

М. А. КЛОЧКО и В. К. НИКИТИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛОВ СПЛАВОВ ЗОЛОТА С ПЛАТИНОЙ

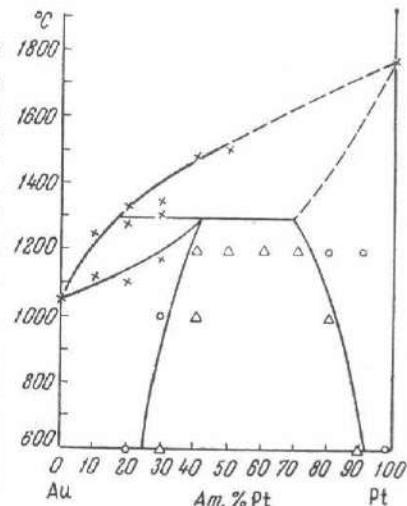
Авторы, изучавшие систему золото — платина, высказывали различные мнения о характере ее диаграммы состояния.

Деринкель, изучая методами термического анализа и микроструктуры сплавы золота с платиной, содержащие до 60% платины, нашел, что эти металлы образуют непрерывный ряд твердых растворов [1].

А. Т. Григорьев исследовал данную систему методами термического анализа, микроструктуры и твердости. Оказалось, что непрерывные твердые растворы образуются только до 25 и выше 80% платины; промежуточные же сплавы (т. е. содержащие от 25 до 80% платины) застывают при температуре переходной точки в механическую смесь обоих твердых растворов [2].

Вопрос о существовании в этой системе непрерывного ряда твердых растворов при высоких температурах оставался спорным [3] до появления работы В. А. Немилова с сотрудниками, в которой данная система изучалась методами термического анализа, микроструктуры, твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента [4]. Результаты этого исследования подтвердили данные А. Т. Григорьева. Было установлено, что никакой непрерывной области твердых растворов в средней части диаграммы не существует (фиг. 1).

А. Дарлинг, Р. Минтерн и Дж. Честон изучали эту систему методами рентгено-фазового и термического анализа (ликвидус), микроструктуры и электросопротивления. Они, не упоминая о работе В. А. Немилова с сотрудниками, указывают на наличие узкой области твердых растворов при высокой температуре. При охлаждении эти растворы распадаются на смесь двух твердых растворов. Однако и по данным этих авторов, линия солидуса имеет плоский участок, характерный для перитектической реакции [5].



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы золото — платина [4]. \circ — однородные сплавы; Δ — сплавы с гетерогенной структурой

В литературе имеются данные о поведении золота [6, 7] и платины [8, 9] в солянокислом и других растворах, но по электрохимическим свойствам системы золото — платина мы никаких материалов не нашли.

Данная система, компоненты которой с трудом переходят под током в раствор и обладают ограниченной растворимостью в твердом состоянии, представляет интерес для изучения электрохимическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление сплавов и их термическая обработка

Сплавы получались из дважды аффинированных нами золота и платины. Содержание примесей не превышало 0,1%.

Из определенных навесок исходных металлов готовились сплавы необходимых составов, которые не проверялись анализом, так как оба металла не изменялись в процессе плавки.

Сплавы с содержанием Pt до 60 ат. % плавились в криптолитовой печи, а сплавы с большим содержанием Pt — в высокочастотной. Образцы для анодного растворения выливались в изложницы, а для измерения электродвижущих сил насасывались в фарфоровые трубочки диаметром 3 мм. Все образцы удалось механически обработать — прокатать на ручных вальцах в пластиинки толщиной 1—1,5 мм, удобные для анодного растворения. Сплавы готовились через каждые 10 ат. % и, кроме того, один сплав содержал 25 ат. % платины.

Все сплавы, по всему ряду концентраций, подвергались термической обработке, для чего каждый сплав делили на две части; одну закаляли, другую — отжигали. Для закалки образцы нагревались в электрической печи при 1000°, при этой температуре выдерживались 2 часа, а затем быстро охлаждались в холодной воде. Отжиг велся в трубчатой электрической печи в течение 12 дней с выдержкой: при температуре 1000° — 3 дня, 900° — 2 дня и последующим ступенчатым охлаждением на 100° в день.

Метод анализа продуктов электролиза. Шламы и катодный осадок растворяли в царской водке, раствор несколько раз выпаривали с соляной кислотой до удаления окислов азота, золото выделяли в осадок сернистым газом, прокаливали и взвешивали.

Твердость. Для проверки правильности термической обработки была измерена твердость закаленных и отожженных сплавов на прессе Бринелля стальным шариком ($d = 2,5$ мм) с нагрузкой 20 кг/мм².

Кривые твердости отмечают границы растворимости в твердом состоянии изломами, составы которых для закаленных сплавов отвечают величинам растворимости при повышенных температурах, а для отожженных — при комнатной температуре.

Измерение электродвижущих сил (э. д. с.)

Измерение э. д. с. проводилось в цепи, состоявшей из сплава Au — Pt, 1 н. раствора HAuCl_4 и золотого электрода при комнатной температуре в течение 24 час. (табл. 1). В цепи $\text{Au}|\text{1 н. } \text{HAuCl}_4|\text{Pt}—\text{Au}$ сплавы представляли отрицательный полюс, а золото — положительный.

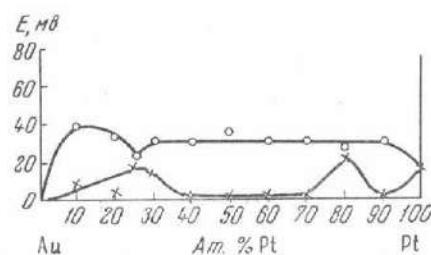
Величины э. д. с. незначительно изменяются во времени как для отожженных, так и для закаленных сплавов, однако первые сплавы обнаружили

Таблица 1

Электродвижущие силы элемента Au | 1 н. НAuCl₄ | Au—Pt, в милливольтах

Состав сплавов, ат. % Pt	Время от начала опыта						
	1 мин.	30 мин.	1 час.	3 часа	5 час.	8 час.	24 часа
Закаленные сплавы							
10,04	5	7	9	8	0	0	0
20,00	0	3	3	4	0	0	0
25,01	37	47	11	10	7	6	5
29,96	20	43	12	8	6	3	3
40,02	11	0	0	0	0	0	0
50,01	10	2	2	2	2	2	1
59,96	14	2	2	2	2	2	1
69,72	13	3	3	2	2	2	1
80,01	30	23	20	12	10	8	5
90,01	3	3	3	2	2	2	1
100	12	15	12	8	6	6	5
Отожженные сплавы							
10,04	87	40	30	44	4	2	1
20,00	38	34	27	23	18	16	10
25,01	33	22	20	15	12	12	7
29,96	44	30	23	15	11	10	6
40,02	45	30	26	18	13	11	9
50,01	33	35	32	25	20	17	8
59,96	36	30	20	13	9	6	11
69,72	31	30	25	17	13	11	8
80,01	0	27	24	17	12	11	8
90,01	30	30	30	23	10	11	6

вают большую э. д. с. против золота по сравнению с закаленными (табл. 1). Границы двухфазных областей отмечаются изломами на кривых состав — э. д. с., что видно из фиг. 2.



Фиг. 2. Электродвижущие силы гальванического элемента Au | НAuCl₄ | Au—Pt через 30 мин. после включения тока. —○—○— отожженные сплавы; —×—×— закаленные сплавы

Анодное растворение

Анодное растворение сплавов проводилось в 5 н. растворе соляной кислоты при комнатной температуре в течение 6 час. Вес анода 6—12 г, поверхность с одной стороны равна 5 см². Вода для приготовления электролита кипятилась 2—3 часа для удаления растворенных газов. Плотность тока равна 25 ма/см². Анод из сплава помещался в мешочек из бумажной кальки; катодом служила платиновая пластина.

Электролиз проводили в прямоугольной стеклянной ванночке, объем электролита в которой составлял 125 мл.

Электролит и шлам анализировались на золото. Платину в катодном осадке находили по разности после определения золота. Платина в электролите определялась по разности между весом убыли анода и найденным весом золота в электролите плюс вес шлама и катода.

В табл. 2 и 3 растворенная часть состоит из веса катодного осадка и металлов, растворенных в электролите. В этих таблицах составы катодного осадка, шлама и растворенной части даны по содержанию золота.

Выбор концентрации электролита объясняется тем, что по литературным данным в 5 н. соляной кислоте растворяется образующаяся на золоте окисная пленка [7].

Из табл. 2 и 3 видно, что чистая платина не переходит в электролит в условиях опыта, но в сплавах с золотом она переходит под током в раствор.

Закаленные сплавы

Аноды переходят в раствор почти со своим составом; в растворенной части золота несколько больше, чем в аноде, а платины несколько меньше, но разница не превышает 10%. Примерно такое же отношение между золотом и платиной наблюдается и при осаждении их на катоде.

В связи с относительно меньшим переходом платины в раствор, несколько больше содержится этого металла в шламе, причем аноды, в которых содержится золота больше 75 ат. %, дают при растворении шлам, содержащий больше 75% этого металла, а с повышением содержания платины в аноде ее содержание в шламе становится довольно постоянным и колеблется между 61 и 82 вес. %.

Выход шлама при растворении анодов, содержащих от 100 до 50 ат. % золота, колеблется между 1,6 и 5%, уменьшаясь до 0,4—0,9% при содержании золота в аноде меньше 50 ат. %.

Анодный и катодный выходы по току рассчитывали на трехвалентное золото и четырехвалентную платину.

Анодный выход по току при содержании золота в анодах от 100 до 20 ат. %, ближе к 100%, а катодный выход уменьшается при этом от 98 до 34%.

Анод с содержанием 90 ат. % платины ведет себя почти также, как чистая платина, а именно: убыль веса анода, катодный осадок и выход по току очень малы.

Отожженные сплавы

Аноды, содержащие от 90 до 50 ат. % золота (табл. 3), ведут себя примерно так же, как и закаленные аноды, с той лишь разницей, что преобладание золота в перешедшей в раствор части анода, по сравнению с платиной, здесь больше (отношение Au : Pt в большинстве опытов близко к 3).

Такие же отношения наблюдаются и в катодном осадке.

Таблица 2
Анодное растворение закаленных сплавов Au—Pt в 5 н. HCl

Содержание Au в анодах	Состав продуктов электролиза						Состав продуктов электролиза, вес. % Au	Выход по току, %	
	Число а-ч	Убыль веса анода, г	наточный осадок, г	шлам					
				% кубики	% кубики веса анода	Au	Pt		
100	100	0,780	1,3435	0,0301	3,72	0,7359	—	100,0	
90,06	89,96	0,568	1,7338	0,0858	4,94	0,2694	90,43	92,06	
80,16	80,00	0,622	1,6569	0,1952	2,13	0,3370	62,66	84,72	
75,18	74,99	0,585	1,4569	0,0354	0,0485	0,1100	0,0703	81,4	
70,20	70,04	1,080	2,5944	0,0248	0,0926	0,2722	0,2249	81,43	
60,24	59,98	0,726	1,6192	0,6438	0,0314	1,94	0,5790	76,52	
50,24	49,99	0,880	1,9224	1,4548	0,0304	1,58	0,3985	67,97	
40,28	40,04	0,731	1,5637	0,9247	0,0059	0,38	0,2734	77,74	
30,50	30,28	0,836	1,6795	0,9145	0,0077	0,46	0,2573	60,30	
20,16	19,99	0,871	1,7293	0,7477	0,0156	0,90	0,5000	60,30	
10,08	9,99	0,805	1,398	0,0391	0,0014	0,79	0,1968	60,30	
0,00	0,00	0,890	0,0002	—	—	—	0,0137	60,30	

Таблица 3
Анодное растворение отожженных сплавов Au—Pt в 5 н. HCl

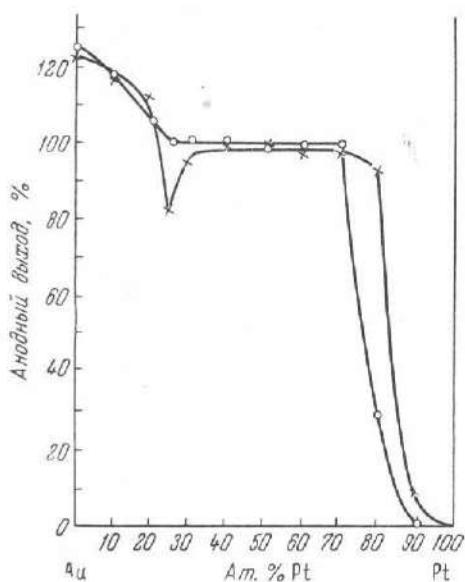
Содержание Au в анодах	Состав продуктов электролиза						Состав продуктов электролиза, вес. % Au	Выход по току, %	
	Число а-ч	Убыль веса анода, г	наточный осадок, г	шлам					
				% кубики	% кубики веса анода	Au	Pt		
100	100	0,780	2,4135	1,3469	0,0504	3,72	0,7359	—	
90,06	89,96	0,6485	1,7670	1,3178	0,0400	2,26	0,3259	100,0	
80,16	80,00	0,569	1,4724	0,7183	0,0680	4,62	0,1833	92,04	
75,18	74,99	0,586	1,4072	0,6887	0,0409	2,90	0,4349	84,2	
70,20	70,04	0,7300	1,7733	1,2469	0,1067	6,02	0,1627	79,7	
60,24	59,98	0,8704	2,4255	1,3557	0,2757	12,3	0,4302	79,0	
50,24	49,99	0,8473	1,8903	1,2362	0,0080	0,42	0,4781	76,5	
40,28	40,04	0,8659	1,9191	1,1197	—	—	0,5089	76,0	
30,50	30,28	0,7448	1,5813	0,7234	—	—	0,3816	70,8	
20,16	19,99	0,7224	0,4852	0,3017	—	—	0,4763	69,0	
10,08	9,99	0,4423	0,0072	0,0020	—	—	0,0060	74,2	
0,00	0,00	0,890	0,0002	—	—	—	0,0033	100,0	

Кроме того, при растворении отожженного анода, содержащего 50 ат. % платины, количество шлама очень мало, а при дальнейшем увеличении содержания платины в аноде шлама почти вовсе не образуется. Последнее обстоятельство объясняется большей близостью отожженного анода

к равновесному состоянию и, следовательно, более равномерным растворением его компонентов по сравнению с анодом закаленным.

При 75 ат. % золота намечается резкое падение содержания этого металла в шламе и почти постоянное его содержание в катодном осадке. При 75 ат. % золота мы имеем границу однородного твердого раствора платины в золоте.

Сплавы, представляющие собой твердый раствор платины в золоте, т. е. содержащие 90 и 80 ат. % золота, идут в раствор со своим исходным составом. Сплавы гетерогенной области, содержащие от 75 до 10 ат. % золота, переходят в раствор с преимущественным содержанием золота, а исходный сплав обогащается платиной. Вероятно, здесь в раствор идет α -составляющая, т. е. предельный твердый раствор на основе золота, содержащий 25% платины и 75% золота.



Фиг. 3. Зависимость анидного выхода по току от состава. —○—○— отожженные сплавы; —×—×— закаленные сплавы

золота. Это соотношение для растворенной части анода сохраняется на всем протяжении гетерогенной области системы.

Золото в условиях наших опытов хорошо растворяется под током, а плата почти не переходит в раствор, что находится в соответствии с литературными данными [6, 7, 8, 9].

Кривая состав — анидный выход по току хорошо иллюстрирует связь между анидным растворением и границами однородности твердых растворов (фиг. 3).

Анидный выход по току, превышающий 100%, объясняется частичным переходом золота в раствор в виде одновалентных ионов.

Потенциалы сплавов

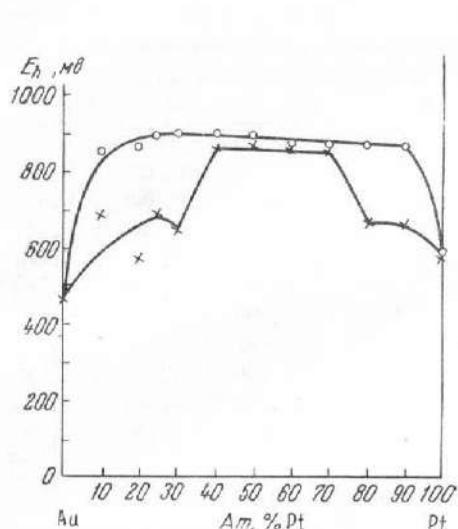
Потенциалы анодов измеряли против насыщенного каломельного электрода до наложения тока, в момент включения тока и затем во время электролиза, через каждые 30 мин. в течение 6 час.

Величины потенциалов в табл. 4, 5, 6 даны по водородному электроду.

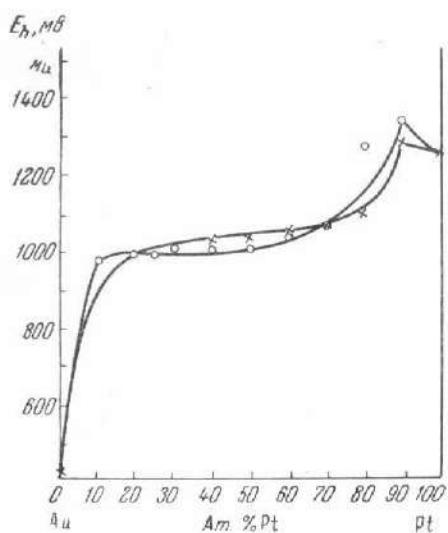
Из табл. 4 и 5 видно, что потенциалы относительно мало изменяются во времени, причем сплавы, а также чистые металлы при включении тока увеличивают свой положительный потенциал, который затем почти не изменяется во времени.

Потенциалы без наложения тока (фиг. 4) отмечают замечательными точками на кривых состав — потенциал границы твердых растворов, причем

кривая закаленных сплавов, отвечающих равновесному состоянию при более высокой температуре, отмечает более широкую область твердых



Фиг. 4. Потенциалы сплавов без наложения внешнего тока. о — о — о — отожженные сплавы; × — × — × — закаленные сплавы



Фиг. 5. Потенциалы сплавов через 1 час после включения тока. о — о — о — отожженные сплавы; × — × — × — закаленные сплавы

растворов, что находится в соответствии с диаграммой состояния данной системы по А. Т. Григорьеву и В. А. Немилову. Такая же примерно картина наблюдается и при включении тока (фиг. 5).

Таблица 4

Потенциалы закаленных сплавов

Состав сплавов, ат. % Pt	без наложения тока	в момент включения тока	Потенциал, в					
			через					
			1 час	2 часа	3 часа	4 часа	5 час.	6 час.
0,0	0,458	0,562	0,412	0,446	0,440	0,439	0,426	0,420
10,00	0,684	0,984	0,980	0,983	0,983	0,982	0,982	0,983
20,00	0,568	0,997	0,991	0,990	0,991	0,990	0,990	0,990
25,01	0,686	1,010	0,997	0,993	0,990	0,994	0,995	0,987
30,00	0,642	1,020	1,021	1,021	1,020	1,019	1,019	1,019
40,00	0,860	1,040	1,030	1,031	1,035	1,029	1,028	1,030
50,00	0,876	1,040	1,030	1,030	1,028	1,024	1,020	1,020
59,96	0,874	1,051	1,054	1,055	1,048	1,050	1,044	1,034
69,70	0,861	1,086	1,060	1,052	1,048	1,044	1,040	1,036
80,01	0,660	1,160	1,097	1,081	1,079	1,074	1,077	1,080
90,02	0,663	1,280	1,286	1,282	1,278	1,280	1,276	1,275
100	0,562	1,242	1,242	1,242	1,242	1,252	1,262	1,262

Таблица 5
Потенциалы отожженных сплавов

Состав сплавов, ат. % Pt	Потенциал, в							
			через					
без наложения тока	в момент включения тока	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	5 час.	6 час.	
—	0,458	0,562	0,412	0,446	0,440	0,439	0,426	0,420
10,04	0,850	1,000	0,987	0,981	0,980	0,982	0,983	0,980
20,0	0,865	1,043	0,992	0,990	0,990	0,988	0,989	0,990
25,01	0,893	1,043	0,990	0,985	0,978	0,975	0,973	0,973
29,96	0,895	1,050	1,006	0,997	0,992	0,990	0,988	0,986
40,02	0,900	1,055	1,002	1,004	1,005	0,996	0,998	0,992
50,01	0,890	1,056	1,009	1,001	0,996	0,992	0,991	0,992
59,96	0,870	1,060	1,035	1,042	1,045	1,046	1,047	1,046
69,72	0,870	1,090	1,060	1,076	1,075	1,066	1,052	1,055
80,01	0,872	1,066	1,270	1,270	1,280	1,280	1,280	1,280
90,01	0,870	1,280	1,336	1,336	1,339	1,342	1,336	1,335
100	0,562	1,242	1,242	1,242	1,242	1,252	1,262	1,262

Поляризационные кривые анодов

Поляризационные кривые анодов ($I - V$ кривые) определяли в 5 н. HCl против каломельного электрода при комнатной температуре.

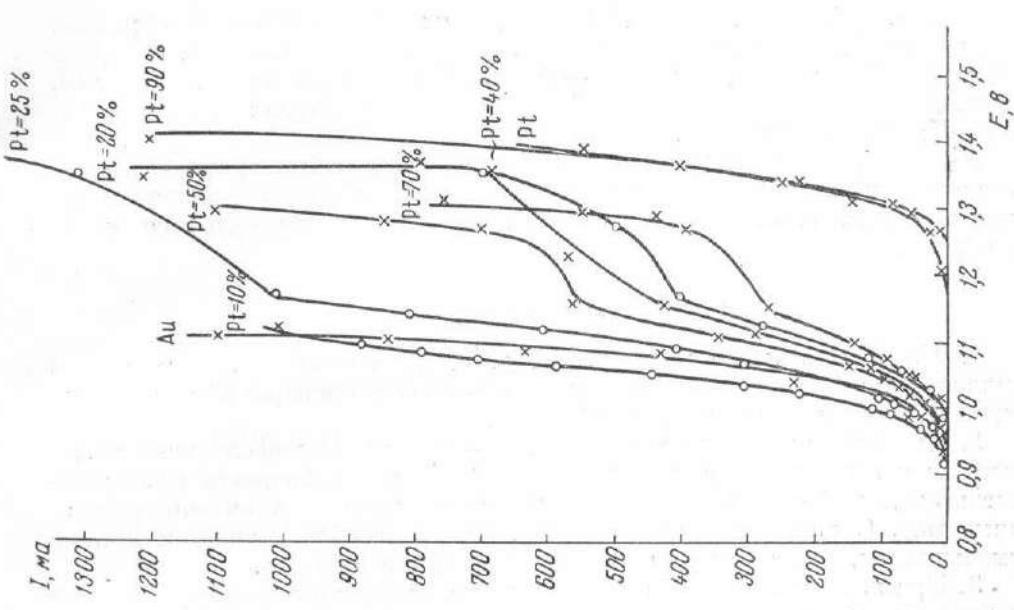
Полученные нами $I - V$ кривые имеют один излом для закаленных сплавов (фиг. 6) и два — для отожженных (за исключением кривой для сплава, содержащего 90 ат. % платины (фиг. 7). Второй излом приходится на 1,3—1,4 в и отвечает переходу анода в пассивное состояние с выделением на нем хлора (табл. 6).

Таблица 6

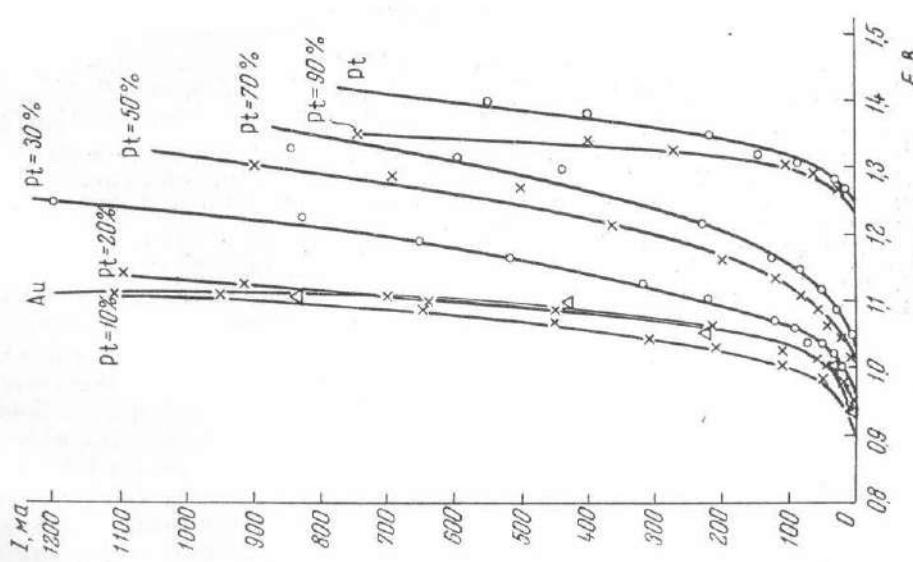
Изломы на поляризационных кривых

Состав сплава, ат. % Pt	Потенциал, в	
	закаленные сплавы	отожженные сплавы
0,00	1,040	1,040
10,04	1,040	1,000
20,00	1,020	1,040
25,01	1,040	1,010
29,96	1,040	1,040
40,02	0,040	1,040
50,01	1,100	1,040
59,96	1,100	1,030
69,72	1,130	1,030
80,01	1,270	1,280
90,01	1,270	1,280
100	1,300	1,300

Фиг. 7. Потенциалы разложения в 5% растворе HCl (отожженные сплавы)



Фиг. 6. Потенциалы разложения в 5% растворе HCl (закаленные сплавы)



Изфиг. 6 и 7 видно, что $I-V$ кривые для отожженных сплавов образуют два пучка: первый состоит из кривых, относящихся к сплавам, содержащим до 80% платины, а второй — к сплаву, содержащему 90% платины. Кривые первого пучка в нижней части близки к кривой золота, а в верхней — к кривой платины.

$I-V$ кривые для закаленных сплавов образуют три пучка — в первом они группируются около кривой для золота, в третьем — около кривой для платины. Кривые второго пучка занимают промежуточное положение.

ВЫВОДЫ

1. Изучены анодное растворение, э. д. с. и электродные потенциалы сплавов системы золото—платина по всему ряду концентраций как в отожженном, так и в закаленном состояниях.

2. Характер изменения кривой состав — потенциал для сплавов в отожженном и закаленном состояниях аналогичен и определяется протяженностью областей существования твердых растворов с ограниченной растворимостью. С повышением температуры прямолинейный участок кривой уменьшается, так как уменьшается гетерогенная область.

3. При изучении анодного растворения отожженных сплавов было выяснено, что в первую очередь растворяется твердый раствор на основе золота. Растворенная часть анода у сплавов, лежащих в гетерогенной области, имеет состав предельного раствора на основе золота, т. е. 75% Au и 25% Pt.

Поступило в редакцию
3 августа 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Doeginkel. Z. anorg. Chem., 1907, **54**, 345.
2. А. Григорьев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 184.
3. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. М.—Л., Металлургиздат, 1941, т. 1, стр. 248—252.
4. В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пузыкина. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1946, вып. 20, 176.
5. A. S. Darling, R. A. Minter and J. C. Chaston. J. Inst. Metals, 1953, part 3, November, 125—132.
6. G. Grube и T. Morita. Z. Electrochem., 1932, **38**, 417.
7. W. I. Müller и E. Löw. Trans. Faraday Soc., 1935, **31**, 1291.
8. G. Grube и H. Reinhardt. Z. Elektrochem., 1931, **37**, 307.
9. G. Grube. Z. Elektrochem., 1929, **35**, 703.