

М. А. КЛОЧКО и В. К. НИКИТИНА

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ ПЛАТИНЫ С МЕДЬЮ

Сплавы платины с медью, содержащие до 70 вес. % (около 43 ат. %) платины, в 1907 г. исследовал Деринкель методами термического анализа и микроструктуры. Он нашел, что в исследованной области эти сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов [1].

Зедштрем по измерениям электропроводности, теплопроводности и термоэлектродвижущей силы нашел [2], что кривые состав — свойство системы Pt — Cu обнаруживают разрыв непрерывности между 10 и 20 ат. (25,4 и 43,4 вес. %) платины, связанный, по мнению этого исследователя, с существованием разрыва непрерывности твердых растворов.

Иогансон и Линде изучали электропроводность и структуру сплавов платины с медью. Они показали, что результаты исследования зависят от термического режима, которому подвергались сплавы, а именно: при их закалке получается непрерывный ряд твердых растворов, а при отжиге появляются в областях 10—26, 35—55 и 60—80 ат. % платины фазы, отличные от фаз, существующих в закаленных сплавах [2, стр. 279].

Н. С. Курнаков и В. А. Немилов, систематически исследуя систему платина — медь методами термического анализа, твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента, установили существование химического соединения PtCu, образующегося из твердого раствора при его охлаждении до 807°. Отсутствие существенного термического эффекта при охлаждении твердых растворов в области 25 ат. % платины и признаков распада твердых растворов при изучении микроструктуры заставило авторов воздержаться от признания существования химического соединения PtCu₃, образующегося при охлаждении твердого раствора, хотя имелись явные изломы на кривых свойств (твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента).

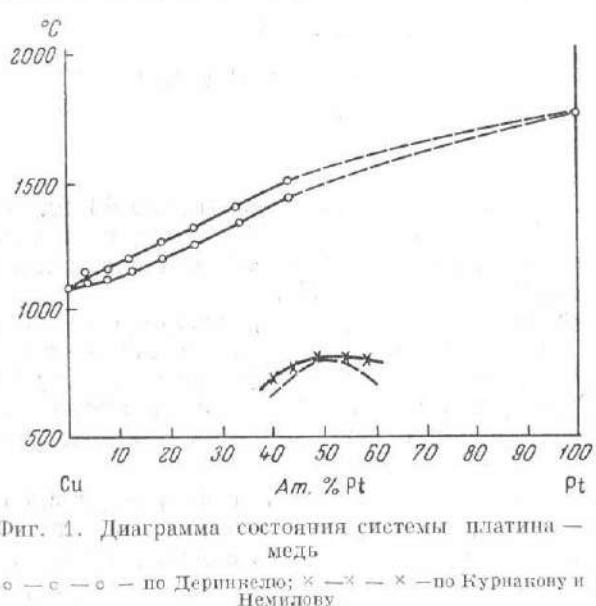
Диаграмма состояния системы платина — медь дана на фиг. 1.

Н. С. Курнаков и В. А. Немилов указывают, что соединение PtCu — новый пример образования определенного химического соединения из непрерывного ряда твердых растворов при понижении температуры [3].

Ф. Вейбке и Г. Маттес изучали электродвижущие силы (э. д. с.) сплавов платины с медью в паре с чистой медью при 400—700° в атмосфере аргона. Электролитом служила эвтектическая смесь хлоридов лития и калия с

небольшими добавками CuCl . В этом гальваническом элементе в основе процесса образования электрического тока лежит реакция перевода неблагородного металла от чистого медного электрода через электролит к электроду из сплава. По величинам э. д. с. авторы вычислили величины теплот образования сплавов, которые оказались максимальными для составов, отвечающих PtCu (1,6 ккал/г-ат) и PtCu_3 (1,4 ккал/г-ат), а также величины теплот превращения. Последние величины получались как разницы теплот образования соответствующих сплавов при 650 и 550° и оказались равными 0,91 ккал/г-ат для PtCu и 0,47 ккал/г-ат для PtCu_3 [4].

Кубашевский и Шнейдер вычислили по данным предыдущих авторов величины энтропии при 550°. Эти величины имеют минимальные значения при составах, отвечающих составам соединений PtCu и PtCu_3 [5].



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы платина – медь

— — — по Деринкело; × — × — × — по Курнакову и Немилову

А. Шнейдер и У. Эп изучали сплавы платины с медью методами электропроводности и рентгеновского анализа. Они нашли на диаграмме три области: 1) область непрерывных твердых растворов при высоких температурах; 2) область упорядоченных твердых растворов между 5 и 28 ат. % платины ниже 645°. Максимум критической температуры находится при 645° и 20 ат. % платины; 3) область упорядоченных твердых растворов между 30 и 90 ат. % платины. Максимумы теплоты превращения и критической температуры (812°) наблюдаются при 50 ат. % платины. Упорядочение связано с большим выделением тепла и изменением типа решетки [7].

С. Вокер, пользуясь рентгеновским методом, нашел, что степень упорядоченности химического соединения PtCu , равная единице при температурах, примерно от 0 до 500°, при дальнейшем возрастании температуры уменьшается, достигая значения 0,77 при 815°, после чего она резко падает до нуля [8].

Сопоставляя литературные данные по этой системе, следует сделать вывод, что из существующего при высоких температурах непрерывного ряда твердых растворов образуются при понижении температуры два химических соединения PtCu и PtCu_3 , но существование последнего подтверждается не всеми исследователями.

Б. Сарри были определены потенциалы сплавов платины с медью, а также чистой платины в 0,983 м растворе сернокислой меди и 2 н. растворе серной кислоты против нормального водородного электрода в присутствии воздуха и в токе азота, чтобы выяснить влияние добавок меди на чистую платину, применяемую для каталитических целей. Данные получаются мало воспроизводимыми. Сплавы с 25 и 50 ат. % платины не исследовались и никакого вывода о существовании соединений в данной системе из этой работы сделать нельзя [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

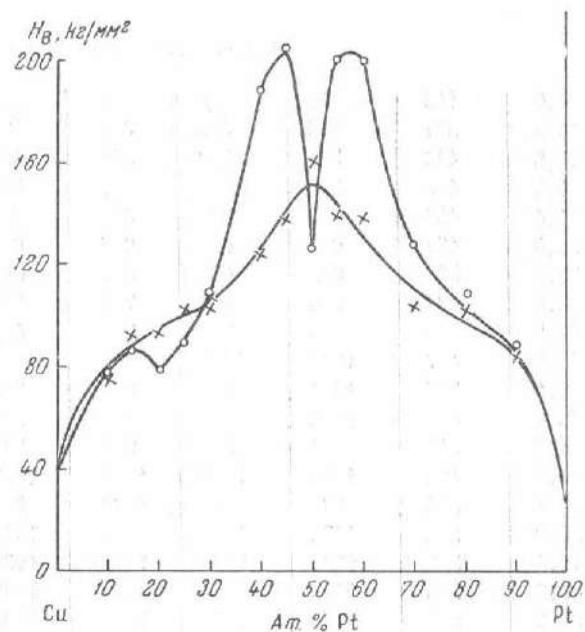
Приготовление сплавов и их термическая обработка

Сплавы готовились из дважды аффинированной платины и электролитной меди. Плавление сплавов производилось в криптоновой печи под слоем хлористого бария для предохранения от окисления, а более тугоплавкие сплавы плавились в высокочастотной печи. Образцы для анодного растворения выливались в изложницу и затем прокатывались на ручном прокатном станке в пластины толщиной 0,5—1 мм с рабочей поверхностью примерно 5 см². Образцы для измерения э. д. с. насасывались в фарфоровые трубочки диаметром 3 мм и затем также прокатывались на ручном прокатном станке в пластины, толщиной примерно 0,5 мм и поверхностью 1,5—2 см².

Для того чтобы выяснить влияние образующихся из твердых растворов химических соединений на ход кривой состав — свойство, приготовили два ряда образцов одного и того же состава по всему ряду концентраций для работы в закаленном и отожженном состояниях. Закалка велась при температуре 1000° в электрической печи с последующим резким охлаждением в холодной воде. Отжиг сплавов проводился в электрической трубчатой печи в течение 10 дней с выдержкой при температурах превращения 800 и 500° по три дня и последующим очень медленным охлаждением вместе с печью. Для проверки правильности термической обработки сплавов была измерена их твердость как в закаленном, так и в отожженном состояниях (фиг. 2). Кривая твердости сплавов в закаленном состоянии имеет пологий максимум, характерный для случая образования непрерывного ряда твердых растворов. Кривая твердости отожженных сплавов имеет два минимума, отвечающих составу образующихся химических соединений из непрерывного ряда твердых растворов при понижении температуры.

Потенциалы сплавов

Потенциалы сплавов измерялись в 5 н. растворе HCl в процессе анодного растворения. Электродом сравнения служил насыщенный калийный электрод. Потенциалы измеряли без наложения тока, затем в момент включения тока и дальше через каждые 30 мин. в течение 6 час. Величины потенциалов в табл. 1 даны по водородной шкале.



Фиг. 2. Твердость сплавов платины с медью

○—○—○ — отожженные сплавы; ×—×—× — закаленные сплавы

Таблица 1

Электродные потенциалы

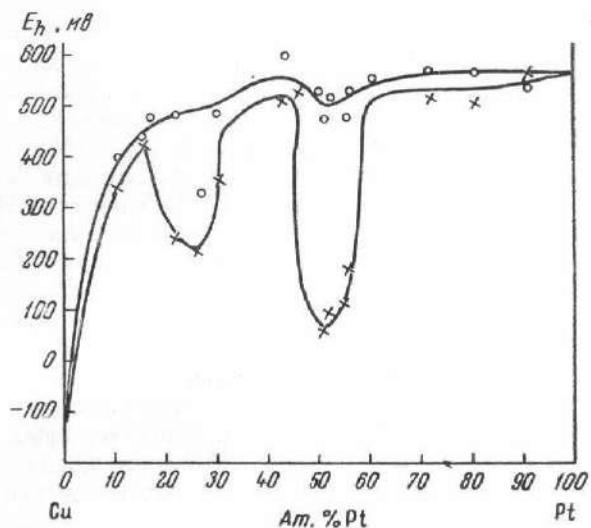
Содержание в исходном алюте, ат. % Pt	Потенциал, в					
	без напряжения тока	в момент включения тока	Время от начала опыта, час.			
			1	2	3	4
0,0	-118	- 19	- 2	2	5	8
10,3	397	482	452	432	422	422
15,8	438	547	546	548	550	553
16,5	472	584	584	577	576	572
21,4	482	642	642	642	636	624
25,6	487	686	689	686	686	
25,9	322	672	682	677	682	682
30,5	482	625	712	732	732	732
42,5	593	602	732	732	572	552
45,5	477	1202	1022	962	922	902
50,1	528	1004	938	944	936	935
50,4	472	1042	1002	992	972	992
51,6	512	824	937	959	967	965
55,0	462	1212	1042	1022	1022	1022
55,5	524	782	927	1008	997	992
59,8	552	1192	1042	1042	1042	1042
71,4	572	1202	1202	1192	1192	1142
80,0	562	1212	1212	1212	1222	1222
88,6	554	1189	1202	1212	1202	1192
100,0	562	1242	1242	1242	1242	1252

Отожженные сплавы

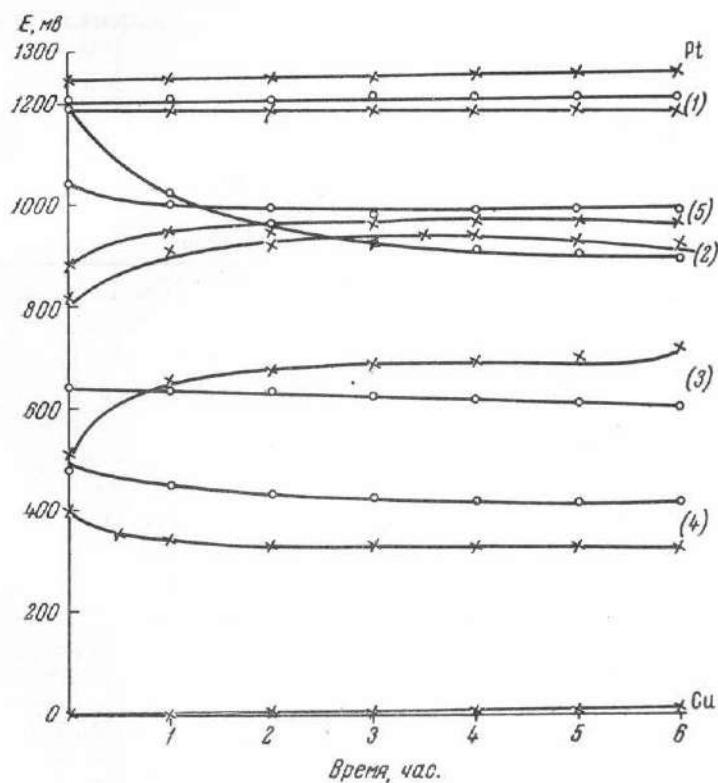
0,0	-118	- 19	- 2	2	5	8	6	12
10,3	397	482	452	432	422	422	422	422
15,8	438	547	546	548	550	553	554	562
16,5	472	584	584	577	576	572	572	570
21,4	482	642	642	642	636	624	612	602
25,6	487	686	689	686	686			
25,9	322	672	682	677	682	682	682	682
30,5	482	625	712	732	732	732	732	732
42,5	593	602	732	732	572	592	552	842
45,5	477	1202	1022	962	922	912	902	882
50,1	528	1004	938	944	936	932	935	944
50,4	472	1042	1002	992	972	992	992	992
51,6	512	824	937	959	967	965	962	969
55,0	462	1212	1042	1022	1022	1022	1022	1022
55,5	524	782	927	1008	997	992	935	981
59,8	552	1192	1042	1042	1042	1042	1042	1042
71,4	572	1202	1202	1192	1192	1142	1142	1142
80,0	562	1212	1212	1212	1222	1222	1222	1222
88,6	554	1189	1202	1212	1202	1202	1192	1162
100,0	562	1242	1242	1242	1242	1242	1252	1262

Закаленные сплавы

10,3	342	402	342	332	330	330	330	332
15,8	425	422	378	376	382	382	382	382
16,5	387	558	559	562				
21,4	242	512	418	402	396	396	392	392
25,6	222	614	643	642				
25,9	218	542	662	668	682	702	712	732
30,5	352	542	592	742	742	742	742	742
42,5	542	822	882	882	882	892	892	892
45,5	532	802	912	932	932	932	922	922
50,4	59	882	952	952	962	967	962	972
51,6	92							
55,0	412	882	1052	982	982	1009	1012	1012
55,5	172							
59,8	550	1192	1185	1185	1042	1192	1192	1192
71,4	508	1190	1206	1202	1187	1172	1112	1182
80,0	502	942	1202	1202	1202	1192	1192	1192
88,6	562	1222	1162	1162	1162	1272	1242	1252



Фиг. 3. Электродные потенциалы сплавов
○—○—○— отожженные сплавы; ×—×—×— закаленные сплавы



Фиг. 4. Изменение потенциалов Cu, Pt и сплавов во времени при наложении тока

○—○—○— отожженные сплавы; ×—×—×— закаленные сплавы (1) 80 ат. % Pt;
(2) 45 ат. % Pt; (3) 20 ат. % Pt; (4) 10 ат. % Pt; (5) 50 ат. % Pt

На фиг. 3 дана диаграмма состав — потенциал для закаленных и отожженных сплавов. Кривая состав — потенциал закаленных сплавов лежит под аналогичной кривой для отожженных сплавов. На кривой состав — потенциал закаленных сплавов в точках, отвечающих 25 и 50 ат. % платины, имеются резкие минимумы, связанные с наибольшим удалением от равновесного состояния этих составов, отвечающих химическим соединениям, но находящихся вследствие закалки в области твердых растворов. Разность величин электродных потенциалов равновесного (отожженного) и неравновесного (закаленного) сплава для состава, отвечающего химическому соединению PtCu, достигает 500 мв (или 0,5 в), а для сплава состава PtCu₃ — примерно 300 мв. Для любых других твердых растворов (например, с 10 или 15 ат. % платины) эта разность очень невелика, ибо здесь нет превращений в твердом состоянии. Сплавы, претерпевающие превращения в твердом состоянии с образованием химического соединения из непрерывного ряда твердых растворов, имеют максимальное значение свободной энергии именно в закаленном состоянии, когда составы, отвечающие химическим соединениям PtCu и PtCu₃, наиболее удалены от своего равновесного состояния.

Изменение потенциалов сплавов во времени представлено на фиг. 4 и в табл. 1. В начале опыта величины потенциалов для закаленных сплавов изменяются во времени больше, чем для отожженных, но примерно через 1 час после наложения тока потенциалы сплавов достигают некоторой постоянной величины и в продолжение всего опыта очень мало от нее уклоняются.

Электродвижущие силы сплавов

Э. д. с. сплавов системы платина — медь измеряли в 1 н. растворе сернокислой меди в паре с медью по методу Н. А. Пушкина [9]. При этом составлялась цепь: — Cu | 1 н. р-р CuSO₄ | Pt — Cu + . Данные по измерению э. д. с.

Таблица 2

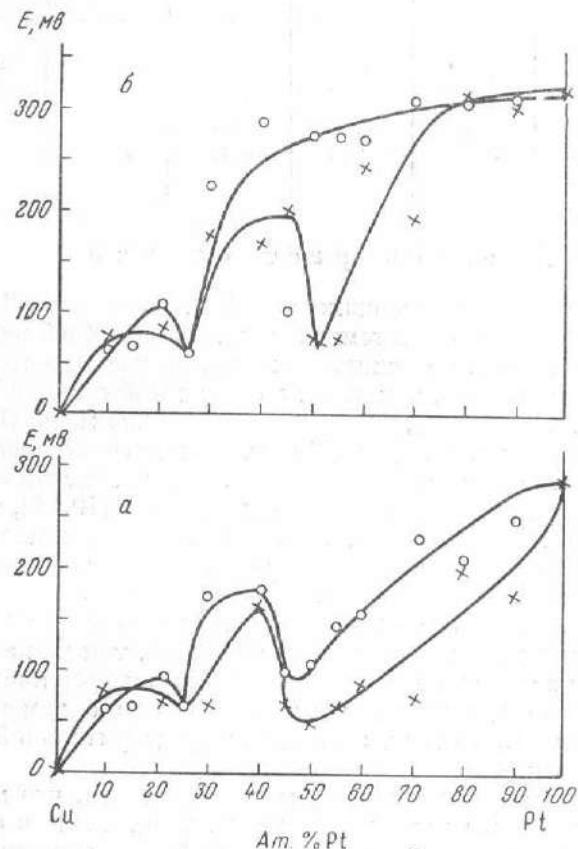
Электродвижущие силы сплавов

Ат. % Pt	Э. д. с., мв												
	Время от начала опыта												
	1 мин.	20 мин.	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	6 час.	1 мин.	20 мин.	1 час	2 часа	3 часа	4 часа
Закаленные сплавы													
10,3	80	77	78	80	80	83	88	65	63	65	68	70	71
15,8	65	66	66	68	70	72	74	64	69	69	72	75	77
21,4	72	84	83	82	83	83	85	96	105	112	116	124	127
25,9	66	60	60	61	62	63	65	70	67	67	69	71	72
30,5	72	124	177	237	256	266	262	174	235	277	294	289	297
42,5	165	175	166	167	160	153	166	178	237	290	310	320	320
45,5	70	120	200	235	268	280	280	100	96	100	103	102	103
50,4	48	67	77	84	87	91	95	110	250	270	270	280	280
55,0	63	66	69	71	74	76	78	148	157	265	305	300	304
59,8	85	170	244	290	297	301	300	160	193	263	308	312	315
71,4	70	142	185	229	268	280	292	230	295	310	313	314	315
80,0	200	290	308	320	320	320	316	205	273	307	312	314	314
88,6	172	243	300	310	313	314	314	250	302	312	314	314	315
100	290	308	315	317	317	317	316						

Отожженные сплавы

приведены в табл. 2. На фиг. 5, а представлена диаграмма состав — э. д. с. сплавов через 1 мин. после погружения сплавов в 1 н. раствор сернокислой меди. Кривая, выражющая зависимость э. д. с. от состава закаленных сплавов, лежит под аналогичной кривой для отожженных сплавов, также как и для кривых состав — потенциал.

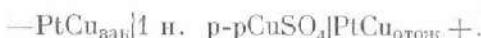
Обе кривые имеют минимумы, соответствующие химическим соединениям PtCu и PtCu₃, но минимумы на кривых для закаленных сплавов



Фиг. 5. Э. д. с. сплавов в гальванической цепи — Cu | 1 н. раствор CuSO₄ | PtCu⁺

а — через 1 мин. после погружения в электролит; б — через 1 час после погружения в электролит; о — о — о — отожженные сплавы; ×—×—×—закаленные сплавы

лежат ниже, чем на кривых для отожженных сплавов, что также говорит о большей величине свободной энергии у сплавов, наиболее удаленных от равновесного состояния. Кроме того, мы измеряли электродвижущие силы между закаленными и отожженными сплавами одного и того же состава, служившими электродами в следующей цепи:



В табл. 3 приведены данные для этой цепи. Знаки относятся к закаленным сплавам. Токообразующим процессом в этой цепи является растворение меди из закаленного сплава и отложение ее на отожженном. По мере покрытия поверхности последнего медью э. д. с. цепи падает.

Таблица 3

Электродвижущие силы цепи — PtCu_{зак} | 1 н. р-р CuSO₄ | PtCu_{отож}

Ат. % Pt	Э. д. с., мв						
	ч е р е з						
	1 мин.	30 мин.	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	6 час.
25,6	-108	-141	+17	+50	+41	+40	+33
50,1	-172	-130	+28	+14	-7	-10	-45
51,6	-157	-40	+15	-8	-10	-5	-40
55,5	-136	+36	+13	-13	-16	-23	-27

Анодное растворение

Анодное растворение проводилось в 5 н. растворе HCl при плотности тока 25 ма/см² при комнатной температуре. Из табл. 4 и 5 видно, что термическая обработка почти не влияет на характер растворения анода под током. Как для закаленных, так и для отожженных сплавов, бедных платиной (до 15 ат. % платины), в раствор идет только медь. При увеличении содержания платины в аноде до 60 ат. % состав растворенной части анода соответствует составу исходного сплава. Так как чистая платаина в условиях опыта совершенно не растворяется под током [10,11], то и из сплавов с большим содержанием платины в раствор переходит медь в относительно большем количестве по сравнению с содержанием ее в исходном сплаве. С общим характером растворения сплавов связан анодный выход по току, который составляет 90—100 % для сплавов, содержащих от 0 до 60 ат. % платины, после чего он резко падает почти до нуля, так как сплавы, богатые платиной, почти совсем не растворяются в 5 н. соляной кислоте под током.

Количество образующегося шлама не связано с изменением состава твердых растворов и, видимо, зависит от предварительной механической обработки сплавов.

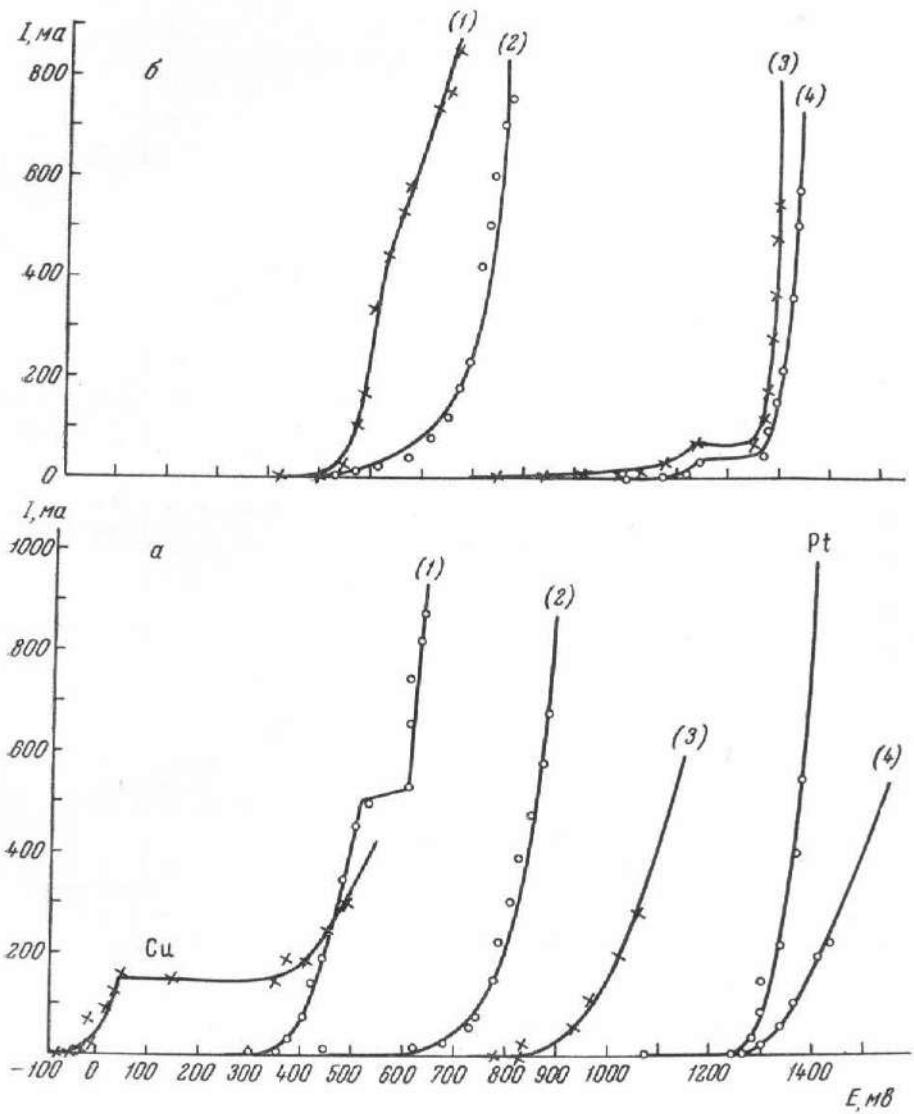
Расчет анодного выхода по току указывает на то, что медь переходит в раствор не только в двухвалентном состоянии, но и в одновалентном. Чистая медь в данных условиях, судя по анодному выходу по току, переходит в раствор только в одновалентном состоянии, а сплавы при растворении дают, видимо, как двухвалентные, так и одновалентные ионы меди.

Поляризационные кривые

Поляризационные кривые снимались для всего ряда концентраций как для отожженных, так и для закаленных сплавов. Измерения проводили в 5 н. растворе соляной кислоты против насыщенного каломельного электрода. Ход поляризационных кривых и положение их изломов связаны с характером анодного растворения соответствующих сплавов (фиг. 6). При изучении данных анодного растворения обнаружено, что всю систему платина — медь можно разбить на три области.

1. От 0 % платины (т. е. от чистой меди) до 15—20 ат. % платины. Сплавы этой области идут в раствор с преобладанием содержания меди в растворенной части анода (табл. 4 и 5). Выход по току указывает на то, что медь, содержащаяся в этих анодах, идет в раствор в одновалентном состоянии.

II. От 20 до 60 ат. % платины. Сплавы этой области идут в раствор примерно с составом исходного сплава. Выход по току указывает на то, что медь анода переходит в раствор преимущественно в двухвалентном состоянии.



Фиг. 6. Поляризационные кривые Cu, Pt и сплавов

а—отожженные сплавы; б—закаленные сплавы. (1) 10 ат. % Pt; (2) 25 ат. % Pt;
(3) 50 ат. % Pt; (4) 80 ат. % Pt

III. От 70 до 100 % платины. Сплавы этой области почти нерастворимы. Выход по току составляет в лучшем случае 5 %. Каждой из этих трех областей отвечает своя группа поляризационных кривых:

1. Поляризационные кривые, лежащие около поляризационной кривой меди. Чистая медь (фиг. 6) имеет две характерные ветви, соответствующие переходу в раствор Cu^{++} и Cu^+ . Потенциал равновесия $\text{Cu}/\text{Cu}^{++} = 0,34$ в., а потенциал равновесия $\text{Cu}/\text{Cu}^+ = 0,52$ в.

Таблица 4

Анодное растворение сплавов системы платина—медь

Закаленные сплавы

Содержание Pt в исходном аноде, %	Вес, % ат. %	Все продукты электролиза, г			Состав растворенной части анода, %			Состав шлама, %			Металлическая часть (no metal) 2-й стадии % извлечения металла	Приход по току на аноде, %			
		Электролит			Состав шлама, %			Состав шлама, %							
		катод шлам	Pt	Cu	Pt	Cu	Pt	Cu	Pt	Cu					
чистая Cu		3,5822	2,6341	0,0005	—	1,0580	—	100	—	100	0,014	1,4838	400,9	201,8	
26,27	10,39	26,28	3,3000	1,0829	4,3763	—	0,8700	—	100	58,54	32,84	42,00	0,8412	100,5	201,0
36,57	15,80	42,92	1,2418	0,7970	0,0387	0,0536	0,4600	4,42	95,88	—	—	3,41	0,8342	67,0	130,5
37,43	16,48	39,26	0,4222	0,0570	0,1588	0,0044	0,2095	1,65	98,35	46,89	48,41	37,61	0,4763	64,0	126,5
45,15	21,13	46,00	1,0478	0,2819	0,0108	0,5096	0,3370	45,40	54,60	—	39,81	4,03	0,6380	84,5	125,0
51,43	25,63	49,66	0,3785	0,0748	0,0226	0,1760	0,4892	48,20	51,80	50,00	—	5,97	0,2167	81,4	118,2
51,61	25,77	53,61	1,3605	0,3822	0,4354	0,6499	0,2635	50,46	49,84	53,48	43,28	—	0,8050	78,4	111,9
75,53	50,12	80,00	0,9576	0,0877	0,0066	0,7349	0,4314	77,16	22,84	75,75	—	0,7	0,6033	81,7	96,9
57,86	30,89	57,54	1,4205	0,2234	0,0581	0,8190	0,3215	60,00	40,00	99,14	—	4,09	0,8835	77,4	80,4
69,44	42,51	67,97	1,3378	0,1601	0,0047	0,9388	0,2490	69,6	30,4	100	—	0,35	0,8516	80,8	101,0
71,60	45,06	72,35	1,2630	0,1356	0,0024	0,8250	0,2190	69,9	30,1	—	—	0,49	0,7970	75,6	94,4
75,80	50,49	77,41	1,0284	0,0023	—	0,7858	0,2330	77,2	22,8	—	—	—	0,6362	83,3	98,9
78,93	54,94	80,90	1,3454	0,1212	0,0061	1,0750	0,1665	78,8	21,2	—	—	0,45	0,8228	86,6	101,3
81,14	58,34	82,78	1,1904	—	—	0,4573	0,0475	76,8	23,2	—	—	—	0,6180	56,0	59,2
88,50	71,46	—	0,0223	—	—	0,0174	0,0055	76,0	24,0	—	—	—	0,5505	2,2	2,6
92,78	80,71	—	0,0498	0,0006	—	0,0335	0,0147	69,5	30,5	—	—	—	0,8240	3,0	3,8
96,04	88,76	—	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8062	0,0	0,0
100	100	100	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8000	0,0	0,0

Анодное растворение сплавов системы платина—медь

Отожженные сплавы

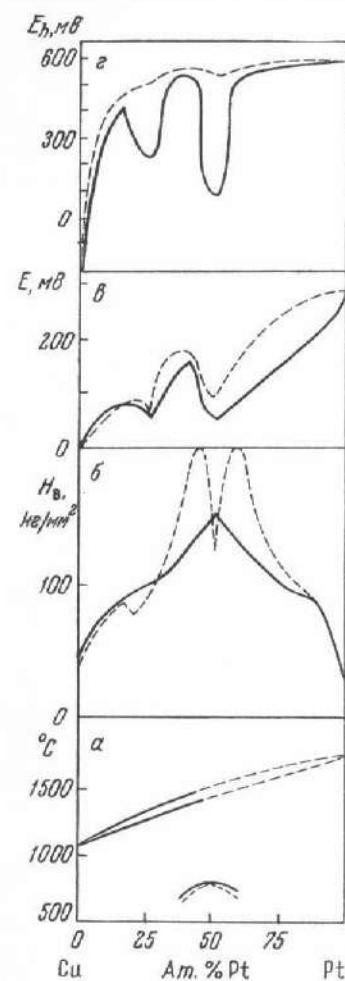
Содержание Pt в исходном аноде, вес. %	ат. %	Gesamtgehalt an Pt, % в исходном аноде	Вес продукта электролиза, г			Состав растрогренной части анода, %			Состав плама, %			Металлы в а-н. (no K ₂ Cr ₂ O ₇) в %	Выход по току на аноде, %	Лия	
			катод	плат	электролит	Pt	Cu	Pt	Cu	Pt	Cu				
26,27	10,39	28,04	2,7432	0,8030	4,2260	—	0,7600	—	100	54,6	38,4	48,3	0,8112	403,6	207,2
36,57	15,80	40,43	0,9318	0,3790	—	0,0509	0,5440	5,23	94,76	—	—	—	0,6454	64,7	124,8
37,13	16,48	46,24	1,1892	0,6393	0,0989	0,0740	0,4155	6,57	93,43	71,38	24,87	8,27	0,7864	64,5	117,8
45,45	21,43	45,46	1,3540	0,2228	0,3242	0,4246	0,3545	42,4	57,6	46,70	51,50	23,72	0,6349	75,0	113,2
51,43	25,63	51,47	0,6561	0,0597	0,0994	0,2887	0,2125	51,53	48,47	50,61	46,88	45,45	0,3474	78,5	111,5
54,61	25,77	51,70	2,0416	0,2889	0,4877	0,7612	0,7440	50,00	50,00	45,72	51,63	24,2	0,9521	77,7	114,5
71,60	45,06	72,61	0,9212	0,1050	0,0058	0,7926	0,1850	73,7	26,3	—	—	0,63	0,8117	68,3	83,0
75,53	50,42	76,44	1,0407	0,1197	0,0145	0,7627	0,1403	74,86	25,14	72,48	—	1,44	0,6501	81,5	98,2
75,80	50,49	77,60	1,3357	0,0028	—	1,0608	0,2830	79,00	21,00	—	—	—	0,8097	86,8	104,4
76,64	51,64	77,78	4,0578	0,4367	0,0084	0,8317	0,4325	75,56	24,44	73,8	—	0,75	0,6645	85,8	102,8
78,93	54,94	78,86	4,3723	0,0069	—	1,0994	0,2700	80,2	19,8	—	—	—	0,8400	85,8	87,6
79,29	55,47	79,30	4,0377	0,4182	0,0066	0,8206	0,4307	77,32	22,68	77,3	—	0,64	0,6471	85,3	100,9
81,14	58,34	83,29	4,1077	0,0064	—	0,9190	0,4995	82,0	18,0	—	—	—	0,6668	88,8	104,4
88,50	71,46	—	0,0864	0,0027	—	0,0696	0,0155	80,4	19,6	—	—	—	0,7860	5,9	6,9
92,78	80,71	—	0,0676	0,0006	—	0,0583	0,0127	82,3	17,7	—	—	—	0,4360	3,3	3,8
96,04	88,76	—	0,0656	0,0000	—	0,0539	0,0109	83,2	16,8	—	—	—	0,8130	4,2	4,7
100,0	100,0	—	0,0002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8000	0,0	0,0

Поэтому при растворении под током в первую очередь должны образоваться ионы двухвалентной меди [12, 13]. Частичное растворение меди в одновалентном состоянии в 5 н. растворе соляной кислоты под током приводит к образованию полуухлористой меди CuCl , которая может покрывать анод коркой, вследствие чего на обнаженных участках анода, не покрытых слоем полуухлористой меди, плотность тока значительно увеличивается, что и приводит к растворению меди уже преимущественно в одновалентном состоянии. Это подтверждается расчетом анодного выхода по току и характером поляризационных кривых.

Поляризационные кривые закаленных и отожженных сплавов не слишком сильно отличаются друг от друга в этой области и величины потенциалов растворения почти одинаковы и близки к потенциальному растворения одновалентной меди (табл. 6). Фиг. 6, а, кривая (1), фиг. 6, б, кривая (1).

2. Область от 20 до 60 ат. % платины. Отношение меди к платине в растворенной части анода соответствует содержанию этих металлов в исходном сплаве, т. е. сплавы этой области идут в раствор со своим составом. Судя по выходу по току, медь, видимо, переходит в раствор в двухвалентном состоянии, а потенциалы растворения этих сплавов имеют самостоятельное значение, отличное от потенциалов растворения меди и платины, ибо каждый состав твердого раствора имеет свой потенциал растворения. Поляризационные кривые закаленных сплавов несколько отличаются от таковых для отожженных. Первые имеют более отрицательную величину потенциала растворения (фиг. 6, а, табл. 6), что и следовало ожидать, ибо величина свободной энергии у закаленных сплавов, особенно у сплава состава химического соединения PtCu , гораздо больше, чем у отожженных, поэтому закаленные сплавы будут легче растворяться, чем отожженные (фиг. 6, а, кривые (2) и (3) и фиг. 6, б, кривые (2) и (3)).

Отожженные сплавы этой области переходят в раствор со своим исходным составом при малых плотностях тока (фиг. 6, б). При дальнейшем увеличении растет потенциал, а сила тока некоторое время остается постоянной. На поляризационной кривой этот процесс отражается горизонтальной площадкой, дальше анод перестает растворяться, пассивируется, и второй потенциал, лежащий в пределах 1-3в, соответствует потенциальному выделения хлора (табл. 6).



Фиг. 7. Сводная диаграмма свойств системы платина—медь
а—диаграмма состояния; б—твёрдость по Ернеллю; в—э. д. с. сплавов в 1 н. растворе CuSO_4 ; г—электродные потенциалы сплавов в 5 н. HCl — закаленные сплавы;
— отожженные сплавы.

при малых плотностях тока достигается так называемый «ток насыщения», при этом растет потенциал, а сила тока некоторое время остается постоянной. На поляризационной кривой этот процесс отражается горизонтальной площадкой, дальше анод перестает растворяться, пассивируется, и второй потенциал, лежащий в пределах 1-3в, соответствует потенциальному выделения хлора (табл. 6).

3. Область от 70 до 100 % платины. Эти сплавы очень плохо растворимы. Выход по току для них равен 0—5 %. Отношение меди к платине в растворе

больше, чем в исходном сплаве. Поляризационные кривые этих сплавов группируются вокруг поляризационной кривой платины. Платина в данных условиях не растворяется, а при большой плотности тока на ней начинается выделение хлора. Эти поляризационные кривые при низкой плотности тока имеют небольшой подъем, отвечающий незначительному растворению сплава, а затем они резко поднимаются вверх и наступает пассивирование сплава (анода), на котором выделяется хлор (фиг. 6, а, кривая (4)).

Таблица 6

Потенциалы растворения сплавов в 5 н. HCl

Ат. % Pt	Потенциал, мв			
	E_1	E_2	E_1	E_2
Закаленные сплавы				Отожженные сплавы
чистая Cu	— 20	350	— 20	350
10,4	390	540	470	400
15,8	540		650	
21,1	650		675	
25,8	725		700	
30,9	775		775	
42,5	890		710	
45,1	875		1275	
50,5	825		1050	1250
55,0	950		1100	1260
58,4	725	950	1075	1250
71,5	850	4250		
80,7	1350		1080	1270
88,8	1350		1100	1275
100	1320		1320	

Итак, составы химических соединений, которым отвечают минимумы на кривой состав—твердость (фиг. 7, б), выражаются также минимумами на кривых состав—потенциал (фиг. 7, г) и состав—э. д. с. (фиг. 7, е). Интересно отметить, что если существование химических соединений отражается на кривой состав—твердость отожженных (равновесных) сплавов, то электрохимические свойства имеют экстремальные точки на кривых состав—свойство (потенциал или э. д. с.) закаленных (неравновесных) сплавов.

Существование соединений PtCu и PtCu₃ более четко отражается на кривых электрохимических свойств, чем на кривой твердости.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы электродные потенциалы, электродвижущие силы, анодное растворение и поляризационные кривые сплавов системы платина—медь по всему ряду концентраций как в отожженном, так и в закаленном состоянии.

2. Характер изменения хода кривых состав—потенциал (в 5 н. растворе HCl) и состав—э. д. с. (в 1 н. растворе сернокислой меди) сильно зависит от наличия превращений в твердом состоянии, связанных с образованием химических соединений из непрерывного ряда твердых растворов. Глубо-

кие минимумы, имеющиеся на этих кривых для закаленных сплавов, соответствуют составам химических соединений PtCu и PtCu₃. Они объясняются тем, что закаленные сплавы, отвечающие составам химических соединений PtCu и PtCu₃, наиболее удалены от равновесного состояния и, следовательно, обладают максимальной величиной свободной энергии по сравнению с отожженными сплавами того же состава, которые являются действительными химическими соединениями. Разница величин электродных потенциалов закаленного и отожженного сплава состава химического соединения PtCu в 5 н. растворе соляной кислоты достигает 500 мв.

3. Выяснено, что на характер анодного растворения термическая обработка не влияет. Под действием электрического тока при содержании платины от 0 до 20 ат. % платины из сплавов в раствор переходит преимущественно медь.

В средней части диаграммы для сплавов с содержанием платины от 20 до 60 ат. % растворенная часть анода имеет состав исходного сплава.

Сплавы с содержанием платины от 60 до 100 ат. % почти не растворяются.

4. Метод электродных потенциалов дает возможность обнаружить химические соединения, образующиеся из непрерывного ряда твердых растворов при понижении температуры не только на отожженных, но и даже более ярко на закаленных образцах, в противоположность механическим свойствам, которые обнаруживают химические соединения на отожженных сплавах.

Поступило в редакцию

16 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Doeriginskij. Z. anorg. Chem., 1907, 54, 333—338.
2. M. Хансен. Структуры бинарных сплавов, т. 1, М.—Л., Металлургиздат, 1941.
3. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1934, вып. 8, 5.
4. F. Weibke и Mattes. Z. Elektrochem., 1941, 47, 421.
5. O. Kubaschewski и A. Schneider. Z. Elektrochem., 1943, 49, 261—269.
6. B. Sargy. Z. anorg. Chem., 1950, 261, 187—196.
7. A. Schneider и U. Esch. Z. Elektrochem., 1944, 50, 290—301.
8. C. B. Walker. J. Applied Phys., 1952, 23, 118.
9. Н. А. Пушин. Потенциалы и природа металлических сплавов. СПб., 1906.
10. G. Grube. Z. Electrochem., 1929, 35, 703.
11. G. Grube и Reinhardt. Z. Elektrochem., 1931, 37, 307.
12. А. И. Гаев и О. А. Есин. Электролитическое рафинирование меди. Свердл.—М.—Л., ОНТИ ИКТИ, 1934.
13. Г. В. Акимов. Исследования в области электрохимического коррозионного поведения металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1950.

Утверждено к печати Институтом общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР

*

Редактор издательства В. И. Белова

Технический редактор И. А. Стрельцкий

РИСО АН СССР № 8-11 Р. Т-01550. Издат. № 589. Тип. заказ. 856. Подписано к печати 9/II 1955 г.

Формат бум. 70×108^{1/4}. Печатн. л. 13^{9/16}=18,8+4 вкл. Сдано в набор 22/IX 1954.

Уч.-издат. л. 17,5+4 вклейки (0,5 уч.-издат. л.). Тираж 1500 экз. Цена 12 р. 30 к.

2-тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 49

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
10	Графа I, 4 св.	2Cl [2q]	2Cl [2e]
10	Графа II, 11 св.	6Cl [4q+1e]	6Cl [2q+2e]
»	Графа III, 12 св.	2Cl[2q] + 1NH ₃ [1c]	2Cl[2q] + 1NH ₃ [1q]
»	Графа III, 13 св.	2Cl[1q+1e] + 1NH ₃ [1q]	2Cl[1q+1e] + 1NH ₃ [1c]
19	15 св.	CoCl [6],	CsCl [6],
46	4 св.]X ₇]X ₆
»	23 св.	m•100	m•1000
»	2 св.	: а именно изомерные	а именно: изомерные
52	19 св.	Найденные на опыте	Найденные на опыте (Табл. 8)
96	20 св.	Табл. 3	Табл. 2
135	8 сн.	6, 8, 20	8, 6, 20
139	2 сн.	(ZrF ³⁻ в K ₃ ZrF ₇)	(ZrF ₇ ³⁻ в K ₃ ZrF ₇)
163	12 сн.	органических	ограниченных
214	2 св.	PtCu отож	PtCu отож +
215	Подпись к фиг. 6	отожженные закаленные	закаленные отожженные
218	Подпись к фиг. 7	закаленные отожженные	отожженные закаленные