

20 0 сплавахъ платины съ оловомъ.

Н. И. Подкопаевъ.

(Доложено 9 января 1908 г.)

Сплавы металловъ платиноваго ряда только за послѣднее время стали предметомъ систематическаго изученія.

До настоящаго же времени имѣются только отдѣльныя изслѣдованія различныхъ соединений этихъ металловъ.

Между тѣмъ металлы этой группы въ теоретическомъ отношеніи представляются весьма интересными по большому разнообразію образуемыхъ ими соединений, на которыя указываютъ различные авторы.

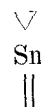
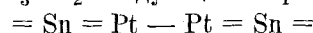
Такъ Дебрэ,¹⁾ изслѣдуя сплавы олова съ металлами платиноваго ряда примѣнялъ слѣдующій методъ. Въ фарфоровомъ тиглѣ сплавлялся мелкій порошокъ платины съ большимъ избыткомъ олова, доходящимъ отъ 20 до 50 частей на одну часть платины. Полученный такимъ образомъ сплавъ обрабатывался разведенной соляной кислотой, которая растворяла избытокъ олова, и въ результатѣ оставались блестящіе пластинчатые кристаллы, имѣющіе постоянный составъ, отвѣчающій формулѣ: Sn_4Pt .

Если обрабатывать разведенной соляной кислотой сплавъ съ 10% вѣсовыми платины, то на поверхности королька обнаруживаются большіе пластинчатые кристаллы, отдѣлить которые отъ остальной массы не представляется возможнымъ, такъ какъ разведенная кислота скоро прекращаетъ свое дѣйствіе, а болѣе концентрированная разлагаетъ кристаллы съ выдѣленіемъ листочковъ переменнаго состава.

С. Клеръ-Девиль²⁾ сплавлялъ платину съ 6 частями олова, давалъ сплаву медленно охладиться и обрабатывалъ его соляной кислотой. При этомъ оставались нерастворенными друзы хорошо образованныхъ кубическихъ или ромбоэдрическихъ кри-

сталловъ съ угломъ въ 90° , составъ которыхъ выражается формулою: Sn_3Pt_2 .

Такое же соединеніе было получено Шютценбергеромъ³⁾, который сплавлялъ платину съ четырьмя частями олова при температурѣ 400° , и полученный такимъ образомъ королькъ обрабатывалъ концентрированной соляной кислотой въ атмосферѣ водорода или углекислага газа. Такимъ образомъ было выдѣлено кристаллическое вещество, которое Шютценбергеръ считаетъ сложнымъ шести-атомнымъ радикаломъ Sn_3Pt_2 слѣдующаго строенія:



способнымъ давать цѣлый рядъ соединений, напр. $(\text{Sn}_3\text{Pt}_2)\text{O}_3$, $(\text{Sn}_3\text{Pt}_2)\text{O}_2(\text{OH})_2$

Леви и Буржуа⁴⁾ сплавляли въ платиновомъ тиглѣ при красномъ каленіи измельченную окись олова съ четырьмя частями соды. При этомъ на поверхности сплава наблюдались гексагональныя скопленія блестящихъ пластинокъ. Послѣднія выдѣлялись при обработываніи сплава разведенной соляной кислотой. Пластины очень хрупки, напоминаютъ по своему виду сусальное золото и плохо поддаются дѣйствію концентрированной соляной кислоты. Произведенный анализъ обнаружилъ слѣдующій составъ:

57,94% Sn
22,48% Pt
19,58% O

Возстановля это вещество водородомъ Леви и Буржуа получили платино-оловянный сплавъ состава Sn_3Pt_4 въ видѣ блестящихъ чешуекъ.

Въ виду всего вышеизложеннаго мною и было

1) Compt. rend. 104, 1470 и 1557 (1887): Jahresbericht 1887. I, 612.

2) Ann. chim. phys (3) 56 (1859) 385, Jahresbericht 1859, 240.

3) Compt. rend. 98 (1884), 985.

4) Compt. rend. 94, 1365 (1882).

начато систематическое изслѣдованіе платина-оловянныхъ сплавовъ по методу плавкости на ряду съ изученіемъ ихъ микро-структуры.

Въ то время какъ заканчивалась настоящая работа, появилась статья Дэринкеля ¹⁾, который, изслѣдуя платино-оловянные сплавы, пользовался тѣми же методами.

На основаніи полученной имъ діаграммы плавкости онъ указываетъ рядъ соединений: Sn_8Pt_3 , Sn_3Pt_2 , SnPt и SnPt_3 . Эти соединения, кромѣ перваго (Sn_8Pt_3), вполне аналогичны съ полученными мною, какъ это будетъ указано ниже.

Самое плавленіе производилось въ графитовыхъ тигляхъ подъ слоемъ древеснаго угля въ криптольной печи при токѣ 40 амперъ и 110 вольтъ.

При этихъ условіяхъ даже сплавы богатые платиной, плавилась въ теченіе 20—40 минутъ.

Во время приготовления сплавовъ было замѣчено, что реакція взаимодѣйствія названныхъ металловъ совершается весьма энергично, при чемъ выдѣляется такое большое количество тепла, что тигель нагрѣвается до-бѣла, металлы совершенно расплавляются и получается перегрѣвъ, превосходящій даже температуру плавленія соединения SnPt , т. е. 1340° .

Это явленіе особенно рѣзко наблюдается до содержанія платины 60 ат. % и по мѣрѣ увеличенія ея замѣтно ослабѣваетъ.

Послѣ полного расплавленія металловъ они тщательно перемѣшивались, и въ тигель погружался конецъ „спай“ термопары Де-Шателье (платина—платина съ 10% родія). Другой „холодный“ спай термопары находился постоянно въ парахъ кипящей воды.

Проволоки термоэлемента изолировались другъ отъ друга, помѣщая одну изъ нихъ въ кварцевый капилляръ, а для избѣжанія соприкосновенія съ расплавленными металлами проволоки вставлялись въ тонкую фарфоровую трубочку запаивную съ одного конца.

Самое же измѣреніе температуръ плавленія производилось по кривымъ охлажденія, полученнымъ съ помощью регистрирующаго пирометра профес. Н. С. Курнакова ²⁾.

Для большого однообразія и простоты изученія кривыхъ охлажденія различныхъ сплавовъ было бы несравненно удобнѣе всѣ кривыя охлажденія провести съ однимъ какимъ либо добавочнымъ сопротивленіемъ, введеннымъ въ цѣпь гальванометра, но

въ виду весьма большого температурнаго интервала отъ 232° (тем. пл. олова) до температуры плавленія платины (1780°) пришлось бы по шкалѣ гальванометра въ 20 с/м. брать всѣ отсчеты съ весьма большей цѣной дѣленія, т. е. въ такомъ случаѣ страдала бы точность наблюденія температуръ, что особенно сильно отразилось бы на низкихъ температурахъ. Желая же особенно подробно изучить температуры плавленія олова и сплавовъ богатыхъ оловомъ, приходилось мѣнять вводимыя въ цѣпь добавочныя сопротивления.

Такъ въ сплавахъ богатыхъ оловомъ (100—85% Sn) можно было довольствоваться сравнительно небольшимъ добавочнымъ сопротивленіемъ (въ 240 ом) и у самого олова совсѣмъ безъ добавочнаго сопротивленія, т. е. пользоваться полной чувствительностью гальванометра.

Въ сплавахъ же съ большимъ содержаніемъ платины (отъ 50—100% ат. Pt) вводимое сопротивление приходилось сильно увеличивать (до 7000 ом.).

Изъ приведенныхъ ниже цифръ видно какъ сильно мѣняется точность отчетовъ какъ по шкалѣ, такъ и по кривымъ охлажденія отъ величины введеннаго сопротивленія.

Безъ введенія добавочнаго сопротивленія 1 м_μ шкалы гальванометра для температуръ 100— 250° отвѣчаетъ $1,12^\circ$, при наибольшемъ добавочномъ сопротивленія (въ 7000 ом) введенномъ въ цѣпь, 1 м_μ шкалы отвѣчаетъ при 1500° —около $7,2^\circ$ Регистрирующій приборъ при каждомъ вновь введенномъ сопротивленіи приходилось вновь градуировать.

Для градуировки регистрирующаго пирометра изучались кривыя охлажденія чистыхъ металловъ, при чемъ каждый разъ на свѣточувствительной бумагѣ въ началѣ и концѣ каждого листа отмѣчалось нулевое положеніе гальванометра, (выключая его изъ цѣпи). Для градуировки плавилась въ количествѣ около 100 гр.

	Темпер. плавленія.
Олово	232°
Свинецъ	326°
Цинкъ	420°
Сурьма	631°
Алюминій	655°
Серебро	956°
Мѣдь	1069°
Никкель	1480°

На полученныхъ такимъ образомъ кривыхъ охлажденія мы имѣемъ линію нулевого положенія гальванометра и остановку, отвѣчающую температурѣ плавленія названныхъ металловъ.

Измѣривъ это разстояніе въ $\text{м}/\text{м}$, имѣемъ все

¹⁾ Zeitsch. f. anorg. Chem. 54 (1907) 379.

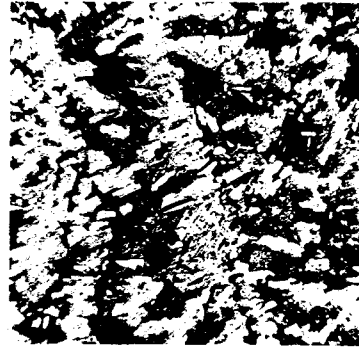
²⁾ Журн. Рус. Ф. Х. Об. 36 (1904) 841 и Zeitsch. f. anorg. Chemie 42 (1904) 184.

Сплавы Sn + Pt.

Табл. I.



1. 2,5%Pt. Увел. 90.



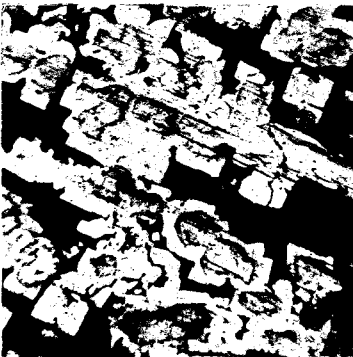
3. 10%Pt. Увел. 90.



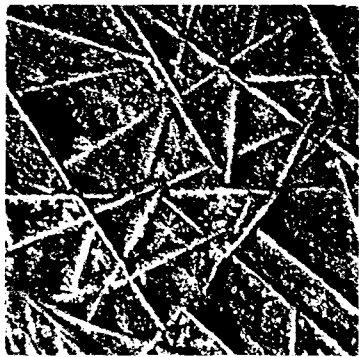
2. 5.0%Pt. Увел. 90.



4. 10%Pt. Увел. 240.



5. 15.00%Pt. Увел. 120.



6. 25.00%Pt, Pt. Увел. 30

Составъ въ атомных %

необходимое для вычерчивания кривой, координатами которой будутъ: абсциссы—превышеніе въ m_m оставки, отвѣчающей плавленію чистыхъ металловъ, надъ нулевымъ положеніемъ гальванометра и ординаты—температуры плавленія этихъ металловъ.

Полученная такимъ образомъ кривая можетъ служить для перехода отъ кривыхъ охлажденія сплавовъ къ дѣйствительнымъ температурамъ, отмѣченнымъ на нихъ.

На каждой фотографіи кривыхъ охлажденія сплавовъ также наносилось нулевое положеніе

гальванометра въ началѣ и концѣ процесса наблюденія.

Навѣска изслѣдуемыхъ металловъ постоянно бралась въ такомъ количествѣ, чтобы вѣсъ взятыхъ металловъ равнялся 100 gr.

Послѣ сплавленія королекъ очищались и вторично взвѣшивались. Величина получаемой потери колебалась 0,45 до 0,02 gr.

Результаты пиromетрическихъ наблюденій, полученные путемъ изученія кривыхъ охлажденія, помѣщены въ слѣдующей таблицѣ:

Температуры плавленія сплавовъ платины съ оловомъ.

	Вѣсовые %		Атомные %		Т Е М П Е Р А Т У Р А.							Примѣчаніе.
	Sn	Pt	Sn	Pt	Выдѣленіе первыхъ кристал.	Плавл. эвтект. смѣси А	Переход. точки В	Переход. точки С	Переход. точки D	Плавл. эвтект. смѣси G	Переход. точки H	
1	100	0,0	100	0,0	232	—	—	—	—	—	—	
2	95,97	4,03	97,5	2,50	370	224	—	—	—	—	—	
3	92,07	7,93	95,0	5,00	520	224	505	—	—	—	—	
4	84,61	15,39	90,0	10,00	570	224	505	—	—	—	—	
5	77,59	22,41	85,0	15,00	703	224	505	—	—	—	—	
6	70,96	29,04	80,0	20,00	776	224	505	746	—	—	—	1/4 платинидъ.
7	64,70	35,30	75,0	25,00	853	224	505	746	—	—	—	
8	55,0	45,0	66,67	33,33	1040	—	505	746	840	—	—	
9	47,82	52,18	60,0	40,0	1185	—	505	746	846	—	—	2/3 платинидъ.
10	42,75	57,25	55,0	45,0	1270	—	—	—	852	—	—	
11	37,92	62,08	50,0	50,0	1324	—	—	—	—	—	—	Мано-платинидъ.
12	33,32	66,67	45,0	55,0	1202	—	—	—	—	1052	—	
13	28,10	71,90	40,0	60,0	1108	—	—	—	—	1065	—	
14	23,40	76,60	33,33	66,67	1266	—	—	—	—	1065	—	
15	20,75	79,25	30,0	70,0	1380	—	—	—	—	1060	—	
16	16,92	83,08	25,0	75,0	1406	—	—	—	—	—	1406	три-платинидъ.
17	13,25	86,75	20,0	80,0	1428	—	—	—	—	—	—	
18	0,00	100,00	0,0	100,0	1780	—	—	—	—	—	—	

Тѣ же результаты представлены графически на диаграммѣ плавкости (рис. 1), при чемъ по оси абсциссъ отложены концентрации, а по оси ординатъ—температуры.

Кривая плавкости системы $Sn+Pt$.

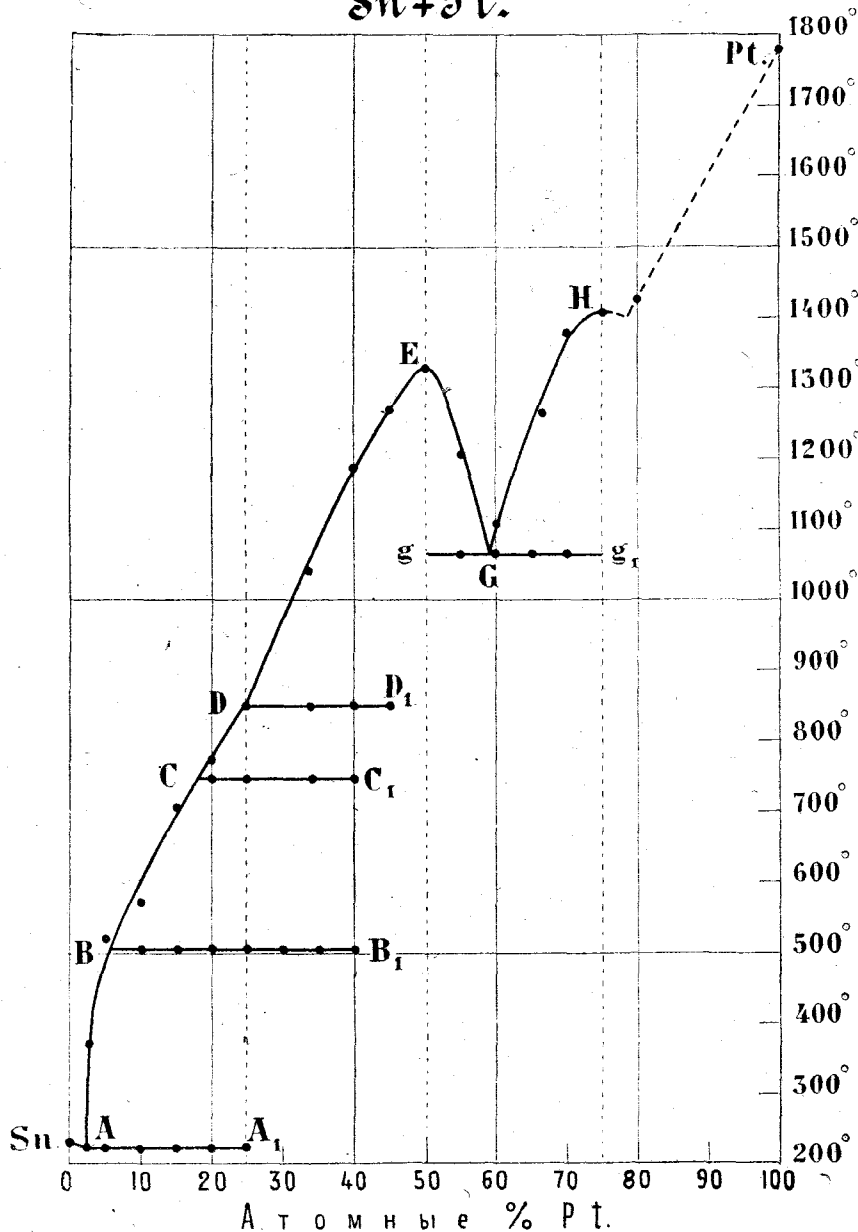


Рис. 1.

Какъ видно изъ чертежа (рис. 1) диаграмма плавкости отличается своею расчлененностью: она состоитъ изъ шести вѣтвей SnA , AB , BCD , DEG , GH и HPt , характеризующихъ выдѣленіе такого же числа различныхъ кристаллическихъ соединеній, от-

вѣчающихъ слѣдующимъ формуламъ Sn_4Pt , Sn_3Pt_2 , $SnPt$ и $SnPt_3$. Въ этихъ металлидахъ наиболѣе электроположительнымъ элементомъ является олово, поэтому, пользуясь номенклатурой, предложенной Н. С. Курнаковымъ и Н. И. Степановымъ въ ихъ

статья: „О сплавахъ магнія съ оловомъ и свинцомъ“¹⁾, названнымъ соединеніямъ слѣдуетъ придать названія платинидовъ:

$Sn_4Pt = \frac{1}{4}$ — платинидъ олова.

$Sn_3Pt_2 = \frac{2}{3}$ — платинидъ „

$SnPt$ = моноплатинидъ „

$SnPt_3$ = три—платинидъ „

Вѣтъ SnA весьма небольшого протяженія отвѣчаетъ выдѣленію чистаго олова.

Температура плавленія олова такъ мало понижается отъ прибавленія платины, что первое время

сказаннаго привождо кривыя охлажденія (рис. 2), на которыхъ показана остановка гальванометра для чистаго олова и для сплавовъ (№№ 2, 4 и 5) съ содержаніемъ 2,5; 10 и 15% ат. платины.

При измѣреніи кривыхъ охлажденія становится яснымъ, что температура плавленія олова понижается на 8° до эвтектической точки A , лежащей при температурѣ 224° и отвѣчающей содержанію около 2% платины.

При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія платины кривая плавкости быстро идетъ вверхъ, давая нѣсколько переходныхъ точекъ, достигаетъ дистектической точки E , точно отвѣчающей моноплати-

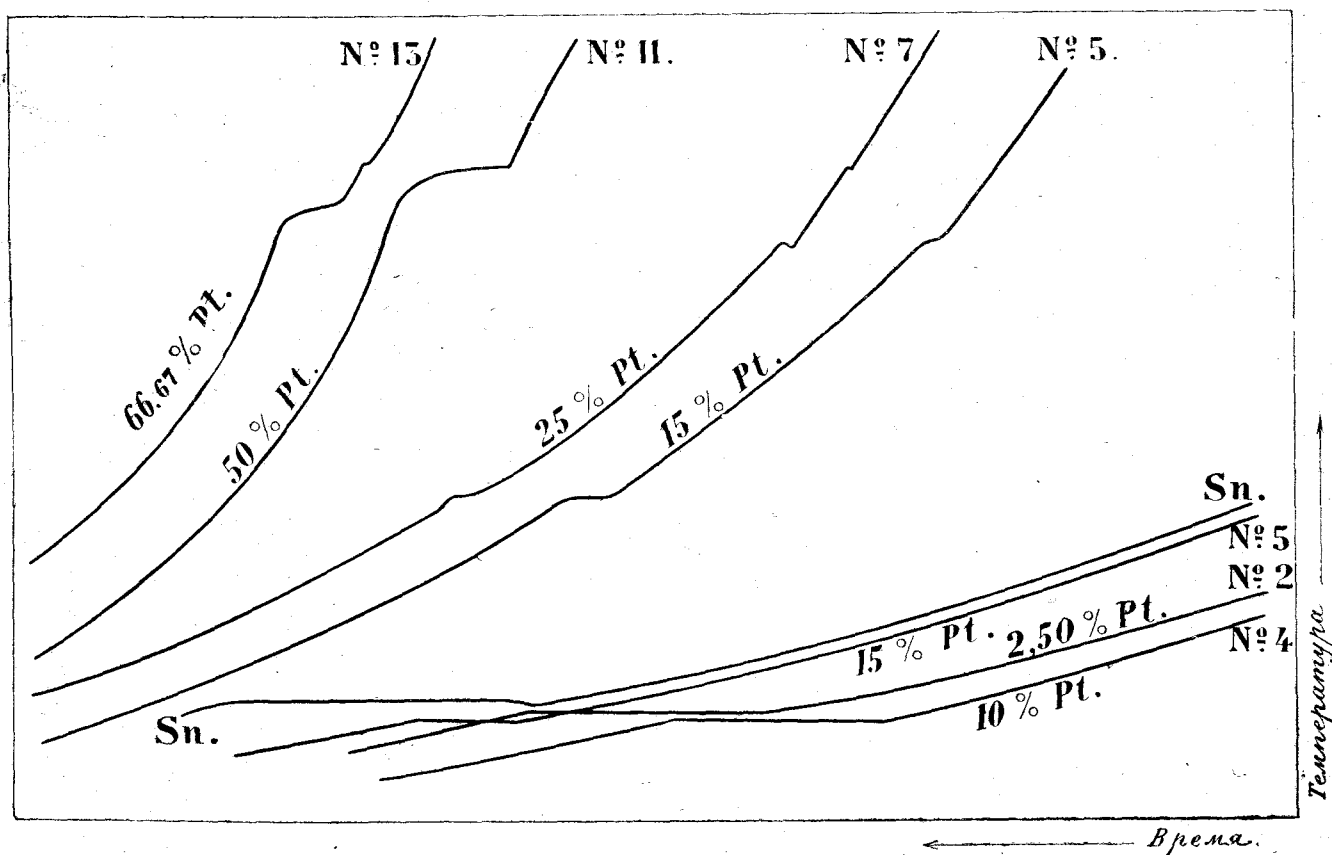


Рис. 2.

можно было заключить, что эвтектической точки со стороны олова вовсе нѣтъ и прямо начинается повышеніе температуры плавленія сплавовъ съ остановкой, отвѣчающей чистому олову. Но при увеличеніи чувствительности гальванометра можно было ясно замѣтить, что кривыя охлажденія сплавовъ богатыхъ оловомъ имѣютъ эвтектическую остановку, лежащую ниже плавленія олова. Для наглядности

1) Жур. Р. Х. О 37 (1905) 668.

ниду ($SnPt$). Затѣмъ круто падаетъ внизъ до эвтектической остановки C , лежащей при 1065° и отвѣчающей содержанію 59% ат. Pt , послѣ чего снова восходитъ до точки H и затѣмъ до плавленія платины.

Что касается вѣтви DEG , то она съ достаточной наглядностью указываетъ на выдѣленіе изъ жидкаго сплава моноплатида ($SnPt=50\%$ ат. Pt), плавящагося безъ разложенія въ дистектической точкѣ

Е при температурѣ 1324° и выдѣляющагося при остываніи въ видѣ гексогональныхъ кристалловъ, которые можно видѣть на фиг. 6, таб. I, представляющей изъ себя снимокъ прямо съ поверхности медленно охлажденнаго сплава планаромъ Цейсса, F-35. Что же касается шлифовъ съ 50% платины, то они подѣ микроскопомъ представляются вполне однородными, весьма трудно травящимися растворомъ брома въ соляной кислотѣ и болѣе или менѣе поддаются дѣйствию царской водки. Твердость моноплатинида $SnPt$ по шкалѣ Мооса отвѣчаетъ 5,5. Характеризующая дистектической сплавъ кривая охлажденія представлена на рис. 2 (№ 11).

Вообще всѣ сплавы отъ 33—80% ат. платины весьма плохо поддаются вытравленію, и только продолжительное дѣйствіе на нихъ царской водки даетъ возможность обнаружить ихъ структуру.

Вправо отъ точки Е для сплавовъ отъ 50% до 75% ат. платины сразу начинается появляться на кривыхъ охлажденія эвтектическая остановка (рис. 2, № 13); на соответственныхъ же протравленныхъ шлифахъ микроскопъ обнаруживаетъ тонкій рисунокъ эвтектики ζ . Потому можно полагать, что въ области концентрации 50—60% ат. Pt соединеніе $SnPt$ не образуетъ твердыхъ растворовъ съ избыткомъ платины.

Наибольшую сложность представляетъ изъ себя вѣтвь кривой плавкости отъ эвтектики А до точки Е, на кривыхъ охлажденія которой кромѣ остановокъ, отвѣчающихъ выдѣленію первыхъ кристалловъ соединеній $SnPt$, Sn_3Pt_2 и Sn_4Pt и эвтектической смѣси (А), наблюдаются еще нѣсколько остановокъ, отвѣчающихъ переходнымъ точкамъ В, С и D.

Эвтектическая остановка (А), свойственная сплавамъ съ 2—25% ат. Pt, ясно наблюдается на кривыхъ охлажденія (рис. 2, №№ 2, 4 и 5).

Начиная съ 10% до 40% Pt на кривыхъ охлажденія отмѣчаются остановки при температурѣ 505° (рис. 2, № 5), отвѣчающія на диаграммѣ плавкости (рис. 1) переходной точкѣ В. Шлифы же соответствующіе сплавамъ вѣтви ВА (т. I ф. 1 и 2) характеризуются выдѣленіемъ длинныхъ пластинчатыхъ кристалловъ, которые весьма ясно вытравляются бромной водой и по своему виду рѣзко отличаются отъ кристалловъ олова.

Что касается состава, выдѣляющагося при этомъ соединенія, то судя по продолжительности остановокъ, отмѣченныхъ на кривыхъ охлажденія, это соединеніе должно отвѣчать формулѣ $\frac{1}{4}$ —платинида Sn_4Pt , такъ какъ наибольшей длины остановка на линіи ВВ, замѣчается въ сплавѣ около 20% Pt, что видно и на прилагаемомъ рис. 2, №№ 5 и 7. Эти

кристаллы были извлечены разведенной соляной кислотой, подобно тому какъ это дѣлалъ Дербэ, который даетъ для нихъ также составъ Sn_4Pt . (ст. 223).

При 20—40% ат. Pt мы имѣемъ вторую переходную точку С (746°), (рис. 2, № 7) и отъ 25—45% Pt третью переходную точку D съ температурою 846° .

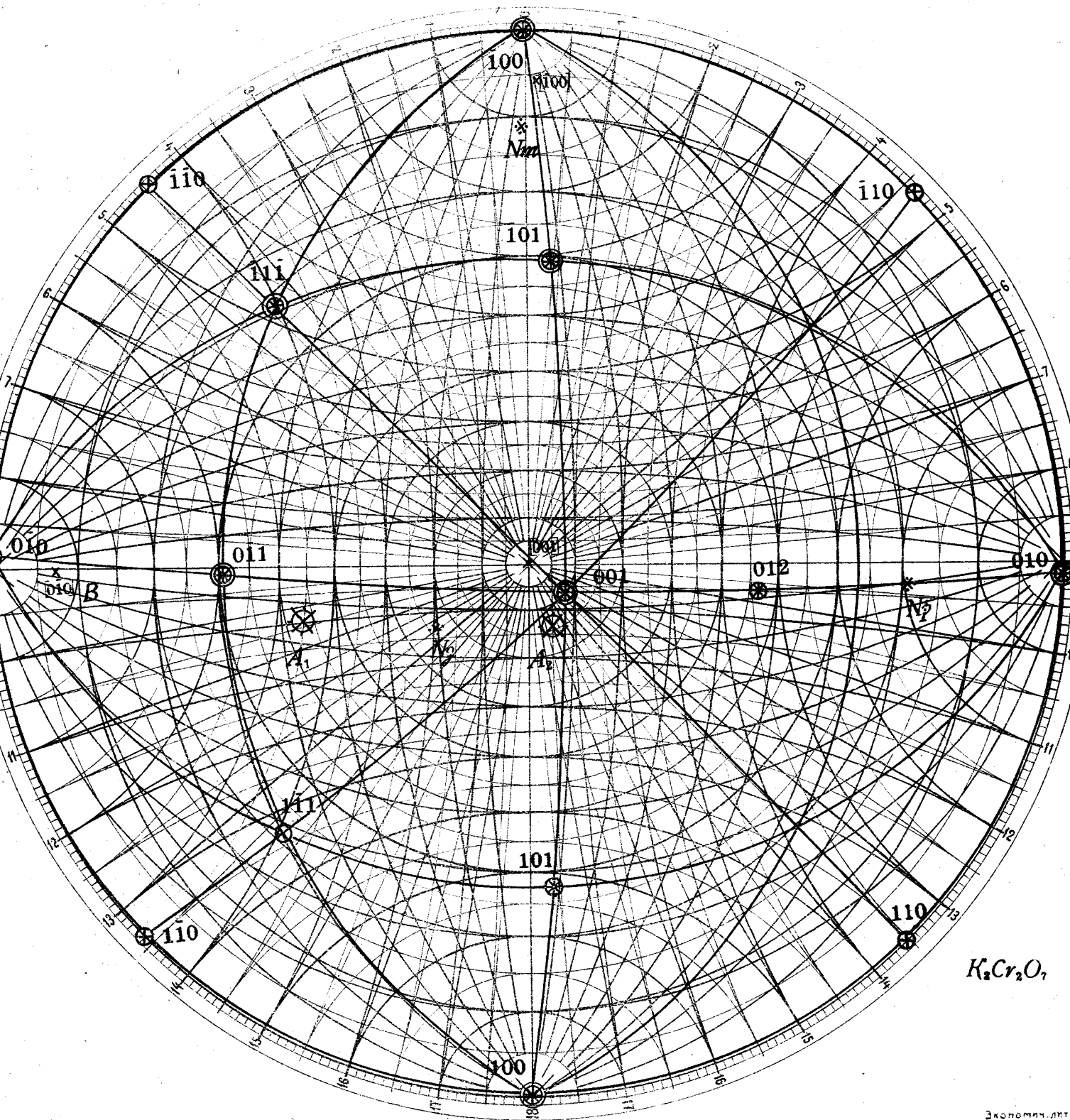
Шлифы сплавовъ съ содержаніемъ 10—45% ат. Pt (таб. I, фиг. 3, 4 и 5) ясно указываютъ, что первоначально выдѣлившіеся кристаллы моноплатинида $SnPt$ окружены оболочкою болѣе богатаго оловомъ вещества, отличающагося отъ окружающей темной эвтектической массы (А). Такъ какъ на кривыхъ охлажденія болѣе продолжительныя остановки, свойственныя переходной точкѣ D, отвѣчаютъ концентрации близкой къ 40% Pt и количество окружающей оболочки при этомъ содержаніи платины наибольшее, то можно придать этому новому соединенію составъ $\frac{2}{3}$ платинида Sn_3Pt_2 — Подобное соединеніе было получено С-Клеръ-Девилемъ и Шютценбергомъ (ст. 223).

Что же касается остановки въ точкѣ С, при 746° , то на шлифахъ она ничѣмъ себя не обнаруживаетъ, т. к. на всѣхъ шлифахъ 10—25% обнаруживаются только три структурныхъ элемента, присущіе Sn_3Pt_2 , Sn_4Pt и оловянной эвтектикѣ, то затруднительно сказать отвѣчаетъ ли она выдѣленію новаго типа соединенія или есть полиморфная модификація $\frac{2}{3}$ платинида Sn_3Pt_2 . Отсутствие новаго структурнаго элемента говорить болѣе за второе высказанное предположеніе.

Что касается послѣдней вѣтви GH отъ 60 до 75% ат. Pt, то по кривымъ охлажденія, на которыхъ отмѣчаются эвтектическія остановки до содержанія Pt 70% ат. и по однородности подѣ микроскопомъ сплава съ 75% ат. Pt, можно заключить, что она отвѣчаетъ новому соединенію: триплатинидъ олова $SnPt_3$, на которое указываетъ Дэринкель. Твердость триплатинида $SnPt_3$ нѣсколько больше пяти и меньше твердости моноплатинида, т. е. около 5,3.

Незначительное отклоненіе отъ 75% Pt въ сторону олова на шлифахъ ясно характеризуется появленіемъ тонкаго рисунка эвтектической смѣси G; слѣдовательно на этой вѣтви HG соединеніе $SnPt_3$ не даетъ твердыхъ растворовъ съ избыткомъ олова.

Сплавы богатые оловомъ до содержанія 5% ат. Pt настолько мягки, что даются подѣ зубиломъ съ обнаруженіемъ очень крупныхъ пластинчатыхъ кристалловъ $\frac{1}{4}$ —платинида, которые ясно видны и на поверхности медленно охлажденныхъ сплавовъ. Для приготовленія шлифовъ нельзя было пользоваться обычнымъ методомъ шлифованія, а прихо-



$K_2Cr_2O_7$

дилось расплавленный сплавъ выливать въ графитовый тигель съ отрѣзаннымъ дномъ, пришлифованный къ гладкой стеклянной пластинкѣ. Полученная такимъ образомъ гладкая поверхность послѣ травленія бромной водой могла служить для изученія микроструктуры (табл. 1, рис. 1 и 2).

По мѣрѣ увеличенія содержанія платины до 50% ат. Pt сплавы становились хрупкими, мелкокристаллическими съ сѣрою, матовою поверхностью излома. Сплавъ отвѣчающій составу Sn Pt является

очень хрупкимъ съ блестящей раковистой поверхностью излома.

Отъ 60—75% Pt хрупкость значительно понижается и сплавы по мѣрѣ увеличенія содержанія платины становятся весьма вязкими, хорошо шлифуются и съ трудомъ протравляются растворомъ брома въ соляной кислотѣ и царской водкой.

С.-Петербургъ. Химическая Лабораторія Горнаго Института Императрицы Екатерины II.