

М. А. КЛЮЧКО и Э. С. МЕДВЕДЕВА

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРО — СВИНЕЦ  
В ОДНОНОРМАЛЬНОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Серебро и свинец при сплавлении образуют двухфазные сплавы на основе двух твердых растворов: свинца в серебре с предельной растворимостью около 3 вес.%, свинца и серебра в свинце с предельной концентрацией 0,6 вес.% серебра [1, 2].

Н. А. Пушин [3] изучал в 1 н. растворе нитрата свинца э. д. с. гальванических элементов, составленных из свинца и сплавов серебра со свинцом. При этом им было установлено, что э. д. с. сплавов с содержанием от 0 до 85 ат.% серебра была равна нулю. Но сплав с 97 ат.% серебра против чистого свинца показывал э. д. с., равную 480 мв, что указывало на образование твердого раствора свинца в серебре. Концентрация твердых растворов Пушиным не была установлена. В дальнейших исследованиях по определению предельной растворимости свинца в серебре совпадающих результатов не наблюдалось [2, 4].

Мы исследовали анодное поведение сплавов серебра со свинцом, применяя измерение э. д. с., снятие поляризационных кривых, и проводили электролиз 1 н. азотной кислоты при комнатной температуре с анодами из этих сплавов.

Для исследования были приготовлены 14 сплавов серебра со свинцом. Составы изученных нами сплавов находились вблизи замечательных точек диаграммы состояния, а именно — в области твердых растворов, в области двухфазных сплавов и на границе этих областей, что позволило уточнить границы растворимости свинца в твердом серебре.

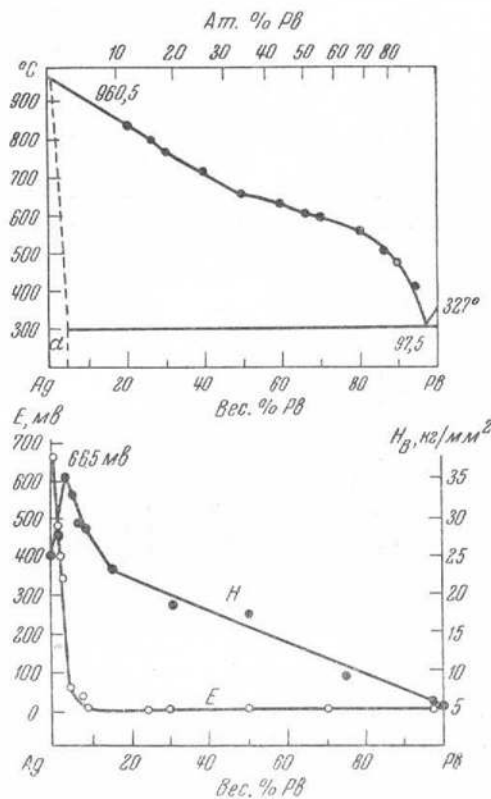
Все приготовленные сплавы-электроды, а также чистые серебро и свинец подвергали отжигу. Серебро и сплавы до 4 вес.% свинца отжигали при 800°, а свинец и сплавы, содержащие свинца более 4 вес.%, — при 250°. Отжиг производили в трубчатой печи в течение 48 час. в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом. Достижение равновесного состояния сплавов устанавливали определением их твердости, с использованием диаграммы состав — твердость. В табл. 1 приведены данные измерения твердости по Бригеллю в кг/мм<sup>2</sup> (4-й столбец). В верхней части фиг. 1 изображена диаграмма состояния системы серебро — свинец по литературным данным [1], а в нижней части — кривые состав — твердость (*H*) и состав — э. д. с. (*E*) по нашим данным. Кривая состав — твердость имеет максимум твердости при составе сплава с 3,3 вес.% Pb, остальная часть кривой плавню снижается до твердости чистого свинца.

Э. д. с. сплавов измеряли по методу Пушина [3] в 1 н. растворе нитрата свинца. В табл. 1 приведены числовые значения э. д. с. этих сплавов, а на фиг. 1 кривая *E* построена по этим данным. Кривая э. д. с. близка к

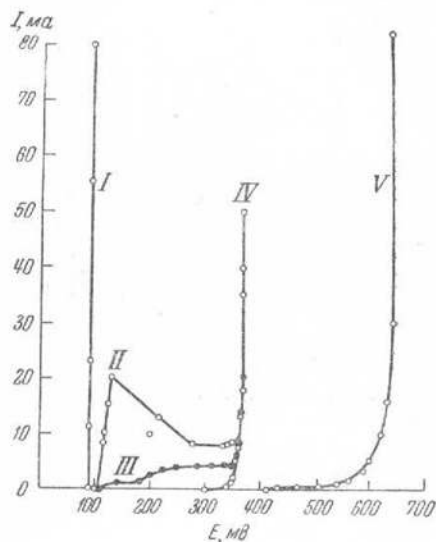
кривой Пушина, однако наши данные дают еще изменения э. д. с. в области твердых растворов свинца в серебре. Величина э. д. с. твердых растворов изменяется от 665 мв для чистого серебра до 40 мв для сплава с 3,3 вес. % Pb; при всех других составах двухфазных сплавов э. д. с. равна 1—3 мв. Таким образом, кривые твердости и э. д. с. ясно подтверждают существование твердого раствора свинца в серебре до 3,3 вес. % свинца.

Исследование анодного поведения сплавов серебро — свинец проводили при электролизе в стеклянной ванночке, с объемом электролита 125 мл.

В качестве катода применяли платиновую пластинку с поверхностью, близкой к поверхности анода, т. е. около  $4 \text{ см}^2$ . Плотность тока при электролизе —  $25 \text{ ма/см}^2$ . После проведения электролиза исследовали анодный остаток, анодный шлак и электролит. Для собирания шлака анод помещали



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Ag—Pb (верхняя часть фигуры) и кривые: состав—твердость ( $H_B$ ) и состав—э. д. с. ( $E$ ) (нижняя часть фигуры)



Фиг. 2. Поляризационные кривые сплавов Ag—Pb в 1 н. азотной кислоте  
I—Pb и сплавы с 15 вес. % Pb и выше;  
II—6,5—8,6 вес. % Pb;  
III—3,3—4,3 вес. % Pb;  
IV—0,2—2,4 вес. % Pb;  
V—Ag

в мешочек из бумажной кальки, оказавшейся устойчивой в 1 н. растворе азотной кислоты.

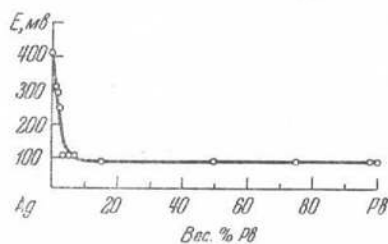
Во время электролиза производили измерение анодного потенциала против сернокислого ртутного электрода сравнения, величина потенциала которого против водородного электрода равна 615 мв [5]. К поверхности анода плотно прижимался согнутый конец электролитического ключа, который наполняли 1 н. раствором нитрата аммония. Другой конец ключа находился в стаканчике с тем же раствором, куда также был погружен конец сернокислого ртутного полуэлемента. В таблицах величины потенциалов даны по водородной шкале.

Таблица 1

## Твердость и э. д. с. сплавов серебро — свинец

№ п.п.	Состав сплава, вес. %		Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup>	Э. д. с., мВ	
	Ag	Pb		через 1 мин. после погружения	через 24 часа
1	100,00	—	24,96	665	667
2	99,90	0,10	—	548	586
3	99,80	0,20	—	510	520
4	99,60	0,40	—	522	540
5	99,40	0,90	—	480	475
6	99,00	1,00	26,80	—	—
7	98,40	1,90	27,90	404	416
8	97,60	2,40	—	400	400
9	97,20	2,80	—	416	396
10	96,70	3,30	35,40	350	355
11	95,30	4,30	33,30	40	40
12	93,50	6,50	29,60	34	35
13	92,50	7,50	27,24	12	20
14	91,40	8,60	28,80	1	1
15	85,00	15,00	23,40	2	1
16	70,00	30,00	18,70	5	3
17	50,00	50,00	17,60	2	5
18	25,00	75,00	9,60	2	2
19	2,50	97,50	6,40	3	3
20	1,00	99,00	—	2	2
21	—	100,00	5,2	—	—

Перед электролизом были сняты кривые анодной поляризации сплавов (табл. 2, фиг. 2). Снятие поляризационных кривых производили по обычной схеме измерения  $I - V$  кривых на потенциометре при постепенном увеличении силы тока внешней цепи. Из фиг. 2 видно, что часть поляризационных кривых сплавов (кривые II, III, IV) расположена между кривыми



Фиг. 3. Кривая состав — потенциал сплавов Ag—Pb, в 1 н. азотной кислоте

чистых компонентов (кривые I и V). Поляризационные кривые твердых растворов (0,2, 1,0, 1,9 и 2,4 вес. % Pb) сливаются в одну (кривая IV), что указывает на одинаковый анодный процесс для всех этих сплавов. Кривая IV имеет один излом, соответствующий началу анодного растворения обоих компонентов сплава, как было установлено в опытах. Кривые анодной поляризации сплавов с 3,3 и 4,3 вес. % Pb сливаются в одну

Таблица 2

## Начальные электродные потенциалы и потенциалы растворения сплавов серебро — свинец в 1 н. азотной кислоте

№ п/п.	Состав сплава, вес. %		Потенциалы, мв		
	Ag	Pb	до включения тока	потенциал растворения $E_1$	потенциал растворения $E_2$
1	100,00	—	410	625	—
2	99,80	0,20	301	360	—
3	99,00	1,00	309	360	—
4	98,40	1,90	299	360	—
5	97,60	2,40	249	360	—
6	96,70	3,30	111	183	360
7	95,70	4,30	116	140	360
8	93,50	6,50	111	116	360
9	92,50	7,50	102	115	360
10	91,40	8,60	102	115	360
11	85,00	15,00	92	90	360
12	50,00	50,00	87	90	—
13	25,00	75,00	88	90	—
14	2,50	97,50	89	90	—
15	—	100,00	87	90	—

(кривая III) и имеют 2 ветви, одна из которых соответствует растворению чистого свинца при значительной поляризации, а другая — растворению твердого раствора, и эта часть кривой III накладывается на кривую IV — твердого раствора. Поляризационная кривая II, имеющая 2 излома, отражает процесс анодного растворения сплавов с 6,5, 7,5 и 8,6 вес. % свинца. У этих сплавов при включении тока сначала в раствор переходит свинец при потенциале, близком к потенциалу растворения анода из чистого свинца (первый подъем кривой). По мере перехода свинца в раствор потенциал растет, и при величине потенциала твердого раствора начинается одновременное растворение свинца и серебра. Этот процесс отражен на втором участке кривой, который сливается с кривой IV твердого раствора. Сплавы, содержащие 15 и выше вес. % свинца, растворяются как чистый свинец и поляризационные кривые этих сплавов сливаются с кривой чистого свинца (кривая I), который растворяется при постоянном потенциале. Чистое серебро (кривая V) растворяется в 1 н. азотной кислоте при значительном отклонении от начального потенциала (до 200 мв).

В табл. 2 даны величины начальных электродных потенциалов и потенциалов растворения в 1 н. азотной кислоте сплавов серебро — свинец, причем последние рассчитаны графически из поляризационных кривых. Однофазные аноды, состоящие либо из чистых серебра и свинца, либо из твердых растворов свинца в серебре, показывают один потенциал растворения (один излом на  $I-V$  кривой); двухфазные сплавы от 4 до 15 вес. % Pb, на границе твердых растворов, показывают 2 потенциала растворения (2 излома на  $I-V$  кривой). Потенциал сплавов, богатых свинцом, равен потенциалу менее благородного компонента — свинца, и поэтому анодное растворение этих сплавов протекает как растворение однофазного металла свинца. На фиг. 3 изображена кривая начальных потенциалов сплавов до наложения тока. Кривая потенциалов растворения сплавов накладывается на кривую потенциалов до наложения тока,

Таблица 3

Химическое растворение сплавов серебро — свинец в 1 н. азотной кислоте при 18°C

Состав сплава, вес. %		Убыль веса сплава, в мг/см <sup>2</sup> за 6 час.
Ag	Pb	
100	—	0,16
99,8	0,2	0,83
98,1	1,9	1,25
97,6	2,4	0,83
96,7	3,3	1,00
95,7	4,3	1,40
92,5	7,5	0,83
91,4	8,6	7,50
85,0	15,0	94,0
70,0	30,0	171,0
50,0	50,0	258,0
25,0	75,0	260,0
2,5	97,5	172,0
—	100,0	106,0

Таблица 4

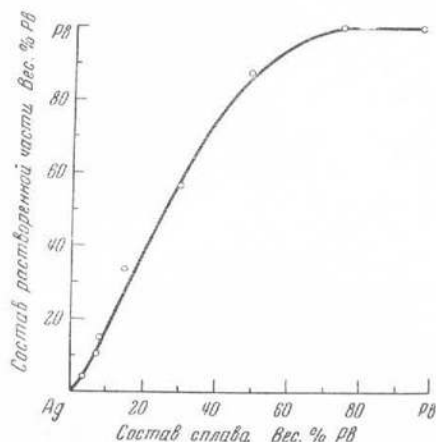
Данные по электролизу с анодами из сплавов серебро — свинец в 1 н. азотной кислоте

№ п/п	Состав сплава, вес. %		Число ампер- часов	Убыль веса анода, г	Количе- ство шлама, г	% шлама к раство- ренной части анода	Выход по току на аноде, %
	Ag	Pb					
1	100	—	0,986	4,0127	0,0465	1,16	101,4
2	99,8	0,2	0,583	2,3820	0,0065	0,27	101,5
3	99,0	1,0	0,868	3,6095	0,0198	0,54	103,3
4	98,1	1,9	0,770	3,2627	0,0535	1,60	103,7
5	97,6	2,4	0,700	3,0621	0,0013	0,04	108,7
6	96,7	3,3	0,574	2,3852	0,1201	5,03	100,0
7	95,7	4,3	0,831	3,5646	0,0940	2,68	103,9
8	93,5	6,5	0,672	2,8983	0,0243	0,84	106,5
9	92,5	7,5	0,581	2,5371	0,0708	2,80	105,8
10	91,4	8,6	0,836	3,5400	0,0276	0,8	104,7
11	85,0	15,0	0,661	2,7193	0,0107	0,4	103,3
12	70,0	30,0	0,654	2,8017	0,1259	4,5	104,4
13	50,0	50,0	0,759	3,1517	0,0805	2,5	104,8
14	25,0	75,0	0,851	3,4768	0,0414	1,2	106,7
15	2,5	97,5	0,735	3,0243	Нет	—	107,4
16	—	100	0,527	2,3387	»	—	115,8

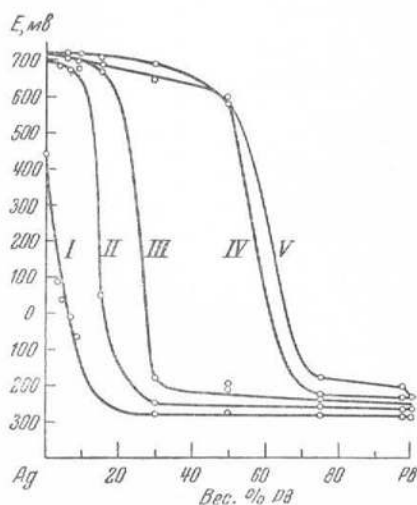
что видно из величин, приведенных в табл. 2. На обеих кривых излом происходит при составе сплава 3,3 вес. % свинца.

Таким образом, при анализе поляризационных кривых нами установлено, что сплавы серебро — свинец всех составов аноднорастворимы в 1 н. азотной кислоте. В опытах по электролизу с этими сплавами установлено, что электрохимическое растворение сплавов сопровождалось химическим действием кислоты на сплавы, что видно из табл. 3.

Данные по электрохимическому растворению сплавов серебро — свинец, приведенные в табл. 4 и 5, указывают на то, что при анодном растворении сплавов в раствор переходили оба компонента. Твердые растворы



Фиг. 4. Кривая зависимости состава растворенной части анода от состава сплавов Ag—Pb



Фиг. 5. Кривые потенциал — состав, полученные при электролизе сплавов Ag—Pb в 1 н. азотной кислоте

I — до включения тока; II — через 1 мин. после включения тока; III — через 1 час; IV — через 2 часа; V — через 6 часов после начала электролиза

растворялись, не изменяя своего состава, а у двухфазных сплавов в электролит переходил прежде всего свинец и, по мере обеднения анода свинцом, начинало переходить в раствор и серебро. Лишь у сплавов с 75 вес. % (и выше) свинца в раствор переходил только свинец, а серебро оставалось в скелете анода. Благодаря преимущественному растворению свинца из сплава остаток анода после электролиза обогащался серебром, при этом анод сохранял свою начальную форму. Количество образующегося у анода шлама колебалось от 0,2 до 5% от веса убыли анода.

Основным компонентом шлама было серебро. Повидимому, кроме механически отпадающих частиц анода, в шлам попадает серебро в результате реакции цементации серебра свинцом из электролита  $2\text{AgNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

На фиг. 4 приведена зависимость состава растворенной части анода от состава сплава. Кривая указывает на преобладание свинца в растворенной части анода.

На фиг. 5 представлены кривые изменения потенциалов сплавов во время электролиза по данным периодического измерения анодных потенциалов при прохождении тока (табл. 6). При рассмотрении кривых видно,

Таблица 5

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

№ п/п	Анод		Остаток анода		Шлам		Растворенная часть	
	Ag	Pb	Ag	Pb	Ag	Pb	Ag	Pb
1	99,8	0,2	99,95	0,05	100	—	98,38	1,62
2	99,0	1,0	98,86	1,14	100	—	99,38	0,62
3	98,1	1,9	98,72	1,30	99,98	0,02	97,73	2,27
4	97,6	2,4	94,91	5,10	99,98	0,02	97,85	2,15
5	96,7	3,3	95,86	4,20	99,00	1,00	96,12	3,88
6	95,7	4,3	97,63	2,30	99,00	1,00	95,34	4,66
7	93,5	6,5	94,56	5,50	99,98	0,02	93,74	6,26
8	92,5	7,5	96,48	4,50	100	—	89,38	10,62
9	91,4	8,6	94,36	5,70	100	—	83,19	14,81
10	85,0	15,0	88,90	11,10	100	Сл.	66,40	33,60
11	70,0	30,0	89,76	10,30	98,4	1,6	43,43	56,57
12	50,0	50,0	88,04	11,90	98,5	1,5	13,58	86,42
13	25,0	75,0	56,31	43,70	98,0	2,0	Сл.	100
14	2,5	97,5	59,63	40,37	—	—	—	100

Таблица 6

Изменение электродных потенциалов сплавов серебро — свинец во время электролиза в 1 н. азотной кислоте

№ п/п	Состав сплава, вес. %		Потенциал, мв				
	Ag	Pb	до вклю- чения тока	через 1 мин. после включе- ния тока	через 1 час	через 2 часа	через 6 час.
1	100	—	435	705	710	713	723
2	99,8	0,2	415	630	628	630	633
3	99,0	1,0	475	680	710	718	720
4	98,0	1,9	420	687	702	705	730
5	97,6	2,4	435	688	707	706	727
6	96,7	3,3	85	685	701	704	708
7	95,7	4,3	30	682	696	696	717
8	93,5	6,5	— 15	668	687	693	715
9	92,5	7,5	0	677	692	693	700
10	91,4	8,6	— 67	675	697	705	714
11	85,0	15,0	0	43	670	670	683
12	70,0	30,0	—275	—253	—185	650	690
13	50,0	50,0	—215	—215	—200	600	580
14	25,0	75,0	—265	—253	—240	—230	—180
15	2,5	97,5	—280	—265	—247	—233	—207
16	—	100	—280	—265	—250	—240	—230

что во время электролиза, по мере перехода свинца с поверхности анода в раствор, потенциал сплава становился более благородным, приближаясь к потенциалу растворения чистого серебра, и при достижении величины потенциала серебра в раствор из сплава начинало переходить серебро. Однако сплавы с 75 и 97 вес. % свинца растворялись на аноде как чистый свинец; серебро в раствор не переходило. Анодный потенциал этих сплавов был равен в течение всего электролиза потенциалу чистого свинца в 1 н. азотной кислоте.

Сплав состава эвтектики (97,5 вес. % Pb) по своему анодному поведению в 1 н. азотной кислоте не отличается от поведения чистого свинца.

### ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование анодного поведения в 1 н. азотной кислоте при комнатной температуре серебра, свинца и 14 сплавов этих металлов по всему ряду концентраций при анодной плотности тока в 25 ма/см<sup>2</sup>. Установлено, что все сплавы серебра со свинцом аноднорастворимы в 1 н. азотной кислоте. Проведен анализ поляризационных кривых в изучен процесс электролиза со сплавами серебра со свинцом в 1 н. азотной кислоте.

2. На кривых состав — э. д. с. в 1 н. нитрате свинца и состав — потенциал в 1 н. азотной кислоте имеется один излом, при 3,3 вес. % свинца на границе твердых растворов свинца в серебре и двухфазных эвтектических сплавов твердого раствора со свинцом.

Поступило в редакцию  
28 ноября 1952 г.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. ГОНТИ, М.—Л., 1941, т. 1, стр. 56.
2. Е. Рауб и А. Рогацзек-Виттек. Z. Metallkunde, 1942, 34, (4), 93.
3. Н. А. Пушкин. Потенциал и природа металлических сплавов. СПб., 1906, стр. 152.
4. Е. Рауб и А. Engel. Z. Elektrochem., 1943, 49, 89.
5. Дж. Бокрис и Дж. Герингшоу. Успехи химии, 1951, 20, в. 2, 246.