

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний-свинец водой

Сообщение второе

В предыдущей нашей работе¹ было сообщено, что продуктами разложения сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха являются гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний выделяется в тонкодисперсном состоянии и во влажном воздухе образует гидроокись, а из последней образуется окись. Одновременно было сообщено также, что если сплав содержит свободный магний (кроме интерметаллического соединения— Mg_2Pb), то при разложении сплава часть его также растворяется.

В настоящей работе приводятся результаты опытов, поставленных для выяснения вероятного механизма образования окиси свинца и растворения свободного магния при разложении сплава магний-свинец во влажном воздухе.

Нами наблюдалось, что при разложении сплава магний-свинец при вышеупомянутых условиях образование окиси свинца замечается со дна бюксы. Для проверки и объяснения наблюденного факта был поставлен опыт следующим образом.

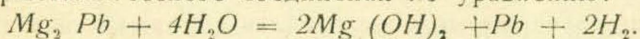
Измельченный сплав был помещен в стеклянную трубку диаметром в 0,5 сант. и оставлен во влажном воздухе (в эксикаторе над водой). Разложение сплава начинается с поверхности и постепенно углубляется; через несколько дней замечается образование окиси свинца, которая, набавляясь, образует кольцеобразный желтый слой приблизительно на 0,8 сант. ниже поверхности образовавшейся массы. Желтый слой постепенно утолщается и после многодневного стояния сплава во влажной атмосфере воздуха все еще на поверхности наблюдается тонкий, черный слой металлического свинца. Повторные опыты дали ту же картину.

Факт образования окиси свинца на некоторой глубине от поверхности продукта разложения сплава говорит о влиянии на образование окиси свинца неравномерной аэрации в разных слоях этого продукта (нужно заметить, что объем продуктов, полученных при разложении сплава сильно увеличен, вследствие чего трубка закупоривается, что более способствует созданию условий неравномерной аэрации; в одном случае стеклянная трубка от давления даже треснула). Вследствие неравномерной аэрации создается некоторая разность потенциалов между участком обильно аэрируемым, являющимся катодом, и участком, скудно аэрируемым—являющимся анодом.

и свинец анодного участка переходит в раствор (мы можем допустить наличие раствора, т. к. влага адсорбируется на поверхности мелко раздробленной твердой фазы).

Исходя из вышеизложенного, механизм образования окиси свинца при разложении сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха нам рисуется следующим образом: интерметаллическое объединение, разлагаясь, образует гидроокись магния, водород и металлический свинец; из последнего описанным выше путем образуется гидроокись, которая в присутствии щелочей, каковой в данном случае может являться гидроокись магния, дает окись.

Механизм разложения сплава магний-свинец, содержащего кроме интерметаллического соединения и свободный магний, в вышеупомянутых условиях нам представляется следующим образом. Предполагаем параллельно протекающих два процесса: первый — разложение интерметаллического соединения по уравнению:



Весьма возможно также, что сначала образуется гидрид свинца, который затем разлагается. Второй процесс — растворение свободного магния; последний с соединением $Mg_2 Pb$ образует гальваническую пару (микроэлементов). Интерметаллическое соединение, как самостоятельная фаза в сплаве имеет собственный потенциал, значение которого лежит между потенциалами обоих компонентов. В образующейся гальванической паре он является катодом.

Если свободный магний, в основном, растворяется благодаря образованию гальванических пар, то из этого следует, что после завершения первого процесса практически должен прекращаться и второй процесс.

Связывать растворение свободного магния с образованием гальванических пар магний-свинец нам кажется маловероятным. Во вервых потому, что сразу после выделения металлического свинца начинается процесс его превращения в окись, а во вторых, как уже было упомянуто, объем полученных продуктов при разложении сплава сильно увеличен, чем нарушается тесный контакт между частицами.

Нами установлено, что во влажном воздухе $Mg_2 Pb$ в течение десяти дней полностью разлагается и выделившийся свинец превращается в окись. Чтобы показать, какая часть свободного магния успевает раствориться по истечении этого времени, был поставлен следующий опыт:

Был приготовлен сплав магний-свинец с атомным соотношением компонентов 4:1 и процентным составом сплава Mg 32, 28%, Pb 67, 72%. В сплаве $Mg_2 Pb$ (теоретически) составляет 83, 53% свободный магний — 16, 47%.

Навески приготовленного сплава были оставлены на влажном воздухе.

Два образца сплава были взвешены по истечении упомянутого времени. Прибавки в весе получились 38,87 г. и 37,67 г. на 100 г.

сплава, в среднем 37,74 г. Третий образец сплава был взвешен по истечении семнадцати дней, привес оказался 39,34 г. на 100 г. сплава, т. е. на 1,6 г. больше. Часть этого добавочного привеса несомненно связана с образованием основного карбоната магния.

Незначительный добавочный привес, полученный при выдерживании сплава свыше десяти дней во влажном воздухе, свидетельствует о том, что растворение свободного магния практически не имеет места. Если бы весь магний в сплаве превращался в гидроокись магния, а свинец—в окись свинца, то привес составлял бы 50 г. на 100 г. сплава, а нами получено 37,74 г.; далее интерметаллическое соединение разлагается полностью и дает привес в 28,21 г.; следовательно, привес от растворения свободного магния равен 9,56 гр., что составляет 43,87% от возможного (21,79 г.).

ВЫВОДЫ

1. При разложении сплава магний-свинец во влажной атмосфере воздуха свинец сначала выделяется в металлическом состоянии; затем вследствие возникновения электрического тока из-за неравномерной аэрации в разных слоях выделившегося металлического свинца, последний в анодном участке переходит в раствор в виде гидроокиси, которая в присутствии щелочей образует окись.

2. При разложении сплава магний-свинец (в вышеуказанных условиях), который кроме интерметаллического соединения содержит также свободный магний, часть последнего, благодаря образованию микроэлементов ($Mg-Mg_2Pb$), растворяется, причем после завершения разложения интерметаллического соединения, практически прекращается и растворение свободного магния.

Ереванский Гос. Университет

им. В. М. Молотова

Лаборатория неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Канкян—Известия Акад. Наук Арм. ССР, Естеств. науки, № 8, 63, 1946 г.

Ս. Դ. Բանինյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱԿԱՐ ՄԻԱԶԱՆՈՒՅՔԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՋՐՈՎ

ԵՐԿՐՈՐԴ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կատարված է մագնեզիում-կապար միաչափությի քայքայման պրոցեսում նրա մեջ եղած ազատ մագնեզիումի (քացի Mg_2Pb) լուծման և կապարի օքսիդի գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրությունը: Կատարված փորձերից ստացած արդյունքների հիման վրա արված են հետևյալ եզրակացությունները:

1. Մագնեզիում-կապար միահալույթը խոնավ օդում քայքայվելիս կապարը նախ անջատվում է նուրբ փոշու ձևով, որից հետո անջատված կապարի փոշու զանազան շերտերում առաջացած անհավասար աէրացիայի հետևանքով առաջանում է էլեկտրական հոսանք և կապարն անոդային մասից անցնում է լուծույթի մեջ (կապարի փոշու վրա արտոբրացիայի միջոցով ստեղծված հեղուկի շերտում) որպես հիդրօքսիդ. վերջինիցս էլ դոյանում է կապարի օքսիդ:

2. Այն դեպքում, երբ միահալույթը բացի միջմետաղական միացությունից (Mg_2Pb) պարունակում է նաև ազատ մագնեզիում, միահալույթը խոնավ օդում քայքայվելիս միաժամանակ ընթանում է երկու պրոցես՝ միջմետաղական միացության քայքայման և ազատ մագնեզիումի լուծման պրոցեսը: Հիմնականում ազատ մագնեզիումի մի մասը լուծվում է շոորհիվ միջմետաղական միացության և ազատ մագնեզիումի միջև առաջացած գալվանական զույգերի (միկրոզույգերի) ստեղծման, ըստ որում միջմետաղական միացության քայքայումը վերջանալուց հետո, գործնականորեն դադարում է նաև ազատ մագնեզիումի լուծվելը: Կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ ազատ մագնեզիումի միայն 43,87% է լուծվում:

A. G. Kankanian

Decomposition of magnesium-lead alloy by water

Information II

S u m m a r y

1. At the decomposition of magnesium-lead in moist air atmosphere lead is at first isolated in a metallic state, then owing to the generation of an electric current in consequence of a nonuniform aeration in different layers of the evolved lead, the latter passes from the anodic section into a solution in the form of hydroxide, which in presence of alkalis forms an oxide.

2. At the decomposition of a magnesium-lead alloy (under the above mentioned conditions), which contains except an intermetallic compound also free magnesium, essentially a part of the latter owing to the formation of microcells ($Mg-Hg_2Pb$) is dissolved, while after the completion of the intermetallic compound decomposition, the dissolving of free magnesium also practically stops.