

А. Г. Канкян

Разложение сплава магний-свинец водой

Сообщение первое

Разложение химич. активного сплава магний-свинец водой представляет определенный интерес. Грубе¹ констатировал, что сплав магний-свинец во влажном воздухе превращается в гидроокись магния и свинца, а Н. С. Курнаков² заметил, что этот сплав в тех же условиях превращается в порошок черного цвета. Е. Ашкрофт³ указал, что сплав магний-свинец во влажном воздухе быстро окисляется и дает порошок черного цвета, состоящий из гидроокиси магния и субгидрида свинца; через год тот же автор⁴ сообщил о быстром разложении упомянутого сплава (содержащего от 5 до 50 процентов магния) в порошок смоляно-черного цвета. К. Передельский⁵ констатировал, что сплавы, содержащие свинец от трех до пяти процентов, во влажном воздухе постоянны.

Настоящей работой мы задались целью более подробно исследовать характер полученных продуктов разложения сплава магний-свинец водой и составить некоторое предварительное представление о механизме их образования; для достижения этой цели разложение сплава магний-свинец производилось как влагой при разных условиях, так и водой.

Сплавы различных составов приготавливались в атмосфере водорода в железной лодочке. Все они представляют из себя вещества стально-синего цвета и легко поддаются измельчению. При действии разбавленной кислотой на приготовленные сплавы, свинец выделяется в виде губчатой массы. Последнюю после сушения можно измельчать до тончайшего порошка.

Навески сплавов помещались во влажном воздухе (в эксикаторе над водой), приблизительно через сутки сплавы всех составов распались в порошок матово-черного цвета. Одновременно появились желтые, а в некоторых сплавах желтовато-оранжевые точки, которые постепенно прибавлялись и после определенного времени весь сплав превращался в порошок желтоватого или желтовато-оранжевого цвета. Навески сплавов находились во влажном воздухе в течение четырех месяцев; по истечении указанного времени продукты разложения сушились при 100—105° до постоянного веса и определялись прибавки в весе. Те же сплавы на водяной бане обрабатывались водой, избыток воды выпаривался и остатки сушились до по-

стоянного веса. В этом случае было замечено, что пока над сплавом находился слой воды и он был изолирован от воздуха, желтые частички не были видны; они появлялись лишь тогда, когда вследствие испарения воды, продукты разложения соприкасались с воздухом.

Прибавки в весе, полученные при разложении сплавов магний-свинец влагой и водой даны в таблице 1.

Таблица 1

№ п. п.	Атомное соотношение		Процентное соотношение		Разложение сплава влагой		Разложение сплава водой	
	Mg	Pb	Mg	Pb	Прибавка в весе на 100 г. сплава	Цвет полученного продукта (измельченного)	Прибавка в весе на 100 г. сплава	Цвет полученного продукта (измельченного)
1	1	1	10,50	89,50	19,90	Желто-серый	17,10	Желтоватый с зеленым оттенком
2	3	2	14,97	86,03	22,73	"	18,60	"
3	2	1	19,01	80,99	32,88	Желтоватый	27,87	Желто-бурый
4	3	1	26,04	73,96	39,23	Кирпично-желтый	35,85	"
5	4	1	32,28	67,72	46,10	"	37,74	Желтоватый с зел. оттенком

Сплав, имеющий состав: магния 19,01%, свинца 80,99% был поставлен во влажной водородной атмосфере. В этих условиях указанный сплав постепенно превращался в порошок матово-черного цвета, но желтые частички не появлялись; последние появлялись лишь тогда, когда полученный порошок соприкасался с воздухом. При обработке вышеуказанного сплава водой, в отсутствие кислорода, он бурно разлагается с выделением водорода, причем желтые частички не были замечены. При исследовании остатка после разложения сплава, в нем был обнаружен металлический свинец в виде компактной массы.

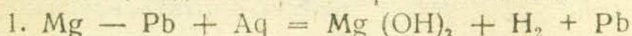
Вышеуказанный сплав был выдержан во влажной кислородной атмосфере. Сплав сперва распался в черный порошок и увеличился в объеме, а по истечении определенного времени получился порошок красно-оранжевого цвета, причем прибавка в весе двух образцов оказалась 34,79 и 35,13 процентов в то время, как тот же сплав во влажном воздухе дал прибавку в весе 32,88 процентов (табл. 1). Цвет полученного продукта и прибавка в весе указывают на то, что в кислородной атмосфере образуются высшие окислы. Данная прибавка в весе соответствует образованию сурика, для чего теоритически требуется прибавка в весе 34,88%.

Весьма интересным фактом является то, что тот же сплав в воздухе распадался в черный порошок и прибавки в весе (после выдержки сплава в течение 70 дней в воздухе) двух образцов оказались 27,05 и 27,80 процента. Это указывает на разложение сплава в гидроокись магния и металлический свинец, для чего теоретически требуется прибавка в весе 26,48 процента. Аналогичное указание есть также в работе Таммана и Рюхенбека⁶.

Следовательно, при разложении сплава магний-свинец водой окись свинца образуется только при наличии определенного минимума влажности. Тоже самое констатируется при исследовании разложения сплава магний-олово и магний-висмут водой⁷.

Можно предположить, что и при разложении водой других бинарных сплавов (содержащих интерметаллические соединения), более благородный компонент, при наличии определенного минимума упругости водяных паров, как правило, превращается в окись, а при отсутствии этого условия указанный компонент выделяется в виде металлического порошка. Для подтверждения вышеуказанного предположения нами поставлен ряд опытов.

Исходя из констатированных фактов, мы пришли к выводу, что при разложении сплава магний-свинец влагой при комнатной температуре или, водой при высокой т-ре, сперва образуется гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний, если находится в тонко раздробленном состоянии во влажном воздухе, образует гидроокись, а из последней образуется окись. Разложение сплава магний-свинец водой можно выразить схемой:



Известно, что сплав магний-свинец содержит интерметаллическое соединение Mg_2Pb . Если предположить, что в третьем сплаве весь магний и свинец находятся в виде Mg_2Pb , то в первом и во втором сплавах есть избыток металлического свинца, а в четвертом и в пятом — избыток магния. А поэтому возникает вопрос: при разложении сплава влагой или водой подвергаются ли изменению эти избытки металлов или нет, и каков механизм разложения? Растворение магния облегчается в виду того, что в сплаве имеется тесный контакт между обоими металлами, или же в реакцию вступает только интерметаллическое соединение.

Для того, чтобы ответить на эти вопросы, полученные прибавки в весе (после разложения сплава влагой и водой) мы пересчитали на гр. магния и на гр. Mg_2Pb .

Результаты пересчета даны в таблице 2 (см. также рис. 1 и 2); они довольно четко выражают определенную закономерность.

Если бы с водой реагировало лишь интерметаллическое соединение, то прибавка в весе, пересчитанная на гр. Mg_2Pb при всех сплавах должна была быть одинаковая, что наблюдается в случае первых трех сплавов (рис. 1 и 2). Эти сплавы избытка магния не содержат, а избыток свинца остается не прореагировавшим, что до-

казывают цифры и опыт (при растворении продуктов разложения первых двух сплавов в соляной кислоте выделяется металлический свинец. Продукт разложения третьего сплава целиком растворяется в кислоте и выделяет весьма незначительное количество водорода). Начиная с третьего сплава кривые поднимаются (рис. 1). Этот факт указывает на то, что и избыток магния реагирует с водой не только при обработке сплава водой при высокой температуре, но и с влагой при комнатной температуре.

Таблица 2

№ пп.	Процентный состав сплава		Колич. $Mg_2 Pb$ в 100 г. сплава (теорет.)	Разложение сплава влагой		Разложение сплава водой	
	Mg	Pb		Прибавка в весе на гр. $Mg_2 Pb$	Прибавка в весе на гр. Mg	Прибавка в весе на гр. $Mg_2 Pb$	Прибавка в весе на гр. Mg
1	10,50	89,50	57,28	0,345	1,90	0,298	1,628
2	14,97	85,03	78,74	0,289	1,52	0,236	1,247
3	19,01	80,99	100	0,329	1,73	0,279	1,466
4	20,04	73,96	91,32	0,430	1,51	0,392	1,376
5	32,28	67,72	83,53	0,557	1,46	0,452	1,169

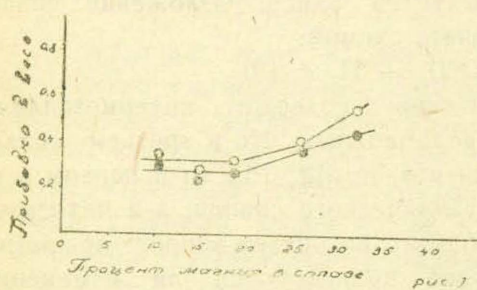


рис. 1

Теперь, если мы рассмотрим цифры, характеризующие прибавки в весе для одного грамма магния, то увидим, что кривые (рис. 2), до третьего сплава идут горизонтально, а начиная с этой точки падают; мы склонны объяснить тем, что с

влажностью и водой реагирует интерметаллическое соединение, и одновременно создаются условия (преимущественно электрохимического характера) для растворения свободного магния, причем, чем больше его количество в сплаве, тем меньший его процент вступает в реакцию с водой вероятно потому, что отношение количества свободного магния интерметаллических включений значительно изменяется. Аналогичное явление мы констатировали при исследовании реакции сплава магний-олово с водой⁷.

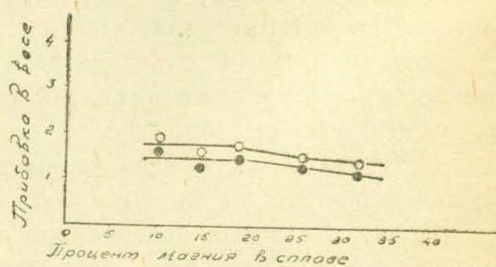


рис. 2

В Ы В О Д Ы

1. При разложении сплава магний-свинец влагой или водой (при нагрев.) образуются гидроокись магния, водород и металлический свинец; последний находится в тонко дисперсном состоянии, и во влажном воздухе образует гидроокись, из которой образуется окись.

2. С влагой реагирует интерметаллическое соединение; одновременно создаются условия для растворения свободного магния, причем, чем больше его количество в сплаве, тем меньший его процент реагирует с водой.

3. Продуктами разложения сплава магний-свинец в воздухе являются гидроокись магния, водород и металлический свинец.

Ереванский Гос. Университет им. В. М. Молотова.

Лаборатория неорганической химии

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Grube—Zeit. anorg. Chem. 46, 177 (1905).
2. Н. С. Курнаков—Собрание избранных работ (1939).
3. E. A. Ashcroft—Zbl. III, 947, 1919.
4. E. A. Ashcroft—Zbl. IV, 290, 1920.
5. К. Передельский—Журнал „Легкие металлы“ № 12, 1935.
6. G. Tamann и Rühnenbek—Zeit. anorg. u. allg. Chemie. 223, 1935.
7. А. Канкян—Неопубликованная работа,

Ա. Դ. Բանեանյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՅԻ ԲԱՅԲԱՅՈՒՄԸ ԶՐՈՎ

ԱՌԱՋԻՆ ՀԱՂՈՐԴՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Տրված են մագնեզիում-կապար միահալույթի քայքայման մասին եղած գրականությունից համառոտ տեղեկություններ:

Պատրաստված է մագնեզիումի զանազան քանակներ պարունակող հինգ միահալույթ և ուսումնասիրված է նրանց քայքայումը ջրով՝ զանազան պայմաններում:

Բննված են ստացված պրոդուկտները և հաշվի է առնված կշռի ավելացումը, որոնց հիման վրա արված են հետևյալ հետևությունները.

1. Փորձի ենթարկված մագնեզիում-կապար միահալույթներն օդում քայքայվելիս առաջանում են՝ ջրածին, մագնեզիումի հիդրօքսիդ և մետաղական կապար:

2. Ոոռնով օդում վերոհիշյալ միահալույթների քայքայումից մետաղական կապարի փոխարեն գոյանում է կապարի օքսիդ:

3. Մագնեզիում-կապար միահալույթները խոնավ օդում քայքայվելիս ջրի հետ, հիմնականում, ռեակցիայի մեջ է մտնում միջմետաղական միացությունը (Mg_2Pb). միաժամանակ ստեղծվում են պայմաններ՝ միահալույթում եղած ազատ մագնեզիումի լուծման համար, ըստ որում որքան շատ է վերջինիս քանակը միահալույթի մեջ, այնքան նրա ավելի փոքր տոկոսն է ռեակցիայի մեջ մտնում ջրի հետ:

A. G. Kankanian

Decomposition of magnesium-lead alloy by water

Information I

S u m m a r y

1. At the decomposition of magnesium-lead alloy by moisture or water (at heating) magnesium hydroxide, hydrogen and metallic lead are isolated. The latter is in a finely dispersed phase. in moist air hydroxide is obtained, from which oxide is formed.

2. An intermetallic compound reacts with the moisture. Conditions favoring the dissolving of the free magnesium are simultaneously created, while with the increase of its content in the alloy a less percent of it reacts with water.

3. The dissolution products of the magnesium-lead alloy are magnesium hydroxide, hydrogen and metallic lead.