

**P Ő V O D N Ě O Z N Ā M Ě N I A****O produktech vznikajících na hořčíku při reakci s vodou  
za zvýšených teplot**

V. BROŽEK, B. HÁJEK

*Katedra anorganické chemie Vysoké školy chemickotechnologické,  
Praha*

Byly studovány černé produkty vznikající na hořčíku při reakci s vodou za zvýšených teplot. Bylo zjištěno, že se jedná o směs jemně rozptýleného hořčíku a hydroxidu hořečnatého. Vznik těchto produktů a příčiny jejich tmavé barvy byly diskutovány. Bylo rovněž zjištěno v souhlase s názorem J. Baborovského, že stejné povahy jsou i produkty pokládané podle starších údajů za tzv. „suboxid hořčíku“.

V souvislosti se studiem některých systémů, obsahujících kovový hořčík, jsme zjistili, že při varu s vodou vznikají na hořčíku černé produkty. Tvorba podobných povlaků byla pozorována staršími autory za jiných podmínek. Tak již W. Beetz [1] popsal vznik černého povlaku na hořčíkové anodě při elektrolyse neutrálních vodných roztoků některých solí, nebo v menší míře i při kontaktu hořčíkového drátu s platinovým v roztoku chloridu hořečnatého. Jmenovaný autor označil tento produkt jako „suboxid“, nezabýval se však podrobněji jeho zkoumáním. Z řady dalších autorů, kteří jeho tvorbu rovněž pozorovali, popsal G. Gore [2] celou řadu dalších reakcí, při nichž tento „suboxid“ vzniká; ve většině případů se později ukázaly tyto reakce jako nereprodukovatelné.

Problémem tzv. „suboxidu“ hořčíku se zabýval také J. Baborovský [3, 4] v souvislosti se studiem anodických jevů na hořčíkových elektrodách. Zjistil, že černý povlak domnělého „suboxidu“ vzniká ve velmi širokém rozmezí podmínek elektrolysy, a vypracoval postup, podle kterého lze získat a izolovat tento produkt, jenž je v suchém stavu zbarven šedě a obsahuje vždy příměs hydroxidu hořečnatého. Dále pozoroval, že podobný produkt se tvoří na hořčíkových tyčích ovinutých měděným, platinovým nebo stříbrným drátem a ponořených do vody nebo i při ponoření samotných hořčíkových tyčí do vody. Baborovský došel na základě sledování těchto produktů k závěru, že s největší pravděpodobností jde o směs jemně rozptýleného hořčíku a hydroxidu hořečnatého. Upozornil rovněž na poznatky A. Christomanosovy [5], který získal při ochlazení hořčíkového plamene studeným předmětem černý nálet o konstantním složení s obsahem 69,05 % Mg. Christomanos tento produkt, který nebyl homogenní, neobsahoval nitrid a působením vody vyvíjel vodík, pokládal rovněž za směs hořčíku a hydroxidu hořečnatého. Baborovský z hodnot

zdánlivého mocenství dospěl rovněž ke vzorci  $Mg_3O_2$ , což odpovídá 69,05 % hořčíku. Protože se mu nepodařilo preparativně získat definovaný suboxid a produkty podle jeho názoru obsahovaly pouze rozptýlený kov a hydroxid hořečnatý, usoudil, že i produkty vzniklé na hořčikovými anodách při elektrolyse nejsou suboxidem. Při jejich vzniku na anodě uvažuje pak rozprašování kovu, který velmi rychle reaguje s vodou. Přihlížeje však ke konstantnosti hodnot zdánlivého mocenství nepokládá závěrem Baborovský za vyloučenou možnost, že primárně vzniká suboxid  $Mg_3O_2$ , který se sekundárně rozkládá na směs kovového hořčíku a hydroxidu hořečnatého.

V této práci jsme proto věnovali pozornost černým produktům vznikajícím při reakci hořčíku s vodou a sledovali jsme je za použití rentgenografické metody a metod mikroskopických. Rovněž jsme při tom provedli reprodukci některých Beetzových a Goreho pokusů pro přípravu domnělého „suboxidu“

## Experimentální část

### *Použité vzorky kovového hořčíku*

Hořčík p. a. ve formě fólií o tloušťce 0,5–1,0 mm; hořčíkové desky  $20 \times 20 \times 5$  mm připravené slinutím práškového hořčíku metodou práškové metalurgie.

Práškový hořčík I (čistota 99,5 %), frakce pod 0,3 mm; práškový hořčík II zn. MPF-4, frakce 0,1–0,01 mm.

### *Analytické metody*

Stanovení vázaného hořčíku bylo prováděno komplexometricky [6]. Ke stanovení volného hořčíku byla použita volumetrická metoda, při které byl měřen objem plynného vodíku uvolněného při reakci kovového hořčíku ve vzorku s kyselinou chlorovodíkovou.

### *Rentgenografická měření*

Bylo použito práškové metody Debyeho–Scherrerovy a bylo pracováno na přístroji Mikrometa (Chirana, ČSSR). Záření  $CuK_\alpha = 1,540 \text{ \AA}$ , filtr niklový, průměr komůrky 114,7 mm, průměr clonky 1,0 mm, želatinové kapiláry o průměru 0,5 mm, anodové napětí 40 kV, anodový proud 20 mA, expozice 4 hodiny, film Agfa-Laua. Práškové snímky byly vyhodnocovány na registračním Kohlově fotometru Keramos.

### *Mikroskopická měření*

K mikroskopickému sledování bylo použito přístroje Zeiss Neophot. Snímky elektro-  
novým mikroskopem byly pořízeny na přístroji Tesla BS 242.

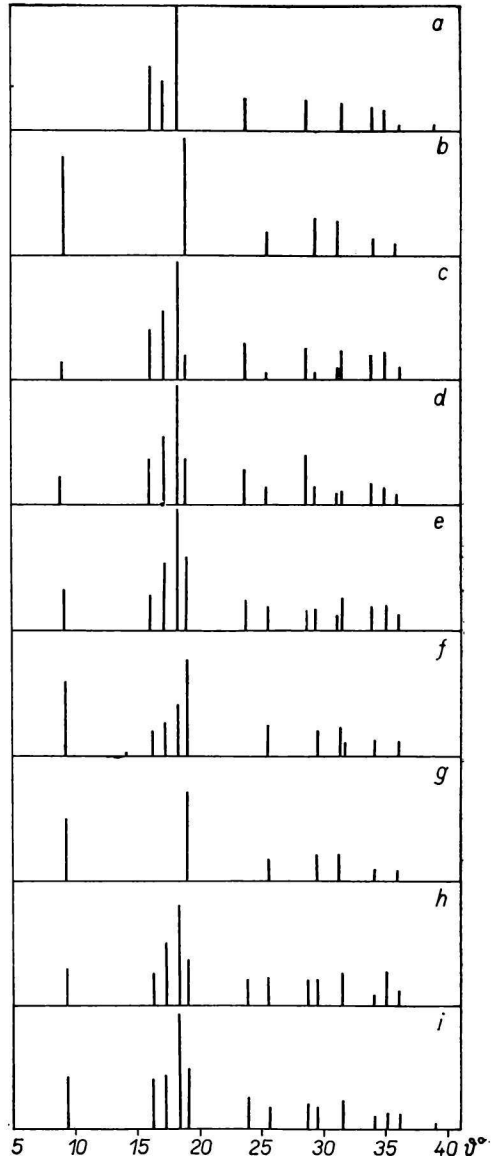
### *Příprava produktů*

Hořčíková deska byla vyleštěna metalografickým postupem na plstěném kotouči se

suspensí  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  do zrcadlového lesku. Takto připravená deska byla přiložena k rovné, vyleštěné platinové destičce, velikost styčné plochy byla  $2\text{ cm}^2$ . Obě plochy byly před pokusem dokonale odmaštěny acetonem.

Při ponoření hořčíkové desky v kontaktu s platinovou do destilované vody teploty  $20\text{ }^\circ\text{C}$  se vytvořil po ca 250 hodinách nepravidelný povlak černé barvy na hořčíkové desce, který byl seškrábán a po vysušení v exsíkátoru nad hydroxidem draselným sledován rentgenograficky. Druhé pokusy o přípravu černého povlaku na hořčíku podle návodu Goreho nebyly úspěšné.

V další části pokusů byly všechny druhy použitých vzorků hořčíku zahřívány ve vroucí destilované vodě v baňce se zpětným chladičem. Protože u dokonale vyleštěných ploch hořčíkových fólií a desek docházelo k prokazatelné reakci s vodou mnohem později než u práškových vzorků, byly další pokusy konány pouze s práškovým hořčíkem. Vzorky práškového hořčíku I byly zahřívány v baňce s destilovanou vodou při konstantní teplotě  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Po 10, 20, 50, 100, 200 a 500 hodinách byl ve vzorech stanoven obsah celkového a volného hořčíku, byly pořízeny práškové diagramy a provedeno mikroskopické sledování. S práškovým hořčíkem I byly dále provedeny pokusy reakce s přehřátou vodní párou při  $100$  a  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledky pokusů jsou shrnuty v tab. 1. Na obr. 1 jsou uvedeny práškové diagramy získaných produktů. Na obr. 2 je snímek povrchu produktu 5 (z tab. 1), pořízený elektronovým mikroskopem.

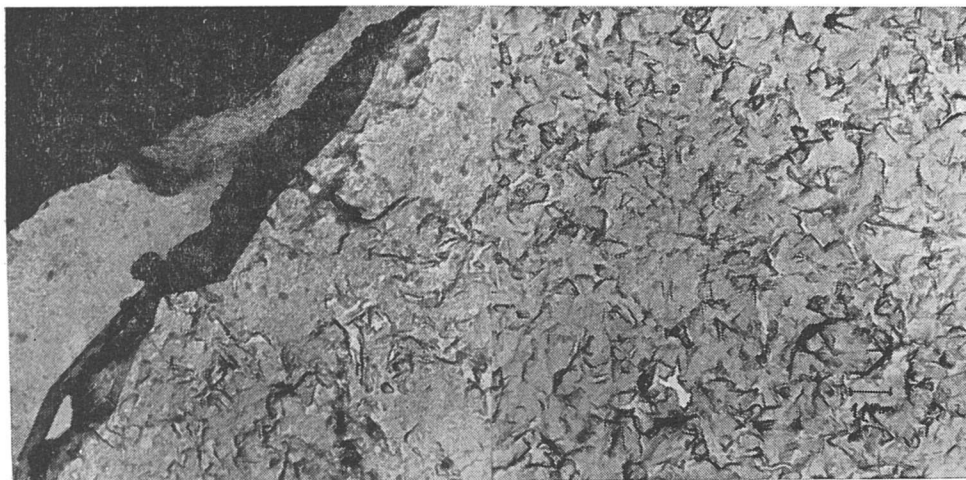


Obr. 1. Práškové diagramy získaných produktů.

a) Mg; b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; c) produkt 3; d) produkt 5; e) produkt 6; f) produkt 8; g) produkt 9; h) produkt 10; i) produkt 11.

Tabulka 1

Produkt	Druh reakce	Doba reakce (hod.)	% celkového Mg	% volného Mg
1	původní vzorek hořčíku I	0	99,6	99,5
2	Mg(OH) <sub>2</sub> připravený z MgCl <sub>2</sub> a NH <sub>4</sub> OH	0	41,3	0,0
3	Mg v kontaktu s platinou	250	—	—
4	var s vodou při 100 °C	10	70,0	49,0
5	var s vodou při 100 °C	20	68,0	47,0
6	var s vodou při 100 °C	50	58,0	28,0
7	var s vodou při 100 °C	100	53,0	21,0
8	var s vodou při 100 °C	200	47,0	11,0
9	var s vodou při 100 °C	500	44,0	4,0
10	reakce s vodní párou při 100 °C	8	70,5	49,0
11	reakce s vodní párou při 240 °C	4	70,8	50,0



Obr. 2. Snímek povrchu produktu 5 elektronovým mikroskopem. Dvoustupňová replika triaol—uhlík, stínováno chromem, zvětšení 7000 krát.

### Výsledky a diskuse

Na základě experimentálního ověření Beetzových pokusů bylo zjištěno, že domnělý „suboxid“ hořčíku, popsáný i jinými autory, je směsí hořčíku a hydroxidu hořečnatého, jak předpokládal již Baborovský. Debyegram produktu černé až šedočerné barvy, získaného ponořením hořčíkové desky v kontaktu s platinovou destičkou do destilované vody po dobu 250 hodin, je na obr. 1c.

Srovnáním s práškovými diagramy kovového hořčíku a hydroxidu hořečnatého je jasné, že neobsahuje žádné jiné linie. Podobně jako již Baborovský jsme zjistili, že většina Goreho pokusů není reprodukovatelná. Je možné s jistotou předpokládat, že Gore nepřipravil ve většině případů povlak, který by obsahoval hořčík nebo jeho sloučeniny, ale že černé povlaky vznikly vyloučením nečistot, zejména železa, obsažených v tehdejších chemikáliích. Pouze v případech pokusů s hořčíkem v kontaktu s platinou vznikala reakcí s vodou černý povlak, který odpovídal Beetzovu a Goreho, resp. Baborovského popisu. Vzhledem k tomu, že tloušťka vzniklé vrstvy při pozorování mikroskopem byla zjištěna menší než 0,02 mm, nebylo možné provést potřebné analýsy.

Při sledování reakce hořčíku s vodou bylo zjištěno, že vzniká černý produkt, který se jeví i pod mikroskopem jako homogenní látka, podobná produktům popisovaným Beetzem a j. Aby byl získán černý produkt ve větších kvantech, jež by umožnila chemickou analýsu a další sledování, byly prováděny pokusy převážně s hořčíkovým práškem, neboť se ukázalo, že tvorba černého povlaku závisí na jakosti a velikosti povrchu kompaktního hořčíku, což je u prášků v mikroměřítku mnohonásobně zvýšeno. Vyleštěný hořčíkový povrch je do jisté míry značnou ochranou proti působení vody [7]. U částic práškového hořčíku se celková plocha, měřena metodou podle Blaineho, pohybuje v závislosti na velikosti průměru částic mezi 5—20 dm<sup>2</sup>/g.

Reakci hořčíku s vodou si můžeme představit asi takto: Téměř vždy se jedná o kov, na jehož povrchu je vytvořena tenká ochranná vrstvička — oxidický film. Ve styku se studenou vodou je tento povlak natolik kompaktní a stálý, že reakce s vodou není prakticky pozorovatelná. Za zvýšené teploty, například při varu s vodou, pravděpodobně se vlivem rozdílné tepelné dilatace kovu a povrchové kyslíčnickové vrstvy poruší ochranný film, vznikají trhliny, jimiž difunduje voda k obnaženému, a teda velmi reaktivnímu kovu. Dochází k reakci hořčíku s vodou za vzniku hydroxidu hořečnatého a vodíku. Vznikající hydroxid je vodou částečně odplavován, což jednak vede k obnažování dalšího povrchu reaktivního kovu, jednak vlivem vzniklých nerovností na povrchu se zvětšuje účinná plocha kovu. V literatuře o korozi hořčíku, například [7], jsou uváděny grafy pro průběh reakce mezi kovem a korosním mediem, a na křivkách závislosti se téměř vždy projevují dvě charakteristické oblasti. Zpočátku, zejména za nižších teplot, má reakce velmi malou rychlost — působí zřejmě mimo jiné i ochranný film a malá plocha povrchu. Po rozrušení ochranného filmu se na grafech projevuje zřetelný zlom a rychlost reakce se zvyšuje.

I při našich pokusech byl pozorován podobný průběh. V počátečním stadiu, kdy se rozruší ochranný oxidický film a začne se tvořit hydroxid, vznikne na hořčíku při dosažení určité koncentrační oblasti taková vrstva hydroxidu hořečnatého a v ní jemně rozptýlených částic kovu, že tato směs působí při pozorování dojemem homogenity a má černou barvu. Se vzrůstajícím obsahem

hydroxidu hořečnatého produkt šedne, světlá, až při konečné převaze hydroxidu má směs téměř bílou barvu. Rozlišování barvy produktů je značně subjektivní, je však možno říci, že jako nejtmaší se jeví preparát z původního práškového hořčíku I, obsahující maximálně 50 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . U frakce částic o průměru menším než 0,050 mm, například u jedné série pokusů s hořčíkovým práškem II, vzniká nejtmaší zbarvení již při obsahu ca 20 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , při čemž všechny difrakční linie hydroxidu na debyeogramu příliš zřetelně nevystupují. Je tedy černé zbarvení produktů spíše otázkou povrchových jevů a tloušťky vzniklého povlaku. Na obr. 1 jsou seřazeny debyeogramy produktů podle doby působení vody na práškový hořčík. Je na nich patrné přibývání a zesilování čar hydroxidu hořečnatého s prodlužováním doby působení vody. Ze snímku elektronovým mikroskopem (obr. 2) je zřejmé, že produkt na povrchu vzorku má krystalický charakter, velikost krystalitů je menší než 0,5  $\mu\text{m}$ .

*Autoři děkují prof. Františkovi Petřovi, vedoucímu katedry, za zájem o tuto práci. Dále děkují s. Janu Strejčkovi z VÚPM Šumperk za pořízení snímku elektronovým mikroskopem a s. Miladě Matulové za technickou spolupráci při pořizování rentgenogramů.*

#### ОБ ПРОДУКТАХ ВОЗНИКАЮЩИХ НА МАГНИЮ ЕГО РЕАКЦИЕЙ С ВОДОЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

V. Brožek, B. Гайек

Кафедра неорганической химии Химико-технологического института,  
Прага

Были изучены черные продукты, возникающие на поверхности магния при его реакции с водой. Было обнаружено, что это представляет смесь мелко рассеянного магния и гидроокиси магния. Дискутируется образование этих продуктов и причины их темных окрасок. Также было определено в согласии с воззрением Й. Баборовского, что тот же характер имеют также продукты, раньше, по литературным данным, считаемых т. н. «закись магния».

*Preložil M. Fedoroňko*

#### ÜBER PRODUKTE, DIE AM MAGNESIUM BEI DER REAKTION MIT WASSER UNTER ERHÖHTEN TEMPERATUREN ENTSTEHEN

V. Brožek, B. Hájek

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Chemisch-technologischen Hochschule,  
Praha

Untersucht wurden schwarze Reaktionsprodukte, die sich am Magnesium bei der Reaktion mit Wasser bilden. Es konnte festgestellt werden, daß es sich um ein Gemisch von fein verteiltem Magnesium und Magnesiumhydroxid handelt. Die Bildung dieser Produkte und die Ursachen dieser dunklen Farbe wurden diskutiert. Es wurde in Übereinstimmung mit den Anschauungen von J. B a b o r o v s k ý festgestellt, daß von derselben Natur auch diejenigen Produkte sind, die laut älterer Angaben als sg. „Magnesiumsuboxid“ betrachtet werden.

*Preložil M. Liška*

## LITERATURA

1. Beetz W., *Pogg. Ann.* **127**, 45 (1866); *Phil. Mag.* **32**, 269 (1866).
2. Gore G., *Chem. News* **50**, 157 (1884).
3. Baborovský J., *Ber.* **36**, 2719 (1903).
4. Baborovský J., *Z. Elektrochem.* **11**, 465 (1905).
5. Christomanos A., *Ber.* **36**, 2076 (1903).
6. Příbil R., *Komplexometrie*, 32. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1957.
7. Romanov V. V., *Korrozija magnija*. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1961.

Do redakcie došlo 28. 4. 1966

*Adresa autorů:*

*Inž. Vlastimil Brožek, inž. Bohumil Hájek, CSc., Katedra anorganické chemie VŠCHT, Praha 6, Technická 1905.*