в кислой среде в присутствии и в отсутствии желатина при температуре 60—75° и непрерывном перемешивании реакционной смеси. Сплав в количестве 15 г, при работе с кислотой, вводился в раствор постепенно, в остальных случаях — одновременно. Предварительно были определены выходы гидридов, получившихся от загрязнения магния и свинца (сплава) оловом и сурьмой.

Выход SnH_4 был определен методом, описанным в предыдущей нашей работе [4], где приведен краткий обзор методов получения водородистого олова.

Полученные результаты приведены в таблице 5 и 6 (см. также рис. 4).

Из приведенных таблиц следует что, во-первых, для получения SnH_4 не имеет значения в виде какого соединения находится олово. В щелочной среде оно находится в виде Na_2SnO_2 (в воде имеются продукты его гидролиза), а в кислой среде — SnCl_2 . Во-вторых, выход SnH_4 зависит от реакции среды: он наибольший при ведении восстановления в нейтральной (водной) среде; при этом сплав сравнительно медленно разлагается, и при опыте с трехчасовой продолжительностью выход SnH_4 достигает 102,6 мик. г на 2 магния в сплаве (табл. 6, опыт 3).

В кислой среде сплав разлагается быстрее и с увеличением концентрации кислоты выход SnH_4 падает, а при ведении восстановления в 9,73% кислоте он составляет 27 мик. г на 2 магния в сплаве (табл. 6 и опыт 5). В щелочной среде количество водородистого олова доходит до 75,5 мик. г.

* Экспериментальную часть выполнила А. А. Исаакян.

Из работ Poneth-а [5] выяснилось, что выход SnH_4 увеличивается с увеличением перенапряжения водорода на катоде (свинце). Для этой цели Poneth в электролит добавил желатин или декстрин. Предполагая, что при наших опытах действуют гальванические микропары и восстановление соединения, содержащего олово, происходит на свинце, мы в раствор добавили желатина. В результате выход SnH_4 значительно увеличился (табл. 6, сравн. результ. оп. 4 и 6).

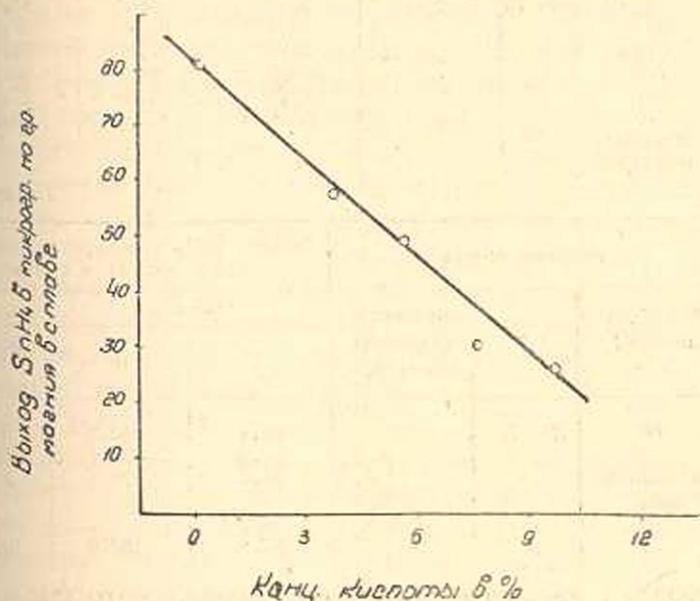


Рис. 4.

На кривой рис. 4 наблюдаются два перелома, где заметно падает выход SnH_4 : первый — при переходе от нейтральной среды в кислотную, второй — при переходе от третьего опыта к четвертому. В первом случае взятая кислота недостаточна для полного растворения магния в сплаве, и часть последнего разлагается при действии воды. Во втором случае остается избыток кислоты. Нужно заметить также, что при разложении сплава водой (и в щелочной среде), свинец выделяется в виде тонкого порошка. При втором и третьем опыте свинец сначала выделяется в губчатом виде, затем в порошкообразном. В остальных случаях, где имеется избыток кислоты, выделяющийся свинец имеет губчатый вид. Поэтому падение выхода SnH_4 с увеличением концентрации кислоты мы склонны объяснить различной скоростью разложения сплава и различным состоянием выделяющегося свинца.

Резюмируя изложенные выше факты, можем констатировать, что сплавом Mg-Pb можно осуществить сравнительно трудно протекающее восстановление в нейтральной, кислой и щелочной средах. Вторым интересным результатом проделанной работы является факт падения выхода водородистого олова, т. е. редуccionной способ-

Таблица 5

№№ п/п	Условия опыта			Выход SnH_4 в микрограммах на грамм магния в сплаве		
	концентр. кислоты в %	t °C	продолжительность опыта в часах	опыты		среднее
				I	II	
1	0	60—75	2	86,7	76,5	81,6
2	3,70	"	"	54,7	61,0	57,9
3	5,65	"	"	47,8	53,0	50,4
4	7,53	"	"	33,6	28,3	30,9
5	9,73	"	"	25,8	28,3	27,0
6	7,5 3% раст. желатин.	"	"	56,5	42,5	49,5

Таблица 6

№№ п/п	Условия опыта			Выход SnH_4 в микрограммах на грамм магния в сплаве		
	концентр. щелочи в %	t °C	продолжительность опыта в ч.	опыты		среднее
				I	II	
1	10	60—75°	2	65,4	63,3	64,3
2	"	"	"	54,9	76,1	65,5
3	в водной среде	"	"	86,7	76,5	81,6
4	"	"	2,5	90,2	—	90,2
5	"	"	3	97,2	107,9	102,6

ности водорода с увеличением концентрации кислоты (табл. 5). Для окончательного объяснения констатированного явления требуется поставить дополнительные опыты, что является нашей дальнейшей задачей.

Выводы

С целью применения сплава магний-свинец для восстановления органических и неорганических соединений была определена скорость его разложения в воде и в 0,1*n* растворе хлористого калия при температуре 60 и 65°. Поставлены также опыты по восстановлению перманганата калия и оловосодержащего соединения (до водородистого олова) в нейтральной (водной), щелочной и кислой средах. Описаны также особенности сплава Mg—Pb в качестве восстановителя.

Из поставленных опытов выяснилось:

1. Сплав, содержащий 17,43 проц. магния, измельченный и просеянный через сито с 81 отверстием на см^2 , быстрее разлагается в растворе хлористого калия. Так, например, при температуре 65° без перемешивания реакционной смеси в течение двух часов сплав разлагается водой на 26,75 проц., а в растворе хлористого калия—на 35,57 проц.

2. Сплав магний-свинец в растворе перманганата калия не пас-

свируется, а разлагается с достаточной скоростью, причем последняя зависит от соотношения количества сплава и перманганата калия. Так, например, когда сплава берется в пять раз больше требуемого, то (рассчитывая на основании реакции I) в течение одного часа при температуре 65° и без перемешивания реакционной смеси разлагается 29,88 проц. сплава; при уменьшении количества сплава в два раза он разлагается на 37,15 проц.

3. Процент восстановления перманганата калия также зависит от соотношения его количества к сплаву, т. к. при вышеуказанных условиях в течение одного часа в первом случае он восстанавливается на 93,77 проц., а во втором случае на 73,36 проц.

4. Процент выделившегося водорода, расходующегося на восстановление перманганата, также зависит от вышеуказанного соотношения. Так, например, когда сплава берется в пять раз больше требуемого, процент полезного водорода составляет 62,28; при уменьшении же этого количества в два раза он составляет 78,49.

5. Общий объем выделившегося водорода непрерывно увеличивается, а объем водорода, идущего на восстановление перманганата, падает и, как видно на рис. 3, через 105 минут восстановление перманганата должно завершиться.

6. Сплав магний-свинец в водной, кислой и щелочной средах ведет трудноосуществляемое восстановление оловосодержащего соединения до водородистого олова, причем выход последнего больше при ведении восстановления в нейтральной (водной) среде и составляет 102,6 мик. г на г магния в сплаве.

7. В кислой среде, с увеличением концентрации кислоты, выход водородистого олова падает. Добавлением в раствор желатина можно значительно увеличить выход SnH_4 .

8. Отмеченная разница в выходах водородистого олова при восстановлении сплавом магний-свинец соединения, содержащего олово, в различных условиях может быть объяснена различной скоростью разложения сплава и различным состоянием выделившегося при разложении сплава свинца.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Канкян—Изв. АН Арм. ССР (естеств. науки), № 8, 63, 1946.
2. E. A. Ashcroft—Trans. Faraday Soc., 14, 211, 1918.
3. L. Renault—Zbl. 1939, I, 3453.
4. А. Г. Канкян—Научные труды Ереванского Гос. университета, 1940.
5. F. Paneth и E. Rabinowitsch—Ber., 57, 1884, 1924.

Ս. Գ. Քանրահյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

(V հ ա ղ ո ղ ու մ)

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԸ ՈՐՊԵՍ ԹԵՂՈՒՑԻԶ

Մենք պարզել ենք, որ մագնեզիում-կապար միանալույթը ջրով նեղաթյամբ քայքայվում է և անջատում ջրածին: Այս նանդամանքը հիմք տվեց փորձել հիշյալ միանալույթի սեղուցող հատկությունները:

Ներկա աշխատություն մեջ նկարագրված են երկու անօրգանական միացությունների (KMnO_4 և SnCl_2) սեղուցման փորձերի և մագնեզիում-կապար միանալույթի քայքայման արագությունը (ջրով և KCl -ի լուծույթով, 60° և 65° -ում) պարզելու նպատակով կատարված փորձերի արդյունքները:

Հետազոտությունները պարզել են՝

1. $17,43\%$ մագնեզիում պարունակող միանալույթը, որը մանրացված ու մաղված է ամեն սմ՝ լրա 81 անցք ունեցող մաղով, KCl -ի լուծույթի մեջ ավելի արագորեն է քայքայվում, քան ջրում: Այսպես, օրինակ, երկու ժամվա ընթացքում KCl -ի լուծույթի մեջ 65° -ում քայքայվում է փորձարկվող միանալույթի $35,57\%$, իսկ ջրում՝ $26,75\%$:

Հետազոտում $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթի քայքայման արագությունն էլ ավելի արագացնելու նպատակով մեծացված է նրա մանրացման ստիճանը և փորձերը կատարված են ավելի բարձրացրած տեմպերատուրում:

2. Մագնեզիում-կապար միանալույթը KMnO_4 -ի լուծույթում չի ծածկվում պաշտպանող շերտով, այլ քայքայվում է արագորեն, ըստ սրում վերջինս կախված է միանալույթի և KMnO_4 -ի քանակների հարաբերությունից:

3. KMnO_4 -ի սեղուցվող քանակը նույնպես պայմանավորված է վերոհիշյալ հարաբերությունով: Այսպես, օրինակ՝ երբ միանալույթի քանակը վերցված է պահանջվածից հինգ անգամ ավելի, ապա մեկ ժամվա ընթացքում 65° -ում սեղուցվում է նրա $93,77\%$, իսկ երկուս և կես անգամ ավելի վերցնելու դեպքում— $73,36\%$: Վերջին դեպքում անջատված ջրածնի ավելի մեծ ասիոսն է օդաազորվում KMnO_4 -ի սեղուցման համար:

4. Միանալույթի և ջրի փոխազդումից ստացվող ջրածնի ընդհանուր քանակն անընդհատ մեծանում է, իսկ KMnO_4 -ի սեղուցման համար ծախսվողը՝ նվազում, և ինչպես հետևում է Ք 3 գծանկարից, 105 րոպեյից հետո KMnO_4 -ի սեղուցումը պետք է ավարտվի:

5. SnCl_2 -ի սեղուցումը մագնեզիում-կապար միանալույթով կատարված է չեղոք (ջրային), հիմքային և թթվային միջավայրում: Ուսումնասիրված է թթվի կոնցենտրացիայի և կոլոիդի ազդեցությունը SnH_4 -ի ելքի վրա (SnCl_2 -ի սեղուցման պրոպուկտը):

Կատարված փորձերը պարզել են, որ $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթն իրագործում է SnCl_2 դժվար իրականացվող սեղուցումը մինչև SnH_4 -ի զոյացումը, ըստ սրում վերջինիս հէքը մեծ է, երբ սեղուցումը կատարվում է չեղոք միջավայրում և կազմում է 102,6 միլիոգրամ, միանալույթում եղած մեկ գ

ժաղնեղիումի համար: Թթվի կոնցենտրացիայի մեծացումը նվազեցնում է SnH_2 -ի ելքը, իսկ կոլոիդի (ժելատինի) ներկայութունը նպաստում է SnH_2 -ի ելքի բարձրացմանը:

SnCl_2 -ի սեղուցումը տարրեր միջավայրերում և թթվի տարրեր կոնցենտրացիաների լուծույթներում կատարելու գեղքում SnH_2 -ի ելքերի տարրերութունը մենք հակված ենք բացատրել մի կողմից միանալույթի քայքայման տարրեր արագութուններով, իսկ մյուս կողմից՝ անլուծված կապարի գրությամբ:

Նայած պայմաններին՝ $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթի քայքայումից անլուծվող կապարը լինում է սպունդի կնճիկի ձևով կամ փոշի վիճակում: