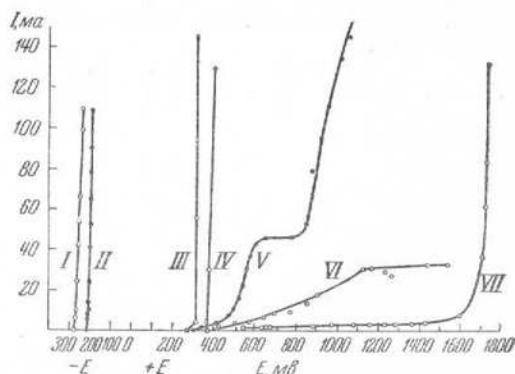
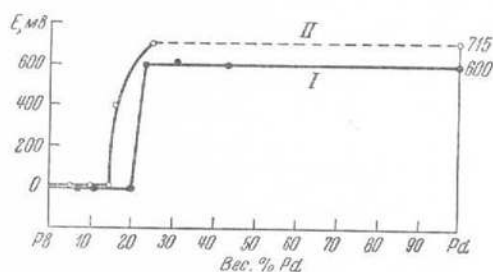
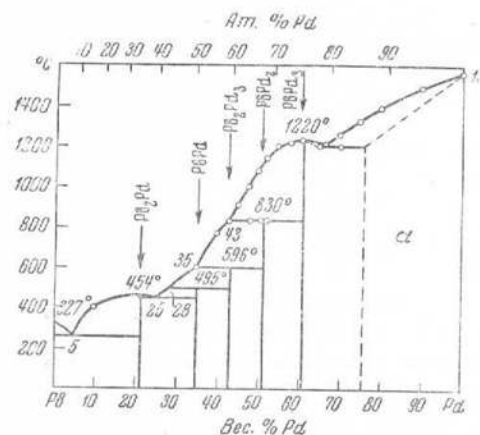


М. А. КЛЮЧКО и З. С. МЕДВЕДЕВА

**АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЙ — СВИНЕЦ
В ОДНОНОРМАЛЬНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ**

Н. А. Пушин и Н. П. Пашский изучали электродвижущую силу (э. д. с.) гальванических элементов, составленных из свинца и сплавов свинца с палладием, в 1 н. растворе нитрата свинца. Сплавы с содержанием палладия до 35 ат. % в гальванической паре со свинцом показывали э. д. с. от 2 до 10 мв, а сплавы от 45 до 100 ат. % Pd — от 600 до 640 мв; э. д. с. между чистым палладием и свинцом повышалась от 760 до 880 мв, а затем медленно падала до 600 мв [1].

Диаграмма состояния системы палладий — свинец указывает на существование пяти соединений между компонентами, причем 2 из этих



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Pb — Pd (верхняя часть) и кривые состав — э. д. с. (нижняя часть)

I — по данным Н. А. Пушина и Н. П. Пашского; II — по нашим данным

Фиг. 2. Поляризационные кривые сплавов Pb — Pd в 1 н. азотной кислоте

I — Pb; II — 5 вес. % Pd; III — 21,3 и 25,1 вес. % Pd; IV — 26,6 вес. % Pd; V — 36,8 вес. % Pd; VI — 44,0 вес. % Pd; VII — Pd

соединений, а именно Pb_2Pd и $PbPd_3$, обладают конгруэнтной точкой плавления [2]. Из сопоставления диаграммы состояния данной системы (фиг. 1, сверху) с кривой состав — э. д. с. (фиг. 1, внизу; нижняя кривая по дан-

ным Пушина и Пашского) видно, что из упомянутых соединений на диаграмме состав — э. д. с. находит отражение только одно, а именно Pb_2Pd .

Мы исследовали анодное поведение сплавов палладия со свинцом при комнатной температуре, применяя метод э. д. с. и метод снятия поляризационных кривых. Кроме того, мы проводили электролиз 1 н. азотной кислоты с этими сплавами, при измерении анодного потенциала. Составы исследованных сплавов приведены в следующей таблице:

Вес. % палладия	Ат. % палладия	Составы хим. соединений в ат. % палладия
5,0	9,27	—
21,3	34,45	Pb_2Pd (33,3% Pd)
25,1	39,42	—
26,6	41,30	—
36,8	53,06	PbPd (50,0% Pd)
44,0	60,42	Pb_2Pd_3 (60,0% Pd)

Э. д. с. сплавов измеряли по методу Пушина [3] в 1 н. растворе нитрата свинца. Кривая э. д. с., полученная нами (фиг. 1, внизу, верхняя кривая), очень близка к соответствующей кривой Пушина и Пашского (нижняя кривая). Обе кривые указывают на состав соединения Pb_2Pd (20,5 вес. % или 33,3 ат. % Pd); электрохимические свойства других соединений палладия со свинцом не проявляются на кривой состав — э. д. с.

Кривые анодной поляризации свинца, палладия и их сплавов снимали в 1 н. растворе азотной кислоты. После этого проводили в течение 6—8 часов электролиз с анодами из сплавов при анодной плотности тока в 25 ма/см^2 . Полученные в результате электролиза продукты, а именно остатки анода, шламы и электролит, исследовали на содержание палладия и свинца. Измерение анодного потенциала производили против насыщенного каломельного электрода сравнения. Величины потенциалов даны в таблицах по водородной шкале.

Из рассмотрения полученных нами поляризационных кривых (фиг. 2) следует, что поведение анодов зависит от содержания палладия в сплаве. Сплав с 5,0 вес. % палладия (эвтектический состав) растворялся как чистый свинец и при этом палладий в раствор не переходил. Поляризационная кривая этого сплава (кривая II) не имеет изломов, растворение сплава начиналось сразу при очень незначительной поляризации. Кривая расположена вблизи поляризационной кривой чистого свинца (кривая I), при этом потенциалы растворения свинца и сплава с 5% Pd имеют отрицательные значения.

Аноды с 21,3, 25,1 (кривая III) и 26,6 вес. % палладия (кривая IV) растворялись при положительном значении потенциала с переходом в раствор только одного свинца. Поляризационные кривые этих сплавов также не имеют изломов, при этом кривые сплавов с 21,3 и 25,1 вес. % Pd сливаются в одну (кривая III, фиг. 2). При растворении соединения Pb_2Pd палладий удерживается в сплаве.

На поляризационной кривой сплава с 36,8 вес. % палладия (кривая V) резко различаются две ветви: первая соответствует анодному процессу перехода свинца в раствор, а вторая переходу палладия в раствор при более высокой плотности тока. Несколько иначе ведет себя сплав с 44 вес. % палладия (кривая IV). В начале поляризации наблюдается переход

обоих металлов в раствор, но затем наступает пассивность анода и начинается выделение кислорода на его поверхности. Поляризационная кривая этого сплава (кривая VI) приближается к кривой чистого палладия (кривая VII), которая отражает выделение кислорода из раствора азотной кислоты. Все поляризационные кривые сплавов расположены между поляризационными кривыми чистых палладия и свинца. Можно предположить, что сплавы, составы которых лежат за 44 вес. % Pd, не будут растворимы под током в 1 н. азотной кислоте.

Все исследуемые нами сплавы подвергались анодному растворению в 1 н. азотной кислоте. Во время электролиза периодически измерялся анодный потенциал.

Таблица 1

Данные электролиза с анодами из сплавов свинец — палладий в 1 н. азотной кислоте при 18–25°; $D_A = 25 \text{ ма/см}^2$

Состав анода, вес. %		Число ампер-часов	Убыль веса анода, г	Вес шлама, г	% шлама к растворенной части анода	Выход по току на аноде, %
Pb	Pd					
100	—	0,527	2,3387	Нет	—	115,8
95,00	5,00	0,465	5,5336	0,6218	11,24	276,0
78,70	21,30	0,519	3,2760	0,9838	30,03	115,1
74,90	25,10	0,581	4,3819	1,5592	35,58	126,9
73,40	26,60	0,514	3,2500	1,2700	39,10	100,5
63,20	36,80	0,486	1,9496	0,8614	44,17	73,5
56,00	44,00	0,371	0,0294	Нет	—	2,0
—	100	0,465	0,008	»	—	—

Таблица 2

Состав продуктов электролиза с анодами из сплавов свинец — палладий в 1 н. азотной кислоте (вес. %)

Анод		Шлам		Растворенная часть анода		Остаток анода	
Pb	Pd	Pb	Pd	Pb	Pd	Pb	Pd
95,0	5,0	58,80	41,20	99,99	0,01	94,55	5,45
78,70	21,30	36,50	63,50	99,70	0,30	77,30	22,70
74,90	25,10	40,40	59,60	100	Нет	75,90	21,10
73,40	26,60	38,60	61,40	99,95	0,05	71,40	28,60
63,20	36,80	50,50	49,50	72,20	27,80	63,00	37,00
56,00	44,00	—	—	63,0	37,0	55,0	45,0

Результаты опытов приведены в табл. 1, 2 и 3. Анод состава эвтектики (5 вес. % Pd) растворялся при отрицательном значении потенциала в течение всего электролиза, при этом в растворе обнаруживали только свинец. Растворение этого сплава проходило очень интенсивно, благодаря дополнительному химическому воздействию азотной кислоты. Действительно, из 2-й строки табл. 1 видно, что выход по току на аноде при рас-

Таблица 3

Потенциалы сплавов свинец — палладий при электролизе 1 н. азотной кислоты;
 $i_A = 25 \text{ ма/см}^2$

Состав сплава, вес. %		Потенциал, мв					
Pb	Pd	до включения тока	через 1 мин. после включения тока	через 1 час	через 2 часа	через 3 часа	через 6 час.
100	—	—280	—255	—250	—245	—230	—230
95,0	5,0	—215	—193	—156	—116	—60	—40
78,70	21,30	320	340	500	518	506	530
74,90	25,10	400	402	450	500	548	556
73,40	26,60	400	465	600	640	650	600
63,20	36,80	400	840	1310	1410	1420	1430
56,00	44,00	424	1470	1470	1490	1650	1700
—	100	541	1600	—	—	—	1755

Таблица 4

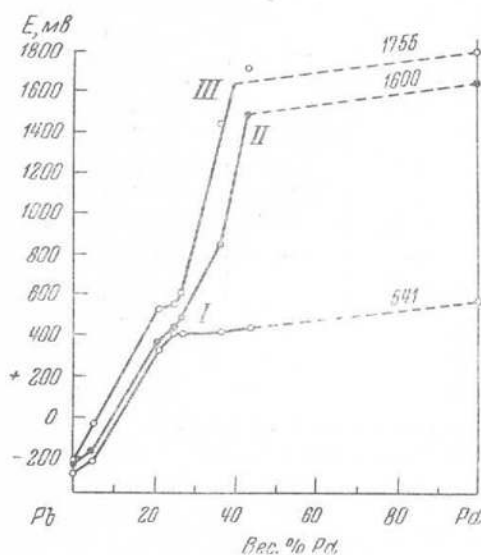
Химическое действие 1 н. азотной кислоты на сплавы свинец — палладий при 20° в течение 6 часов

Состав сплава, вес. %		Убыль веса, мг	Убыль веса, мг/см ²
Pb	Pd		
100	—	106,0	106,0
95,0	5,0	737,8	369,0
78,70	21,30	541,0	305,3
74,90	25,10	281,0	281,0
73,40	26,60	282,1	282,0
63,20	36,80	15,7	7,85
56,00	44,0	1,5	0,75
—	100	0	0

творении сплава с 5 вес. % Pd равен 276 %, а из табл. 4 следует, что химическое действие азотной кислоты на этот сплав является наиболее энергичным. Анодное растворение сплава с 21,3 вес. % Pd, состав которого приближается к составу соединения Pb_2Pd , протекало при положительном анодном потенциале от 320 до 530 мв с переходом в раствор только свинца. Палладия в растворе обнаружено лишь 0,3 %. Анодный выход свинца по току также больше 100 % за счет химического растворения сплава азотной кислотой. Анодное растворение сплавов с 25 и 26,6 вес. % Pd протекало, как сплава с 21,3 вес. % Pd, однако потенциал растворения был более высоким и изменялся от 400 до 600 мв. Анодный выход свинца по току больше 100 %. У сплава с 36,8 вес. % Pd в процессе анодного

растворения наступала пассивность, анодный выход свинца и палладия по току снижался до 73,5%, а анодный потенциал через 2 часа после начала электролиза возрастал до 1400 мв. В раствор переходили оба металла. Сплав с 44 вес. % Pd почти не растворялся, выход металлов по току составил всего 2%. Анодный потенциал этого сплава достигал величины 1700 мв.

На фиг. 3 приведены кривые изменения потенциалов от состава сплавов палладий — свинец, при этом кривая I соответствует потенциалам сплавов в 1 н. азотной кислоте до наложения тока и по своему виду напоминает кривую состав — э. д. с. (фиг. 1). Излом кривой потенциалов



Фиг. 3. Кривые состав — потенциал сплавов Pb и Pd в 1 н. азотной кислоте

I — до включения тока; II — через 1 мин. после включения тока; III — через 6 часов после включения тока

происходит при составе, соответствующем соединению Pb_2Pd (около 20,5 вес. % Pd).

Потенциалы сплавов, отвечающих составам соединений $PbPd$ и Pb_2Pd_3 (36,8 и 44 вес. % Pb), мало отличаются от потенциала соединения Pb_2Pd . Кривые II и III фиг. 3 соответствуют потенциалам сплавов через 1 мин. и через 6 час. после включения тока. У сплавов, содержащих более 25 вес. % Pd, наблюдается сильная поляризация при включении тока. Химические соединения палладия со свинцом, находящиеся в пределах изученных нами составов, т. е. Pb_2Pd , $PbPd$ и Pb_2Pd_3 , обнаруживают свои индивидуальные свойства в процессе анодного растворения, что выражается в различном ходе I — V кривых и в анодном поведении этих соединений в 1 н. азотной кислоте.

Во время анодного растворения около анода происходило образование шлама в виде тонкого темного порошка, плотно покрывающего анод или осыпавшегося с анода. Количество шлама, образующегося на аноде, росло с увеличением процентного содержания палладия в исходном сплаве. Наибольший процент шлама (к убыли веса анода) дал сплав с 36,8 вес. % Pd. Шлам содержит свинец и палладий, но по химическому составу он отличается от состава анода большим процентным содержанием палладия. Образование шлама при анодном растворении сплавов палладий — свинец связано с неравномерным растворением поверхности сплава и с возможным процессом цементации палладия свинцом вблизи анода, поэтому в шламах больший процент палладия, чем свинца.

Наши опыты показали, что сплавы палладия со свинцом легко растворяются в 1 н. азотной кислоте и без наложения тока, и тем легче, чем больше свинца в сплаве; при этом сплавы, содержащие от 5 до 26,6 вес. % Pd, растворяются легче, чем чистый свинец, при расчете на 1 см.² поверхности сплава (табл. 4, последний столбец). Это химическое растворение имеет место и при наложении тока, что привело к выходам по току, превышающим 100%, вследствие суммирования чисто химического действия кислоты на сплав с его растворением под действием тока.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование анодного поведения свинца, палладия и шести сплавов из этих металлов при комнатной температуре и анодной плотности тока, равной 25 ма/см^2 .

Установлено, что сплавы растворяются под током в 1 н. азотной кислоте при содержании палладия от 5 до 36,8 вес. % Pd. Сплав, содержащий 44 вес. % Pd, а также чистый палладий, не растворяется при этих условиях.

2. Без наложения тока чистые палладий и свинец, а также их сплавы, переходят в раствор при действии 1 н. азотной кислоты, причем скорость растворения резко уменьшается при содержании палладия между 26 и 36 вес. % Pd.

3. На кривых состав — э. д. с. в 1 н. нитрате свинца и состав — потенциал в 1 н. азотной кислоте имеется один излом при составе соединения Pb_2Pd .

Поступило в редакцию
29 ноября 1952 г.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Пушкин и Н. П. Пашский. Изв. Петерб. политехн. ин-та, 1908, 9, 360.
2. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов, т. II. ГОНТИ, М.—Л., 1941, стр. 935.
3. Н. А. Пушкин. Потенциал и природа металлических сплавов. СПб., 1906.