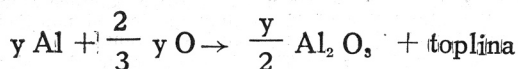
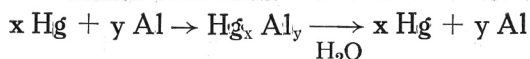


Spoj nastao oksidacijom aluminiјеva amalgama

STANKO TEŽAK

Djelovanjem metalne žive ili živinih jona na aluminij nastaje aluminijev amalgam. Reakcija žive započinje tek onda, kada je uklonjena zaštitna oksidna kožica, koja se nalazi na površini aluminija. Oksidna kožica može se oštetiti ili ukloniti mehaničkim ili kemijskim putem.^[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Aluminijev amalgam vrlo je nepostojan na zraku kod sobne temperature i normalne vlage, pa se raspada na živu i aluminij. Aluminij, koji je nastao raspadom amalgama, vrlo je aktivan zbog neoksidirane površine, te se na zraku brzo i potpuno oksidira u aluminijev oksid uz razvijanje topline^[2, 10, 11, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22].



Raspadanje aluminijeva amalgama u prisustvu vlage tumači se nastajanjem galvanskih članaka, u kojima su živa i aluminijev amalgam pozitivniji od aluminija^[3, 20, 22].

Oksidacija aluminija nastalog raspadom aluminijeva amalgama traje 1 do 3 sata. Živa, koja se izlučuje kod raspada amalgama, djeluje na aluminij dalje stvarajući ponovo amalgam. Taj proces, nazvan »cvjetanje aluminija«, prekida se, kad se površina neamalgamiranog aluminija oksidira jer se time prekine dodir aluminija sa živom^[11, 23].

O sastavu oksidacionog produkta, koji nastaje iz aluminija dobivenog raspadom aluminijevog amalgama postoje mnogobrojni radovi.

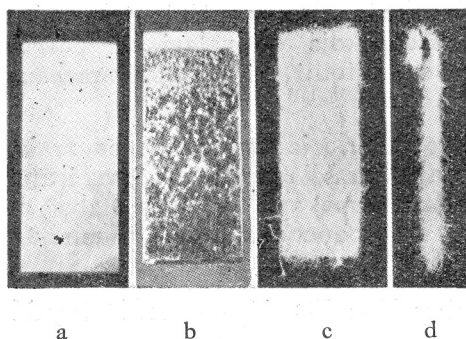
Neki autori navode, da je oksidacioni produkt aluminijev oksid (Al_2O_3)^[3, 10, 15, 18, 19, 20, 21], a drugi da je aluminijev hidroksid.^[11, 16, 23]

V. Montoro i M. de Angelis²⁴⁾ tvrde, da je oksidacioni produkt, dobiven raspadom amalgama, heterogena smjesa dviju komponenata. Jedna je komponenta optički izotropna, a druga optički dvolomna. Rentgenografska ispitivanja, metodom po Debye-Scherrer-u, daju kubičnu γ -fazu ili trigonalnu α -fazu Al_2O_3 , što ovisi o tome, na kojoj je temperaturi oksidacioni produkt žaren. Žarenjem produkta na 1080°C na Debye-Scherrer-ovom diagramu prisutne su obje spomenute modifikacije.

Radi navedenih proturječnih rezultata činilo se je zanimljivim, izvršiti ispitivanja produkta oksidacije aluminijeva amalgama i njegovu identifikaciju.

EKSPERIMENTALNI DIO

U svrhu ispitivanja priređen je aluminijev amalgam i oksidacioni produkt na slijedeći način: Lim rafinala (aluminija čistoće 99,993% i veličine $60 \times 25 \times 1$) moči se u 5% otopini natrijeva hidroksida (NaOH, 50° – 60° C) kroz 3–5 minuta sa svrhom, da se ukloni mast i oksidna kožica. Lim se zatim dobro opere u običnoj tekućoj vodi, pa zatim u destiliranoj. Zatim se moči u 5% otopini živinog klorida (HgCl_2) kod sobne temperature, dok se na cijeloj površini lima ne stvori amalgam (1–2 minute). Nastali alu-



Sl. 1. Faza »cvjetanja aluminija«. a. Al-lim očišćen u 5% NaOH; b. kapljice aluminijske amalgama, stvorene na Al-limu; c. razvijen aluminijski oksid na limu (pogled od naprijed); d. razvijen aluminijski oksid na limu (pogled sa strane).

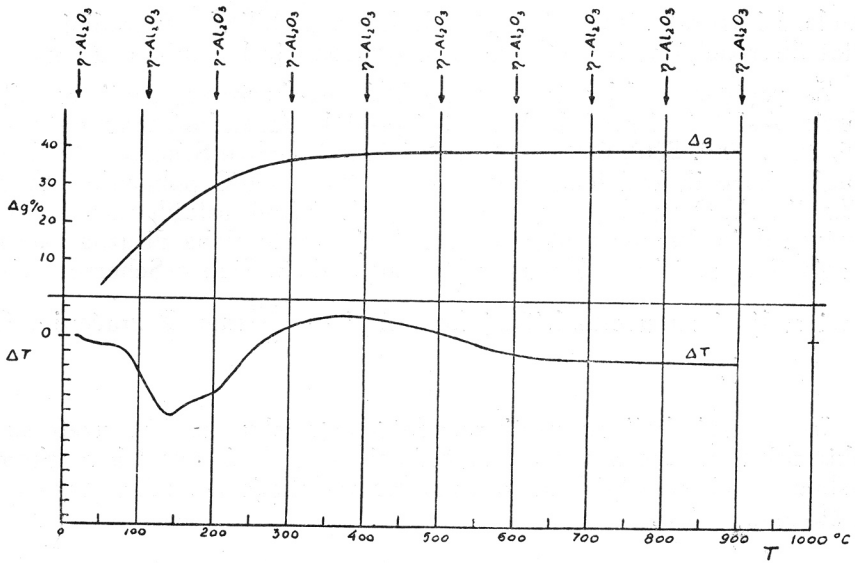
Fig. 1. The phase of »flowering aluminum«. a) The aluminum plate cleaned with 5% NaOH; b) Droplets of aluminum amalgam formed on the aluminum plate; c) The alumina formed on the aluminum plate (front view); d) The alumina formed on the aluminum plate (side view).

minijev amalgam je tekuć. Amalgamirani lim dobro se opere u običnoj vodi i ispere destiliranom vodom. Isprani amalgamirani lim osuši se papirom za filtriranje i ostavi na zraku kod sobne temperature i kod normalne vlage. Nakon kratkog vremena započinje raspad amalgama i oksidacija aluminija uz razvijanje topline. Kapljica vode stavljena na lim vrije. Raspadom amalgama nastaje živa, koja se sakupi u male kapljice i aluminij, koji se odmah oksidira. Prvi oksidacioni produkt, koji je sive do crne boje od tragova nečistoće na površini¹⁰), ostruže se sa lima i odbaci. Lim očišćen struganjem počinje »cvjetati« i nakon kratkog vremena izgleda kao da se na njemu sakupilo »inje«. Sl. 1 prikazuje faze »cvjetanja aluminija«.

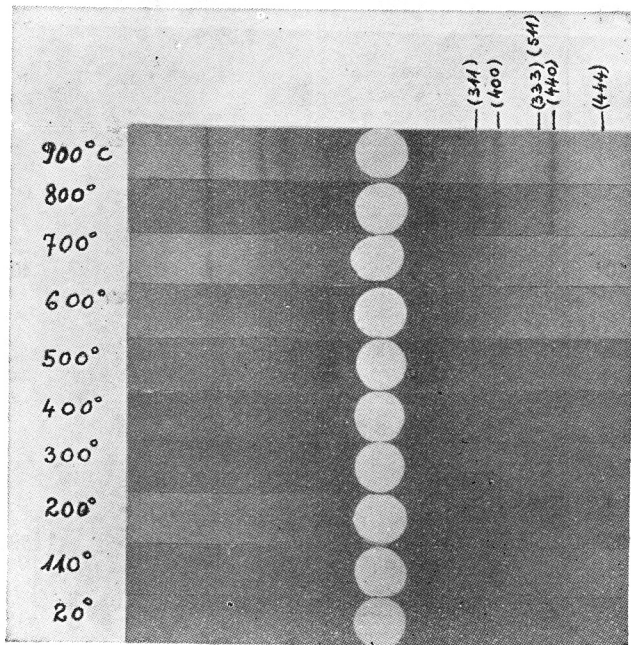
Bijeli oksidacioni produkt (sl. 1: c i d) analiziran, dao je slijedeći sastav: 59,5% Al_2O_3 , 40,5% gubitak žarenjem i Hg u tragovima.

Termička analiza daje gubitak težine Δg pri žarenju oksidacionog produkta kroz 1 sat kod temperature od: 50° , 80° , 100° , 110° , 115° , 135° , 150° , 170° , 190° , 200° i 245° C s točnošću: $\pm 3^{\circ}$ C, i kod temperature od 300° , 400° , 500° , 600° , 700° , 800° i 900° C s točnošću $\pm 10^{\circ}$ C. Rezultat termičke analize prikazan je krivuljom Δg na sl. 2. Za svaku temperaturu žarenja uzet je novi uzorak.

Temperatura (T) mjerena je s Pt-PtRh termoelementom, a razlike temperature (ΔT) Lange-ovim »Multifex - galvanometrom« osjetljivosti $3,6 \cdot 10^{-9}$ A. Razlike u temperaturi čitane su svakih 5° C. Brzina zagrijavanja uzorka bila je $\sim 14^{\circ}$ C/min. Kao standard uzet je korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)²⁵).



Sl. 2. Tok krivulje termičke (Δg) i diferencijalne termičke analize (ΔT).
 Fig. 2. Plot showing the results of thermal (Δg) and differential thermal (ΔT) analysis.

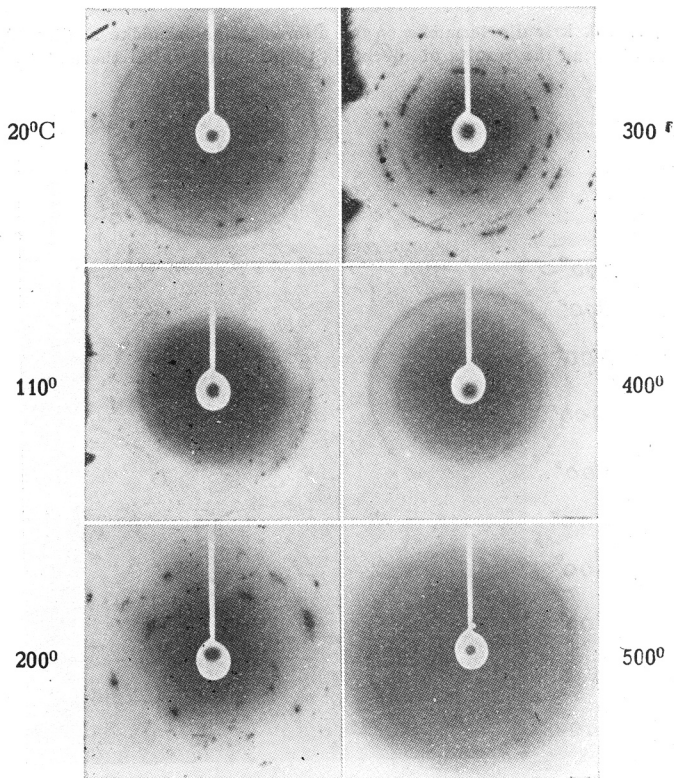


Sl. 3. Reprodukcijska Debye-Scherrer-ovih dijagrama uzoraka oksidacionih produkata, žarenih na označenim temperaturama. Brojevi u zagradama označuju indekse rentgenskih interferencionih ploha (hkl).
 Fig. 3. Debye-Scherrer diagrams of samples of the oxidation product heated at the given temperatures. The figures in the parentheses are giving the indexes of the X-ray interference planes.

Standard i uzorak stavljeni su u male kremene cilindre u sredini peći. Rezultat diferencijalne termičke analize prikazan je krivuljom (T) na slici 2.

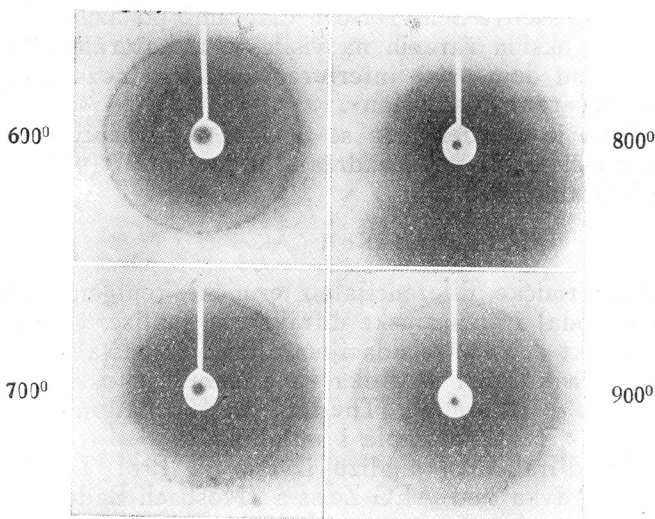
Za rentgenografsku analizu, po Debye-Scherrer-u, uzeti su slijedeći uzorci: Oksidacioni produkt kod 20° i produkt žaren kod temperature 110° , 200° , 300° , 400° , 500° , 600° , 700° , 800° i 900°C . Debye-Scherrer-ovi dijagrami uzoraka, žarenih kod temperature 700° , 800° i 900°C pokazuju kubnu modifikaciju Al_2O_3 : $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²⁵⁾, a uzorci grijani kod ostalih navedenih temperatura daju difuzna centralna zacrnjenja i vrlo slaba difuzna zacrnjenja na mjestima refleksa (hkl): (400) : (440) . Sl. 3. Debye-Scherrer-ovi dijagrami radjeni su u cilindričnoj komori $\varnothing = \frac{180}{\pi}$ mm. X-zračenje: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Isti uzorci, koji su uzeti za rentgenografsku analizu, uzeti su i za elektronsku difrakcionu analizu. Snimci su rađeni na elektronskom mikroskopu s elektrostatskim lećama. Reprodukciije snimaka prikazane su na slikama 4 i 5.



Sl. 4. Reprodukciije elektron-mikroskopskih difrakcionih dijagrama uzoraka oksidacionih produkata žarenih u intervalu od 20° – 500°C . (Dijagrami su učinjeni pomoću AEG-Zeiss-ovog elektronskog mikroskopa).

Fig. 4. Electron microscope diffraction diagrams of samples of the oxidation product heated in the interval of 20° to 500° . (The picture was made with an AEG-Zeiss electron microscope).



Sl. 5. Reprodukcijske elektron-mikroskopskih difrakcionih dijagrama uzoraka oksidacionog produkta žarenih kod temperature od 600°–900°C. (Dijagrami su učinjeni pomoću AEG-Zeiss-ovog elektronskog mikroskopa).

Fig. 5. Electron microscope diffraction diagrams of samples of the oxidation product heated in the interval of 600° to 900°. (The picture was made with an AEG-Zeiss electron microscope).

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

I. Tok krivulje termičke analize karakterističan je za sušenje neke tvari. Sl. 2.

II. Tok krivulje diferencijalne termičke analize pokazuje široki endotermni minimum, koji je također karakterističan za tvar, koja sadrži apsorpcijom vezanu vodu. (Sl. 2).

III. Rentgenografska analiza pokazuje strukturu η - Al_2O_3 (kubična modifikacija aluminijeva oksida. Duljina brida elementarne stanice ($a = 7,94 \text{ \AA}$); za uzorke žarene kod temperature 700°, 800° i 900°C, dok Debye-Scherer-ovi dijagrami uzoraka, žarenih kod ostalih navedenih temperatura pokazuju slaba difuzna zacrnjenja, koja po prilici stoje na mjestima interferencija (hkl): (400) i (440) η - Al_2O_3 . (Sl. 3).

IV. Elektronska difrakciona analiza pokazuje, da su svi ispitani uzorci oksidacionog produkta, onaj nastao kod normalne temperature, kao i oni žareni kod navedenih temperatura, identični. Identifikacija elektronskih difrakcionih dijagrama izvršena je pomoću standarda MgO , pa je također pokazala, da je oksidacioni produkt η - Al_2O_3 . Na osnovu elektornmikroskopskih snimaka slijedi, da je i prvobitno nastali oksidacioni produkt iz aluminijeva amalgama η - Al_2O_3 .

Točkaste interferencione linije na elektronskim dijagramima uzoraka žarenih kod temperature 110°, 600° i 700°C, kao i oni još jače izraženi točkasti dijagrami uzoraka žarenih kod 200°, 300°C, pokazuju, da je oksidacioni produkt heterogena smjesa raznih veličina čestica. Izraziti točkasti dijagrami dobiveni su također i od uzoraka žarenih kod temperatura 700°, 800° i 900°C, no nisu prikazani, jer su identični sa dijagramom 300°C.

Aluminijev oksid raste u obliku vlakana iz površine metala, no neka određena orijentacija kristalita nije utvrđena.

Dok međutim Debye-Scherrer-ovi diagrami pokazuju izrazite interferencije uzoraka oksida žarenih na višim temperaturama, to elektronski difrakcioni diagrami daju oštre interferencije i kod nežarenog preparata, koji je takorekuć »rentgenamorfan«.

V. Budući da je utvrđeno, da se ne radi o aluminijevom hidroksidu, već o oksidu, znači to, da voda sadržana u preparatu (40,5% gubitak žarenjem) nije kristalno vezana.

ZAKLJUČAK

Na temelju termičke, diferencijalno termičke, rentgenografske (Debye-Scherrer-ova metoda) i elektronske difrakcione analize, utvrđeno je, da je oksidacioni produkt dobiven oksidacijom aluminiija nastalog raspadom aluminijeva amalgama kubična modifikacija aluminijeva oksida η - Al_2O_3 . Naziv η - Al_2O_3 uzet je prema radnji »Thermal transformation of Aluminas and Alumina hydrates«. H. C. Stumpfa i saradnika²⁵).

Elektronsku difrakcionu analizu izvršio je Prof. Dr. ing. M. Paić, prigodom svog boravka kod AEG-Zeiss-a (Mosbach-Baden), te mu se na ovom mjestu za ovo kao i za mnogobrojne savjete i za poticaj u radu, najsrdačnije zahvaljujem.

Za kemijsku analizu zahvaljujem kolegici ing. T. Friš (saradniku Instituta za lake metale, Zagreb).

LITERATURA

1. Tissier, Ch., Compt. rend., **49** (1850) 54.
2. Jehn, C., i Henze, A., Ber., **7** (1874) 19480; Arh. Pharm., **206** (1875) 18.
3. Henze, A., Dinglers Polytechn. J., **227** (1878) 1879.
4. Krauchholl, P., J. phys. radium, **3**, **2** (1884) 139.
5. Le Bon, G., Comt. rend., **131** (1900) 706.
6. Spica, P., Gazz., **31**, II (1901) 67.
7. Löll, A. P. 630 246 (1907).
8. Richards, T. W. i Burgess, L. L., J. Am. Chem. Soc., **32** (1910) 439.
9. Brindgmann, P., Proc. Am. Acad. Arts. Sc., **46** (1911) 334.
10. Hohn-Abrest, E., Bull. soc. chim. France [11], **4** (1912) 570.
11. Mohr, O., Wochschr. Brau., **30** (1913) 309.
12. Kremann, R. i Müller, R., Z. Metallkunde, **12** (1920) 291.
13. Centenrszwer, M., Z. phys. Chem., **131** (1928) 224.
14. Tammann, G., Arntz, F., Z. anorg. Chem., **192** (1930) 52.
15. Hunt, H. F. i Steele, L. J., J. Soc. Chem. Ind. (London), **15** (1896) 894.
16. Jourdain, P. R., Compt. rend., **150** (1910) 391 i 1602.
17. Smits, A. i Gerding, H., Elektrochem, **31** (1925) 304.
18. Röhrig, H., Chimie & industrie, **17** (1927), 655 c (655).
19. Mertens, A., Chimie & industrie, **17** (1927), 655 c (655).
20. Hoffmann, T., Chem. App., **2** (1927), 34.
21. de Bisan, A., Technik. Ind. Schweiz. Chem. Ztg., **92** (1929).
22. Emslander, F., Wochschr. Brau., **47** (1930) 107.
23. Hohn-Abrest, E., Bull. soc. chim. France, [7] **4** (1910) 283.
24. Montoro, V. i de Angelis, M., Ricerca sci., **13** (1942) 186.
25. Stumpf, H. C., Russel, A. S., Newsome, I. W. i Tucker, C. M., Ind. Eng. Chem., **42** (1950) 1398.

FIZIČKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKOG FAKULTETA

I
INSTITUT ZA LAKE METALE
ZAGREB

Primljeno 28. ožujka 1952.

ABSTRACT

Substances obtained through oxidation of aluminum amalgam

STANKO TEŽAK

The product obtained through the decomposition of the aluminum amalgam with water and the subsequent oxidation of the freed aluminum was investigated by thermal, differential thermal, X-ray (Debye-Scherrer's method) and electron diffraction analysis and established as the cubical modification of the aluminum oxide ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

PHYSICAL INSTITUTE
FACULTY OF SCIENCE

and

INSTITUTE OF LIGHT METALS
ZAGREB, CROATIA

[Received, March 28, 1952]