

Włodzimierz HUBICKI — Mieczysław LECHOWSKI

Studia nad zakresem niemieszalności układu Ag - Cu - Pb.

On the unmiscibility in system Ag - Cu - Pb.

Jeżeli mamy trzy metale A, B, C z których:

- 1) A i B w stanie ciekłym nie mieszają się ze sobą, tworząc dwie odrębne warstwy — fazy
- 2) a A i C oraz B i C mieszają się ze sobą w stanie ciekłym w każdym stosunku,

to dodatek metalu C do stopu metali A i B zmniejszy ich wzajemną niemieszalność w stanie ciekłym. Często jeden ze składników układu A — B bardziej w sobie rozpuszcza trzeci składnik C lub przez niego jest bardziej rozpuszczany. Dodając stopniowo od 0% do 100% składnika C do układu A — B, dochodzimy do stopu, w którym obie fazy ciekłe posiadają identyczny skład, a więc stop staje się jednofazowym. Zakres, w którym stop metali A — B — C w stanie ciekłym jest dwufazowym, nazywamy zakresem niemieszalności w stanie ciekłym.

Granice zakresu niemieszalności układu trójskładnikowego można wyznaczyć za pomocą:

- a) punktów konjunktji
- b) szlifów odpowiednich stopów.

Przez punkty konjunktji rozumiemy dwa punkty, reprezentujące na wykresie trójskładnikowym skład procentowy trzech składników w obu warstwach danego stopu dwufazowego w stanie ciekłym.

Punkty konjunktji leżą na granicy zakresu niemieszalności i jeżeli wyznaczmy je, tym samym wyznaczmy granice niemieszalności. Prosta, łącząca na takim wykresie dwa punkty skonjungowane, reprezentuje wszystkie możliwe stosunki ilościowe trzech składników A, B i C, dających układy dwufazowe.

Skład procentowy obu warstw układu wyznaczamy na drodze analizy chemicznej.

Znajomość granic zakresu niemieszalności układów trzechskładnikowych posiada często duże znaczenie w technologii chemicznej i metalurgii; dość jest wspomnieć metodę Parkesa otrzymania srebra z ołowiu srebronośnego lub z układów niemetalicznych mieszanki benzenowo - benzenowo - spirytusowej, używanej do napędu motorów spalinowych.

Przy metodzie Parkesa srebro otrzymuje się w ten sposób z uboższego w srebro ołowiu, że dodaje się do ogrzanego powyżej punktu topnienia stopu Ag - Pb oznaczoną ilość cynku. Cynk i ołów rozpuszczają się w sobie wzajemnie w ilościach bardzo małych. Zakres ich niemieszalności leży od 0,5% Pb do 95,5% Pb.

Stop taki cynku i ołowiu w stanie ciekłym rozdziela się wyraźnie na dwie warstwy, dolną przeważnie składającą się z ołowiu i górną przeważnie składającą się z cynku 99,5%. Przez dodatek cynku do stopu srebra z ołowiem, stop ten rozdzieli się na dwie warstwy, dolną bogatą w ołów i górną bogatą w cynk. Srebro, znajdujące się w ołowiu, rozdzieli się między te dwie warstwy, a szczególnie więcej będzie się go znajdować w warstwie górnej cynku, z której przez destylację można odpędzić cynk, przy czym pozostaje srebro w stanie czystym. Stosunek podziału srebra między obie warstwy, tak ołowiu jak i cynku, przedstawia poniższa tabela Nr 1.

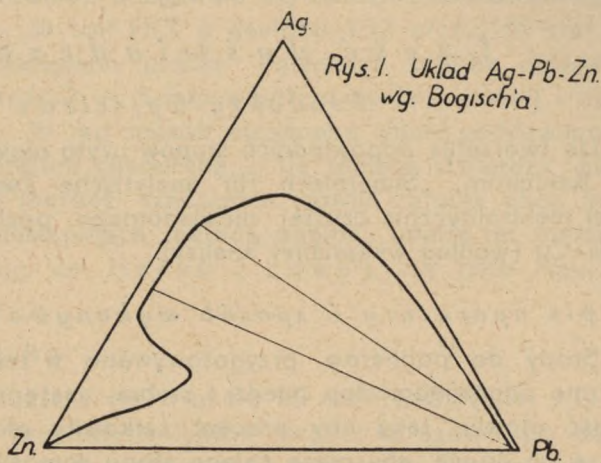
T A B E L A Nr 1¹⁾

Stop dolny ilość w procentach			Stop górny ilość w procentach		
Ag.	Zn.	Pb.	Ag.	Zn.	Pb.
1,25	2,06	96,69	38,91	37,97	3,12
1,71	1,88	96,42	45,01	51,62	3,37
5,55	1,29	93,16	54,93	40,36	4,21

By odpowiednio przeprowadzić proces otrzymania srebra z srebronośnych rud ołowiowych, w pierwszym rzędzie musimy dobrze znać zakres niemieszalności układu Ag-Zn-Pb (Rys. 1).

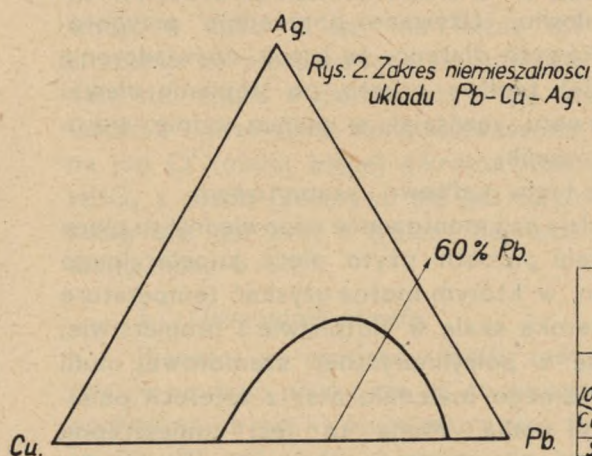
Układu Cu - Ag - Pb nie można co prawda rozpatrywać z punktu widzenia zastosowalności tego układu do otrzymania srebra z ołowiu srebronośnego, ale stopy, wchodzące w zakres tego układu, mogą odegrać pewną rolę jako brzozy łożyskowe.

Układ Cu-Ag-Pb został zbadany za pomocą analizy termicznej przez Friedricha i Leroux²⁾ jest to układ charakteryzujący się eutektykiem potrójnym, zakresami kryształów mieszaných granicznych oraz dużym zakresem niemieszalności ołowiu i miedzi w roztworze srebra. Należy podkreślić fakt, że wymienieni autorzy nie opracowali granic niemieszalności tego układu; granic tych nie opracowali dokładnie również żadni inni autorzy.



E. Jänecke w swoim dziele „Handbuch aller Legierungen“³⁾ na rysunku obrazującym skład Ag - Cu - Pb (Rys. 2), podaje granice niemieszalności tegoż układu, zaznaczając zarazem, że dane, odnoszące się do tego układu, pochodzą od Friedricha i Leroux^a.

Jednakże przy krytycznym



rozpatrywaniu dwóch wykresów, podanych w dziele Jänecke'go, nasuwa się przypuszczenie, że granice te narysowane zostały dowolnie.

Dowodem słuszności tego przypuszczenia jest fakt, że Jänecke, omawiając w swym dziele⁴⁾ układ Cu - Pb (por. wykr. obok), zaznacza wyraźnie, że stop Cu - Pb w stanie ciekłym jest dwufazowym w granicach 36% — 92,5%, gdy natomiast z rysunku, obrazującego układ Ag - Cu - Pb w tymże samym dziele,

		Atomowy % Pb						
		10	20	30	40	50	60 70 80 90	
			1200°					
			2 Stopy					
1083°			1000°					
Cu			954°					
Stop - Cu		36					92,5	
			800°					
			Stop - Cu					
			600°					
			400°					
Cu			326°				Pb	
							327°	
			Ciężar %					

wynika, że zakres niemieszalności Cu i Pb leży między około 36⁰/₀ a około 86,5⁰/₀⁵⁾.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a .

Produkty wyjściowe.

Do tworzenia odpowiednich stopów użyto ołowiu „reinst in Stangen“ firmy Kahlbaum, „Silberblech für analytische Zwecke“ Kahlbaum oraz miedzi elektrolitycznie czystej niewiadomego pochodzenia, o zawartości 99,9⁰/₀ Cu (według wykonanej analizy).

Opis aparatury i sposób wykonywania pomiarów:

Stopy do pomiarów przygotowywano w ten sposób, że najprzód tworzone odpowiednie stop miedzi i srebra, następnie dodawano obliczoną ilość ołowiu, taką aby procent całkowity ołowiu w stopie wynosił 60⁰/₀, a po drugie, aby masa całego stopu wynosiła około 170 g. Stopy te o składzie 60⁰/₀ Pb mają temperaturę pierwszej krystalizacji niższe niż 954⁰, ponieważ tę temperaturę pierwszej krystalizacji posiada stop o składzie 40⁰/₀ miedzi i 60⁰/₀ ołowiu. Używano poprzednio przygotowanych stopów srebrno - miedziowych dlatego, że liczne doświadczenia wykazały, iż miedź jako najtrudniej topliwa często po stopieniu ołowiu i srebra nie przechodziła do roztworu. zawisając w gęstym stopie, wskutek czego otrzymywano fałszywe wyniki.

Topienie przeprowadzano w tyglu grafitowo - szamotowym.

Warunki wojenne nie pozwalały na zmontowanie odpowiedniego pieca elektrycznego, dlatego też po wielu próbach użyto pieca kupelacyjnego do sporządzania stopów. Piec ten, w którym można uzyskać temperaturę do 1000⁰, jest stosowany na szeroką skalę w złotnictwie i probierstwie.

Piec kupelacyjny składa się z półcyldrycznej szamotowej mufl i wkładanych drzwiczek z tegoż samego materiału oraz z czterech palników Mékera umieszczonych pod muflą. Mufla ta jest umieszczona w konstrukcji graniastej, również szamotowej, zakończonej u góry połączeniem z kominem, tak, że gazy płomieni palników opływają wewnątrz umieszczoną muflę. Otwory mufl i uszczelniano papką azbestową w celu zapobieżenia utlenianiu się ołowiu, co by spowodowało błędne wyniki. Duża masa pieca oraz jego podwójna warstwa izolacyjna powodowały powolne ostygnięcie stopu, w związku z tym gwarantowały równowagę między obiema fazami ciekłymi stopu przy jego pierwszej krystalizacji.

A n a l i z a s t o p ó w .

Stop otrzymany przecinano na pół, prostopadle do jego wolnej powierzchni w stanie ciekłym i szlifowano; ze stopów, na których szlifach, nieuzbrojonym okiem widać było wyraźnie dwie warstwy, od razu

z każdej warstwy pobierano próbki do analizy. Stopy natomiast, na których trudno dawała się zauważyć dwuwarstwowość, w celu uwidocznienia rozwarstwienia po szlifowaniu poddawało się trawieniu roztworem chlorku żelazowego (4 g FeCl_3 , 30 cm^3 HCl o gęstości 1,12 oraz 1250 cm^3 H_2O) i dopiero następnie pobierano próbki. Pobieranie próbek polegało na nawiercaniu na głębokość 2 — 3 mm wiertłem osobno dolnej i osobno górnej warstwy stopu. W ten sposób otrzymane wiórki poddawano analizie chemicznej. Literatura chemiczna, o ile zdołano stwierdzić, nie podaje żadnej specjalnej metody oznaczania ołowiu i srebra obok miedzi. Opracowano dlatego następującą metodę ogólną, opartą na metodach: oznaczania Cu według de Haëna i Lowa⁶⁾, Ag jako $\text{AgCl}^7)$, Pb jako $\text{PbSO}_4^8)$:

a. Oznaczenie srebra.

0,5 g stopu rozpuszcza się w około 10 cm^3 HNO_3 ($d = 1,2$) i gotuje się aż do zaniku brunatnych dymów dwutlenku azotu; po oziębieniu zadaje się 100 cm^3 wody i zobojętnia częściowo ługiem sodowym do słabo kwaśnego odczynu. Następnie zadaje się w temperaturze około 90° kwasem solnym (kwas o $d = 1,19$ rozcieńczony równą objętością wody) w ilości 2 cm^3 na każde 0,1 g Ag, przez co strąca się AgCl ; strącanie to przeprowadza się możliwie bez dostępu światła; osadowi daje się osiąść w ciemności, a po osadzeniu sączy się przez tygiel Gooch'a i przemywa wodą zakwaszoną (1% HNO_3), aż do zaniku reakcji na jon Cl^- (mniej więcej 4-krotne przemycie wystarczy). W celu usunięcia HNO_3 z osadu przemywa się go małymi ilościami zimnej wody, poczem suszy się go wraz z tygłem najpierw w 100° a później ogrzewając do stałej masy w 130°.

b. Oznaczenie ołowiu.

Przesącz po osadzeniu AgCl zadaje się 10 cm^3 50% H_2SO_4 , odparowuje na łaźni piaskowej aż do pojawienia się gęstych białych dymów, pochodzących od kwasu siarkowego; po ostygnięciu pozostałość zadaje się 20—30 cm^3 wody, ogrzewa się na łaźni piaskowej przez 15 minut i pozostawia wydzielony osad przez dwie godziny w spokoju. Osad przemywa się wodą zakwaszoną kwasem siarkowym, następnie wodą z alkoholem (3:1) i sączy przez twardy sączek. Sączek wraz z osadem suszy się, suchy osad przeprowadza się ostrożnie do tygla i łączy się z resztą pozostałości po spopieleniu sączka, praży się w temperaturze 600—700° i odważa się jako PbSO_4 .

c. Oznaczenie miedzi.

Przesącz po strąceniu PbSO_4 zadaje się stężonym NH_3 w małym nadmiarze, który się odpędza przez gotowanie. Następnie dodaje się 4—5 cm^3 stęż. kwasu octowego. Po oziębieniu i uzupełnieniu do 100

cm^3 dodaje się 3 g KJ, poruszając kolbą (stożkową) tak, aby się jodek potasu zupełnie rozpuścił, i natychmiast miareczkuje wydzielony jod za pomocą tiosiarczynu, dodając pod koniec 3 cm^3 skrobi.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ J}_2 = 6,357 \text{ mg Cu.}$$

Przy ostatnich analizach zmodyfikowano powyższą metodę tak, że oznaczono każdy składnik z osobna.

Celem oznaczenia srebra brano pierwszą próbkę 0,5 g wiórek stopu i po rozpuszczeniu w HNO_3 oznaczono wprost Ag metodą Volharda⁹⁾ przy czym obecność kationów Pb i Cu nie przeszkadzała w miareczkowaniu (w badanych stopach nie było przypadku, w którym metoda zawodzi, t. j. aby stop zawierał 70% Cu lub powyżej).

Dla oznaczenia miedzi brano drugą próbkę (1 g wiórek stopu) i postępowano z nią wg wyżej wymienionej metody ogólnej, z tą jednak różnicą, że osady AgCl i PbSO_4 odrzucano, zaś brano ostateczny przesącz do oznaczenia Cu metodą Lowa.

Procent ostatniego składnika stopu, t. zn. Pb, otrzymywano z różnicy, przez odjęcie od 100% sumy otrzymanych procentowych zawartości Ag i Cu,

By sprawdzić słuszność metody ogólnej sporządzono wzorcowe roztwory AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, przy czym

a) roztwór AgNO_3 zawierał 4,725 g AgNO_3 (pro analisi Mercka) w 0,5 l roztworu, t. zn.

$$\frac{4,725}{500} : \frac{169,89}{107,88} = 0,006 \text{ g Ag}/1\text{cm}^3$$

b) roztwór $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ zawierał 11,400 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (pro analisi Mercka) zawarte w 1000 cm^3 roztworu, t. zn., że 1 cm^3 roztworu zawierał

$$\frac{11,400}{1000} : \frac{241,63}{63,57} = 0,003 \text{ g Cu}$$

c) roztwór $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zawierał 35,960 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w 1000 cm^3 roztworu t. zn. w 1 cm^3 znajduje się

$$\frac{35,960}{1000} : \frac{331,24}{207,22} = 0,0225 \text{ g Pb}$$

Analiza chemiczna powyższych trzech roztworów dała wyniki zgodne z obliczonymi stężeniami, a to:

1) Oznaczono zawartość Ag w roztworze wzorcowym azotanu srebra metodą Volharda, zużywając przytem na 0,12 g srebra (100%-we; preparat angielski wzorcowy), 23,5 i 23,55 cm^3 (średnio 23,525 cm^3) n/20 rodanku amonowego. Natomiast na 20 cm^3 roztworu wzorcowego azotanu srebra zużyto 23,6 i 23,55 cm^3 n/20 rodanku amonowego, to jest średnio 23,57 cm^3 n/20 rodanku amonowego; zatem zawartość srebra w 1 cm^3 roztworu wzorcowego wynosi:

$$(0,12 \times 23,57) : (23,52 \times 20) = 0,00601 \text{ g Ag}/\text{cm}^3$$

2) W dwóch próbkach po 30 cm³ roztworu wzorcowego azotanu miedziowego oznaczono Cu metodą Lova; zużyto przy tym 14,45 i 14,55 cm³ (średnio 14,50 cm³) tiosiarczanu n/10 o mianie 0,9977. Następnie celem porównania stężenia tego roztworu wzorcowego z preparatem standardowym metalicznej miedzi wzięto dwie próbki po 0,1 g miedzi „pro analizi” i po rozpuszczeniu w kwasie azotowym miareczkowano miedź, zużywając po 15,8 cm³ n/10 tiosiarczanu (tzw faktor, wynoszący tu 0,9977, nie odgrywa przy tej metodzie żadnej roli). Stąd w 1 cm³ roztworu wzorcowego b) znajduje się:

$$(14,5 \times 0,1 : (15,8 \times 30)) = 0,003059 \text{ g Cu/cm}^3$$

3) Trzy próbki po 20 cm³ roztworu wzorcowego azotanu ołowiu oznaczonego jako PbSO₄ dały wyniki:

1 próbka — 0,6560, 2 próbka — 0,6556, 3 próbka — 0,6577 czyli średnio uzyskano 0,6564 g PbSO₄/ 20 cm³, stąd w 1 cm³ roztworu wzorcowego c) znajduje się 0,02243 g Pb/cm³.

Ze względu, że w analizach badanych stopów występowały jony trzech metali: Ag, Cu i Pb obok siebie, co mogło spowodować zjawiska okluzji, adsorpcji lub zmian iloczynu rozpuszczalności, utworzono mieszaninę wzorcową, składającą się z:

$$\begin{aligned} 200 \text{ cm}^3 \text{ roztw. wzorc. a)} &+ 200 \text{ cm}^3 \text{ wody} = \\ &= \text{zawartość } 0,003 \text{ g Ag/cm}^3 \\ 400 \text{ cm}^3 \text{ roztw. wzorc. c)} &= \text{„ } 0,003 \text{ g Cu/cm}^3 \\ 400 \text{ cm}^3 \text{ roztw. wzorc. c)} &= \text{„ } 0,0225 \text{ g Pb/cm}^3 \end{aligned}$$

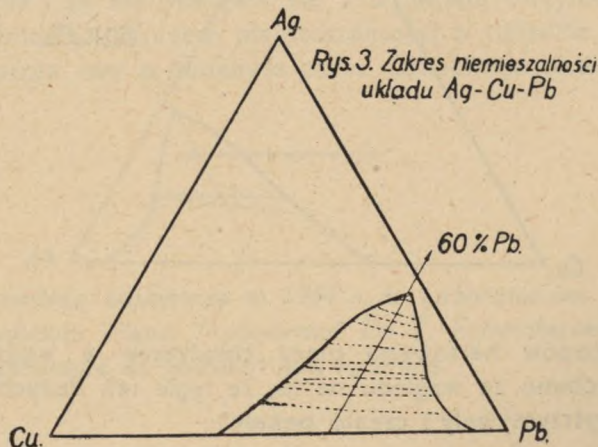
która po zmieszaniu powinna zawierać w 1 cm³ roztworu:

$$0,001 \text{ g Ag} , 0,001 \text{ g Cu} \text{ i } 0,0075 \text{ g Pb}$$

gdy natomiast analiza tej mieszaniny wzorców dała wyniki:

$$0,00102 \text{ g Ag} , 0,00102 \text{ g Cu} \text{ i } 0,007433 \text{ g Pb/cm}^3 \text{ roztw.}$$

Różnica z ilością teoretyczną występują dopiero na 5-tym miejscu.

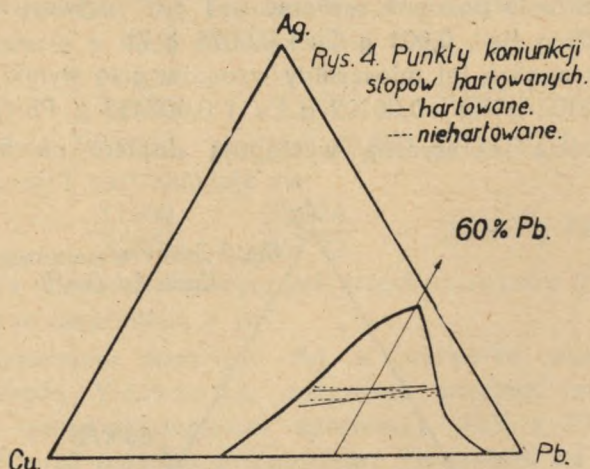


Analizy górnych i dolnych warstw stopów o stałej, jak to wyżej wspomniano, sumarycznej zawartości ołowiu 60% a o zmiennych zawartościach srebra i miedzi, dały następujące wyniki:

TABELA STOPÓW

Nr stopu	% Ag	% Cu	% Cu góra	% Cu dół	% Ag góra	% Ag dół	% Pb góra	% Pb dół
37	6	34	48,75	13,75	7,9	4,95	43,35	81,30
28	10	30	45,94	10,63	12,8	9,60	41,25	79,77
27	12	28	41,87	8,59	12,9	10,90	45,23	80,51
26	14	26	37,65	11,17	13,8	13,50	48,55	75,33
25	16	24	35,50	10,31	16,7	14,60	47,80	75,09
24	18	22	33,44	9,63	18,0	17,40	48,56	72,97
22	22	18	32,65	8,30	22,60	21,00	44,75	70,30
19 b	26	14	20,03	7,66	28,80	24,30	51,17	68,07
30 b	28	12	15,47	6,66	29,30	26,20	55,23	67,14
31 b	30	10	12,34	6,70	31,70	28,90	55,96	64,40
37	34	6	6,87	4,59	33,70	33,10	59,43	62,31

Zanalizowano około 45 stopów, jednakże gdy badanie mikroskopowe próbki wykazało niecałkowite rozpuszczenie się miedzi, wynik analizy nie mógł być brany w rachubę.



Parę stopów hartowano przez chłodzenie w wodzie; badań tych jednak zaniechano ze względu na to, że tygle tak dużych zmian temperatury nie wytrzymały i często pękały.

Kilka analiz stopów hartowanych jest zestawionych w poniższej tabelce.

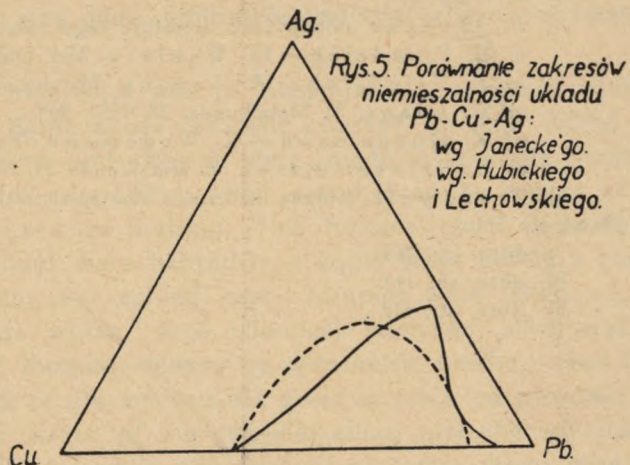
TABELA STOPÓW HARTOWANYCH

Nr stopu	% Ag	% Cu	Cu góra	Cu dół	Ag góra	Ag dół	Pb góra	Pb dół
16	14	26	41,66	9,83	12,0	15,3	46,34	74,87
13	16	24	35,60	12,17	16,2	16,7	48,20	71,13
10	18	22	29,40	10,85	19,4	20,7	51,20	68,45

Wyniki powyższych dwóch tabelek stopów niehartowanych i hartowanych są zestawione na wykresach (Rys. 3) i (Rys. 4).

Z rysunku 4 widać wyraźnie, że stopy hartowane zawierały mniej srebra w warstwie górnej niż odpowiednie stopy niehartowane, natomiast w warstwie dolnej stopy niehartowane były bogatsze w srebro; wynika z tego wniosek, że rozpuszczalność srebra w temperaturach wyższych, od temperatury pierwszej krystalizacji, jest większa w ołowiu niż w miedzi.

Na podstawie pomiarów dochodzimy do wniosku, że zakres niemieszalności układu Ag - Cu - Pb w dziele Jäneckiego (Rys. 2) został narysowany dowolnie i że nie pokrywa się z wynikami otrzymanymi w tej pracy. Różnice między zakresem niemieszalności w układzie Pb - Cu - Ag wyznaczonym przez nas a podanym przez Jäneckiego obrazuje Rys. 5.



Praca ta została wykonana w 1944 r. w Laboratorium Urzędu Probierczego w Krakowie Panu Profesorowi Dr T. Estreicherowi składamy serdeczne podziękowanie za patronat nad tą pracą.

PIŚMIENNICTWO.

- 1) Kamiński. Chemia fizyczna, 1931.
 - 2) Metalurgie, 4, 1907, 393.
 - 3) E. Jänecke. Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen, 1940, str. 283.
 - 4) L. c. str. 77.
 - 5) E. Jänecke podaje jako literaturę tego układu na str. 80 prace:
 - a) K. Friedrich — M. Wahlert. Met. und Erz, 10, 1913, 578.
 - b) K. Friedrich — A. Leroux. Metalurgie 4, 1907, 300.
 - c) W. Claus. Z. Metalkunde, 23, 1934, 264.
 - d) K. Bornemann — K. Wagemann. Ferrum, 11, 1931/14, 201.
 - e) S. Briesemeister. Z. Metalkunde 23, 1931, 226.
 - 6) Treadwell. Kürzes Lehrbuch der analytischen Chemie XI Auflage, 1941, I Band, str. 581.
 - 7) ditto, str. 269.
 - 8) ditto, str. 143.
 - 9) ditto, str. 612.
-

S U M M A R Y.

Jänecke in his book concerning metal alloys, basing himself on the papers of various authors gives the diagram of system Ag-Cu-Pb. Under a closer investigation it turned out that the range of unmiscibility on this diagram was given arbitrarily and that it had not been so far investigated at all.

The purpose of this work was to investigate the range of unmiscibility in this system. Same alloys constant content of lead (60%) and varying content of silver and copper were made in graphite chamotte crucibles. A furnace for cupellation which was heated by means of Mecker gaz-burners was used for melting. This furnace gives temperature about 1000°C. The alloys were heated in a liquid state during a couple of hours. After an alloy was cooled, same samples were taken from its upper and lower strata, which were chemical analysed, silver was determined by Volhardt method, copper by iodometric method, lead from difference. The results of the analysis are given in table on page 40. The analysis of the upper strata of the consider alloys give the left side of the range of unmiscibility, while the analysis of lower strata give the right side of this range. A number of the analysis of alloys which were hardened through rapid cooling by water were also made. The results of analysis of hardened alloys are given in a table on page 41. The analysis of these alloys shows that the solubility of silver in temperature higher then the temperature of melting of alloy is greater in lead then in copper. The difference in range of unmiscibility as given by Jänecke and as investigated by us is shown in diagram (rys. 5) on page 41.

