

И. Н. ПЛАКСИН и Н. А. СУВОРОВСКАЯ

**СИСТЕМА ПЛАТИНА—РТУТЬ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 4 III 1940)

Как известно, платина относится к числу тех металлов, которые непосредственно ртутью не смачиваются и с ней не реагируют.

Многие исследователи различными препаративными методами получали амальгамы платины, однако до последнего времени природа и состав амальгам оставались совершенно не изученными.

Впервые образование химического соединения при взаимодействии платины со ртутью было показано в работе И. Н. Плаксина и М. А. Кожуховой<sup>(1)</sup> путем рентгеновского исследования полученного сплава ртути с платиной. При этом на дебаграмме сплава платины с 25% ртути после весьма длительного отжига установлены новые линии, отличные от таковых на дебаграммах платины, ртути, а также и твердого раствора ртути в платине. Благодаря наличию большего числа линий и иного их положения было констатировано образование новой фазы, представляющей интерметаллическое соединение (по номенклатуре данной работы— фазы  $\beta$ ).

Авторы настоящей работы поставили перед собой задачу не только получить амальгамы платины, в состав которых компоненты входят в различных соотношениях, но также изучить как явления, происходящие при этом, так и свойства получаемых амальгам.

Изучение данной системы в виду отсутствия установленной диаграммы состояния имеет не только принципиальный интерес, но также и практическое значение, так как амальгамация платины применяется в промышленности в качестве металлургического процесса<sup>(2, 3)</sup>.

Амальгамы платины получались из чистой порошкообразной платины и из чистой ртути, которые помещались в сосуд с водой, подкисленной серной кислотой. Путем электролитического разложения последней получался водород, необходимый для активации поверхности платины.

Анод применялся платиновый, катод во избежание нежелательной амальгамации его в большинстве случаев— угольный.

В результате амальгамации, протекавшей в этих условиях чрезвычайно быстро, получалась более или менее однородная масса, цвет которой изменялся от черного до цвета металлической ртути. Консистенция также изменялась от твердой до жидкой.

В большинстве случаев полученные амальгамы не были совершенно однородны. Ввиду этого амальгамы подвергались отжигу. Для исключения возможности потери ртути и окисления амальгама предварительно помещалась в эвакуированный и запаянный сосуд Степанова-Бергмана. Отжиг

проводился при различных температурах в течение периодов времени от 6 до 200 час..

Отжиг при высокой температуре для гомогенизации амальгам платины не может быть рекомендован. Для получения совершенно гомогенных амальгам, повидимому, следует применять отжиг в течение длительного времени при невысоких температурах.

Состав полученных амальгам определялся точными навесками компонентов. Кроме того в ряде случаев производился химический анализ полученных амальгам.

В этом направлении было предпринято методическое исследование, в результате которого установлен метод анализа амальгам платины.

Изучение системы как термическим, так и другими методами физико-химического анализа сопряжено с большими трудностями, которые вытекают, главным образом, из свойств компонентов. В первую очередь это обуславливается высокой упругостью пара и низкой температурой плавления ртути.

Для термического анализа были использованы указанные выше запаянные сосуды. Заполнение их амальгамой производилось через боковую трубку, после чего прибор эвакуировался и запаивался. Термопара вводилась через среднюю трубку. В качестве термопар применялись или платина—платина родий или никель—нихром. Градуировка термопары производилась по температурам плавления Sn, Pb, Al, Zn.

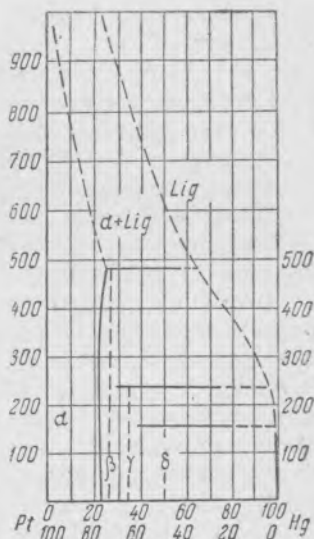
Запись кривых нагревания и охлаждения амальгам различного состава в температурном интервале 25—700° производилась при помощи пирометра акад. Н. С. Курнакова по дифференциальному методу. В качестве эталона применялась или металлическая платина или окись магния. Нагрев производился в тигельной электрической печи. В результате применения дифференциального метода термического анализа установлены температурные эффекты, представленные на диаграмме (фиг. 1).

Вследствие особых свойств платиновых амальгам исследование превращений построено на основании кривых нагревания. Обратные превращения в изучаемой системе вследствие пассивирования поверхности платины происходят, повидимому, весьма медленно и неполно.

Вследствие малой величины термических эффектов иногда наблюдаются колебания температуры превращения, которые приводят к регистрации термического эффекта, значительно отличающегося от истинной температуры превращения. В этом же направлении влияет и трудность получения вполне гомогенизированных сплавов. С этим моментом столкнулся ряд исследователей в работах с амальгами золота<sup>(4)</sup>.

Результаты термического анализа дали возможность констатировать наличие трех превращений, происходящих при нагревании амальгам платины. Первое превращение происходит при температуре 159,1°, в пределах содержания платины в амальгаме от 21,75% до 61,9%, второе—при температуре 236,5° и содержании платины от 21,75% до 71,7% и третье—при 485,1° и содержании платины от 48,8 до 77,0%.

Как показало дальнейшее исследование, микрографическое изучение настоящей системы было сопряжено с большими трудностями, ввиду чего



Фиг. 1.

основным путем для характеристики фазовых превращений, установленных по результатам термического анализа, является рентгеновский анализ.

Рентгеновское изучение системы платина—ртуть, точно так же, как и аналогичное исследование системы золото—ртуть, вследствие специфических свойств компонентов проведено не полностью. Рентгеновское исследование производилось по методу Дебая-Шеррера.

Сплавы с содержанием ртути 3,98; 5,92; 9,32; 10,8 и 22,98%<sub>оат</sub> дают на рентгенограммах линии  $\alpha$ -фазы (платиновая фаза) и представляют собой твердые растворы ртути в платине. Сплав с содержанием 28,0% ртути дает линии  $\alpha$ -фазы и новую фазу ( $\beta$ ).

Ряд других рентгенограмм, полученных для амальгам платины с большим содержанием ртути, указывает на образование совершенно новых фаз ( $\gamma$ ,  $\delta$ ), представляющих собой интерметаллические соединения платины с ртутью.

Кроме того был исследован рентгенографическим методом сплав, содержащий 48,45%<sub>оат</sub> платины: 1) неотожженный, 2) отожженный при температуре 170° и 3) отожженный при температуре 300—320°.

По соответствующим рентгенограммам можно видеть образование новых фаз в результате превращений, установленных термическим анализом при температурах 159,1° и 236,5°.

Таким образом по данным рентгеновского анализа устанавливается граница твердого раствора ртути в платине при содержании около 23%<sub>оат</sub> ртути и подтверждаются все основные выводы, сделанные в результате термического анализа о наличии превращений в изучаемой системе.

Изучение микроструктуры платино-ртутных сплавов в отраженном свете велось при помощи металлографического микроскопа Рейхерта с горизонтальной оптической осью.

Следует отметить, что изучение микроструктуры не дало положительных результатов. Приготовление шлифов сопряжено с крайне большими затруднениями. Во-первых, в силу того, что платина не амальгамируется непосредственно, амальгамация пластин платины (наиболее удобных для изготовления шлифов) давала объекты весьма неоднородного состава. Во-вторых, вследствие мягкости и специфических свойств материала, амальгамы, приготовленные из порошкообразной платины, во время приготовления шлифов выделяли ртуть и, следовательно, меняли свой состав. Тем не менее микрофотографии с качественной стороны подтвердили наличие кристаллитов твердого раствора и нескольких фаз, более богатых ртутью.

Для установления на диаграмме линии выделения первых кристаллов (кривой растворимости) было предпринято изучение растворимости платины в ртути (продолжающееся в качестве самостоятельной работы в настоящее время). С этой целью амальгамы помещались в горизонтальную трубку прибора, после чего конец этой трубки запаивался. Из сосуда эвакуировался воздух через капиллярную трубку, которая затем также запаивалась.

Прибор закреплялся в особо сконструированном термостате у горизонтальной трубки таким образом, что вертикальная трубка поднималась вверх. Прибор агитировался при исследуемой температуре, причем амальгама передвигалась в нем от одного конца трубки к другому. По окончании агитации прибор перевертывался, и конец выступающей из термостата капиллярной трубки отламывался. Под давлением входящего воздуха происходила фильтрация жидкой фазы амальгамы через капилляр, находящийся под шариком. Диаметр капилляра подбирался соответственно температуре исследования. По окончании фильтрации трубка с жидкой фазой отрезывалась, взвешивалась, и амальгама анализировалась.

Сопоставление результатов произведенного термического, рентгеновского и микрографического анализа, а также и установление раствори-

мости платины (в пределах до  $172^{\circ}$ ) дает возможность сделать главные выводы о характере системы платина—ртуть и установить наличие в ней твердого раствора ртути в платине максимальной концентрации до  $23\%_{\text{ат}}$  ртути и трех интерметаллических соединений (по рентгеновскому анализу фазы  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ) с приближенным указанием границ последних: для  $\beta$ —от 73 до 76, для  $\gamma$ —от 60 до 70 и для  $\delta$ —от 45 до  $55\%_{\text{ат}}$  Hg.

Химические соединения  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  разлагаются при нагревании соответственно выше температур:  $159,1^{\circ}$ ,  $236,5^{\circ}$  и  $485,1^{\circ}$  с выделением при этом жидкой фазы, представляющей растворы продукта диссоциации (в первых двух случаях—образующегося соединения) в избытке ртути. Соединение  $\beta$  при нагревании дает твердый раствор и соответствующую жидкую фазу, представляющую раствор платины в избытке выделившейся ртути.

Дополнительную ясность в представление о диаграмме данной системы вносит изучение растворимости платины и ртути. Предварительные результаты, полученные в этом направлении, позволяют уточнить кривую растворимости, так как установлено, что растворимость платины при обыкновенной температуре ( $17^{\circ}$ ) равна  $0,02\%$ , при  $172^{\circ}$  она составляет  $4,2\%$  (весовых). Наличие в данной системе трех соединений, разлагающихся при нагревании, дает на кривой растворимости три переходные точки и разделяет ее на четыре ветви.

На фигуре показана диаграмма системы, которую мы можем предложить на основании произведенного исследования. На этой диаграмме границы существования фаз на горизонтальном протяжении диаграммы, а также установление ординат интерметаллических соединений остаются в некоторой степени условными и требуют дальнейшего уточнения.

Большой интерес представляет дальнейшее уточнение ординат соответствующих химических соединений. Результаты настоящей работы показывают, что это может быть сделано путем детального изучения системы рентгеновским анализом весьма длительно отожженных сплавов.

Результаты данной работы позволяют считать, что рациональный состав первого соединения (фазы  $\beta$ ), образующего твердый раствор со своими компонентами, приближается к  $75\%_{\text{ат}}$  Pt и  $25\%_{\text{ат}}$  Hg (Pt<sub>3</sub>Hg), второго (фаза  $\gamma$ )—к  $66,7\%$  Pt и  $33,3\%$  Hg и третьего (фаза  $\delta$ )—к  $50\%$  Pt и  $50\%$  Hg (PtHg).

Диаграммы состояния систем, образуемых ртутью с золотом (<sup>4</sup>), серебром (<sup>5</sup>) и платиной, обнаруживают общие характерные особенности, весьма сближающие между собой амальгамы благородных металлов. Сопоставление последних с диаграммами других металлических систем (<sup>7-11</sup>), образуемых ртутью, позволяет объединить их в одну группу, к которой в некоторой степени приближается также система ртуть—олово (<sup>12-13</sup>).

Лаборатория металлургии благородных металлов  
Московского института цветных металлов и  
золота

Поступило  
5 III 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова, Изв. сект. платины и др. благород. мет. Акад. Наук, вып. 13, стр. 97 (1936). <sup>2</sup> Плаксин, Металлургия золота, серебра, платины, ч. I (1935). <sup>3</sup> И. Н. Плаксин и С. М. Штампова, Изв. ин-та по изуч. плат. Акад. Наук, вып. 11, стр. 141 (1933). <sup>4</sup> И. Н. Плаксин, Изв. сект. физ.-химич. анал. Акад. Наук, т. 10 (1938), 1929; см. также Прот. РФХО (1927). <sup>5</sup> A. J. Murphy, J. Inst. of Metals, 46, № 2 (1931). <sup>6</sup> G. Tamman u. Stassfurt. ZS. f. anorg. Chem., № 143 (1925). <sup>7</sup> Н. С. Курнаков, ЖРХО, 31 (1899); ZS. anorg. Chem., 23, 439 (1900). <sup>8</sup> Grube, ZS. anorg. Chem., 49, № 72 (1906). <sup>9</sup> И. Пушин, О сплавах ртути (1902); ZS. anorg. Chem., 36, 201 (1903). <sup>10</sup> Mehel, J. Amer. Chem. Soc., 50, стр. 381 (1928). <sup>11</sup> Simon, ZS. phys. Chem., стр. 183 (1924). <sup>12</sup> Sten Stenbeck, ZS. anorg. u. allgem. Chem., 214, Н. 1 (1933). <sup>13</sup> M. Gayer, J. Inst. Metals., 60, № 1 (1937).