

О сплавах платины с золотом.

А. Т. Григорьев.

Литературные данные относительно сплавов платины с золотом довольно многочисленны и представляют собой как исследования систематического характера, так и в особенности отдельные наблюдения над некоторыми свойствами сплавов.

В 1803 г. Guyton de Morveau¹⁾ нашел, что цвет золота совершенно исчезает при введении в него 15,5% платины; по замечанию M. Klaproth'a²⁾, в сплавах золота с платиной цвет первого металла преобладает в пропорциях выше 8:1.

L. Gilbert³⁾ приготовил хорошо полирующийся сплав с 1% платины, имеющий цвет чистого золота.

Не останавливаясь в дальнейшем на отдельных наблюдениях, библиография которых подробно представлена в работах M. Sack'a⁴⁾, а также J. L. Howe и H. C. Holz'a⁵⁾, перейдем к исследованиям систематического характера. В 1828 г. появилась работа J. Prinsep'a⁶⁾, который предложил применять для измерения высоких температур золото-платиновые сплавы и произвел исследование их по удельному весу. Полученные данные не позволяют, однако, сделать определенного заключения о химической природе сплавов, так как удельный вес их при переходе от чистого золота к платине мало изменяется, при том же многие сплавы оказались хрупкими, повидимому, вследствие поглощения фосфора, а также быть может и других примесей, так как плавление производилось на капелях из костяного пепла, при чем исследователь, приписывая хрупкость сплавов

1) Ann. Cheim., 300, 47, 1807.

2) Annales des arts et manufactures, 12, p. 237.

3) Ann. Physik, 247, 62, 1819.

4) Zeitschr. f. anorg. Chem., 35, 249, 1903.

5) Bibliography of the Metals of the Platinum Group, 1919.

6) Phil. Trans., 118, 79, 1828; сокращено в Pogg. Ann., 14, 525, 1828.

поглощению кислорода, плавление производил при возможно меньшем доступе воздуха.

Позднее Tr. Erhard и A. Schertel¹⁾ произвели определение температур плавления золото-платиновых сплавов с целью доставить точные данные для их пиromетрического применения. Сплавы весом 100—150 мг. помещались на закрытых сверху капелях из огнеупорной глины и кварца, симметрично расположенных в печи вместе с воздушным термометром; о плавлении образцов судили, повидимому, по изменению их формы. Такой способ работы не мог, разумеется, обнаружить, что сплавы застывают в некотором интервале температур; полученные данные при нанесении на диаграмму дают кривую, слабо выпуклую к оси концентраций, соединяющую точки плавления золота и платины.

Термический анализ системы золото-платина и исследование микроструктуры сплавов произвел F. Doerinckel²⁾; на рис. 1 (стр. 186) изображена полученная им диаграмма плавкости; кривые охлаждения наблюдались для сплавов до 60% вес. Pt; остальная часть диаграммы проведена на основании микрофотографического исследования.

Золото-платиновые сплавы, по данным F. Doerinckel'я, в твердом состоянии образуют непрерывный ряд твердых растворов, застывающих в огромном (до 300°) температурном интервале. Микроструктура сплавов, выявленная травлением цианистым калием, дала согласные результаты; первоначальная некоторая неоднородность исчезла после 3-часового нагревания сплавов при температурах solidus'a; после отжига, даже при 600 кратном увеличении, не обнаружено было какой-либо неоднородности. Некоторые электрические и механические свойства, а именно: электропроводность при 0° и 100°, температурный коэффициент в пределах от 0° до 100° и сопротивление разрыву определил W. Geibel³⁾ для четырех сплавов от 10% до 40% платины.

Найдено, что электропроводность и температурный коэффициент поникаются с увеличением содержания платины по некоторой плавной кривой, а сопротивление разрыву возрастает.

1) *Jahrbuch für d. Berg- und Hüttenwesen im Sachsen*, 154, 1879.

2) *Zeithschr. f. anorg. Chem.*, 54, 333, 1907.

3) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, 70, 240, 1911.

При определении термотоков по отношению к платине, не удалось получить постоянных величин даже после 2-часового отжига при 900° ; автор предполагает, что здесь имеется какое-то медленно протекающее превращение, напр. выравнивание

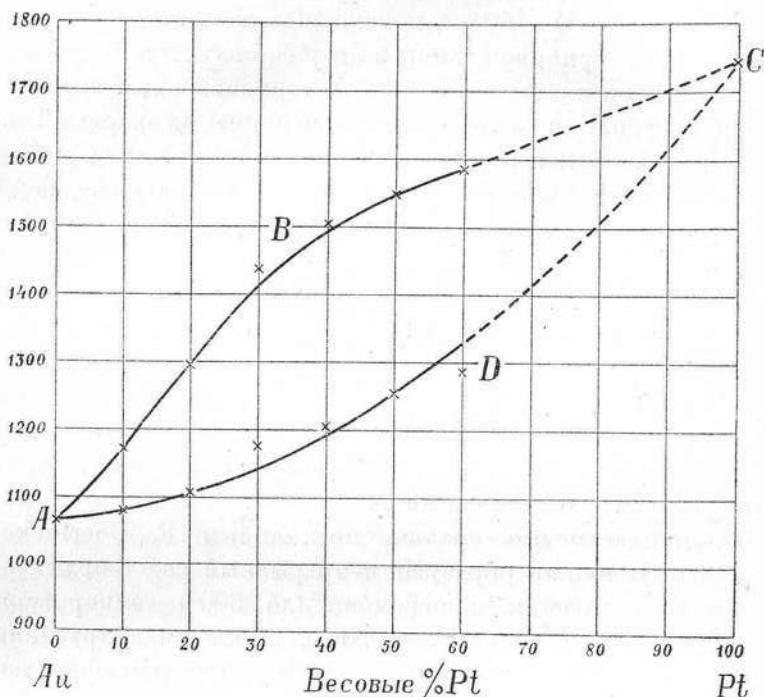


Рис. 1.

твердого раствора. Отмечается также трудность механической обработки сплавов с содержанием в них больше 20% Pt; сплавы, содержащие свыше 40%, обрабатывать было невозможно.

Для четырех сплавов с тем же содержанием платины F. A. Schulze¹⁾ произвел определение теплопроводности; при сравнении с кривой электропроводности оказалось, что обе кривые на всем своем протяжении почти целиком совпадают.

¹⁾ Ber. D. physik. Ges., 9, 856, 1911.

Термический анализ.

Исходным материалом для приготовления чистой платины служила техническая платина с содержанием примесей до 0,3%; для очищения применен способ, описанный Mylius'ом и Foerster'ом¹⁾ и состоящий в кристаллизации хлороплатината натрия из однопроцентного содового раствора. Освобожденный от соляной кислоты повторным выпариванием с водой, раствор хлороплатината натрия доводился до такого объема, чтобы при охлаждении выделилась главная масса кристаллов, затем добавлялось необходимое количество соды и выделившиеся примеси фильтровались через воронку для горячего фильтрования выделившийся в фильтрате по охлаждении хлороплатинат натрия отфильтрован на воронке Бюхнера, освобожден от ма-точного раствора отсасыванием и промыт один раз смесью спирта с 15% воды; по растворении хлороплатината натрия, платина осаждена солянокислым гидразином. Определение электропроводности полученной платины дало следующие результаты:

$$\rho_{25} \cdot 10^6 = 10,971; \lambda_{25} \cdot 10^{-4} = 9,115$$

$$\rho_{100} \cdot 10^6 = 13,887; \lambda_{100} \cdot 10^{-4} = 7,201$$

$$\alpha_{25-100} = 0,00389$$

Сравнение с данными С. Ф. Жемчужного²⁾ показывает, что со-держание примесей не превосходит 0,04%, полагая, что при-месью является один иридий и что понижение электропровод-ности изменяется линейно с увеличением содержания примесей; так как, однако, наибольший эффект имеют первые количества примесей, то содержание иридия должно быть еще ниже. Золото очищалось трехкратным осаждением щавелевой кисло-той после того, как раствор был освобожден от следов хлори-стого серебра; осажденный металл потом обрабатывался последо-вательно аммиаком и азотной кислотой.

1) Ber. D. chem. Ges., 25a, 665, 1892.

2) Получение чистой платины и ее свойства. Электропроводность сплавов платины с металлами платиновой группы. Изд. КЕПС, 1916.

Плавление производилось в электрической криптолитной печи в морганитовом тигле, вставленном в другой морганитовый же тигель; промежуток между тиглями заполнялся обожженным магнезитом. Кривые охлаждения записаны с помощью регистрирующего пиromетра Н. С. Курнакова¹⁾ до температур 700—800°, а в отдельных случаях и ниже. После записи кривой охлаждения к расплавленному сплаву, после взятия пробы на анализ, добавлялось необходимое количество золота или сплава с высоким содержанием платины, и при помешивании сплав, перед последующей записью кривой охлаждения, выдерживался продолжительное время при высокой температуре. Предварительный анализ нескольких сплавов показал, что некоторое отклонение от рассчитанного состава наблюдается у более трудноплавких сплавов; в сплавах с содержанием платины выше 30,0% золото определено осаждением щавелевой кислотой, платина осаждена хлористым аммонием по прибавлении нескольких капель перекиси водорода. Первые записи со сплавами в 40 г при часовой скорости барабана обнаружили столь малые термические эффекты, что найдено было необходимым перейти на $\frac{1}{2}$ -часовую скорость и увеличить вес сплавов до 50 г и в некоторых случаях до 70—80 г.

Для градуирования наносились кривые охлаждения чистых металлов:

Zn — 419,4°

Sb — 630°

Ag — 960,5°

Ni — 1452°

Fe — 1530°

Вследствие высокой температуры плавления сплавов с высоким содержанием платины, термический анализ удалось довести лишь до 61,31% вес. платины. Результаты термических наблюдений приведены в табл. 1 и графически представлены на рис. 2 (стр. 190).

1) Ж. Р. Х. О., 36, 341, 1904. Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 184, 1904.

ТАБЛИЦА 1

Весовые % платины	Весовые % золота	Начало кристалли- зации	Переходная точка	Конец кристалли- зации рас- твора
0	100	1063°	—	—
5,00	95,00	1123	—	1047°
10,06	89,94	1154	—	1058
15,00	85,00	1259	—	1108
19,76	80,24	1345	1293°	1158
22,50	77,50	1410	1292	1222
25,00	75,00	1389	1292	
27,00	73,00	1447	1300	
29,97	70,03	1425	1297	
32,00	68,00	1462	1261	
35,00	65,00	1456	1292	
37,68	62,87	1487	1288	
39,75	60,25	1493	1278	
43,85	56,15	1467	1291	
45,87	54,18	1502	1271	
47,50	52,50	1496	1291	
50,85	49,65	1540	1287	
61,81	39,69	1582	1280	
—	—	—	—	
100	0	1755	—	

Как показывает диаграмма плавкости, сплавы от 0 до 25% вес. Pt застывают в некотором интервале температур, образуя твердый раствор. При дальнейшем увеличении содержания платины, сплавы окончательно застывают при некоторой постоянной температуре (переходная точка) и дают механическую смесь твердого раствора платины в золоте предельной концентрации в 25% вес. Pt и раствора золота в платине, концентрация которого ниже определена в 80% вес. Pt. Переходная точка на кривых охлаждения отмечается ясной остановкой, отвечающей, повидимому, тому вторичному замедлению падения температуры, которое наблюдал F. Doerinckel и которое он приписал усилению выпадения кристаллов к концу застывания.

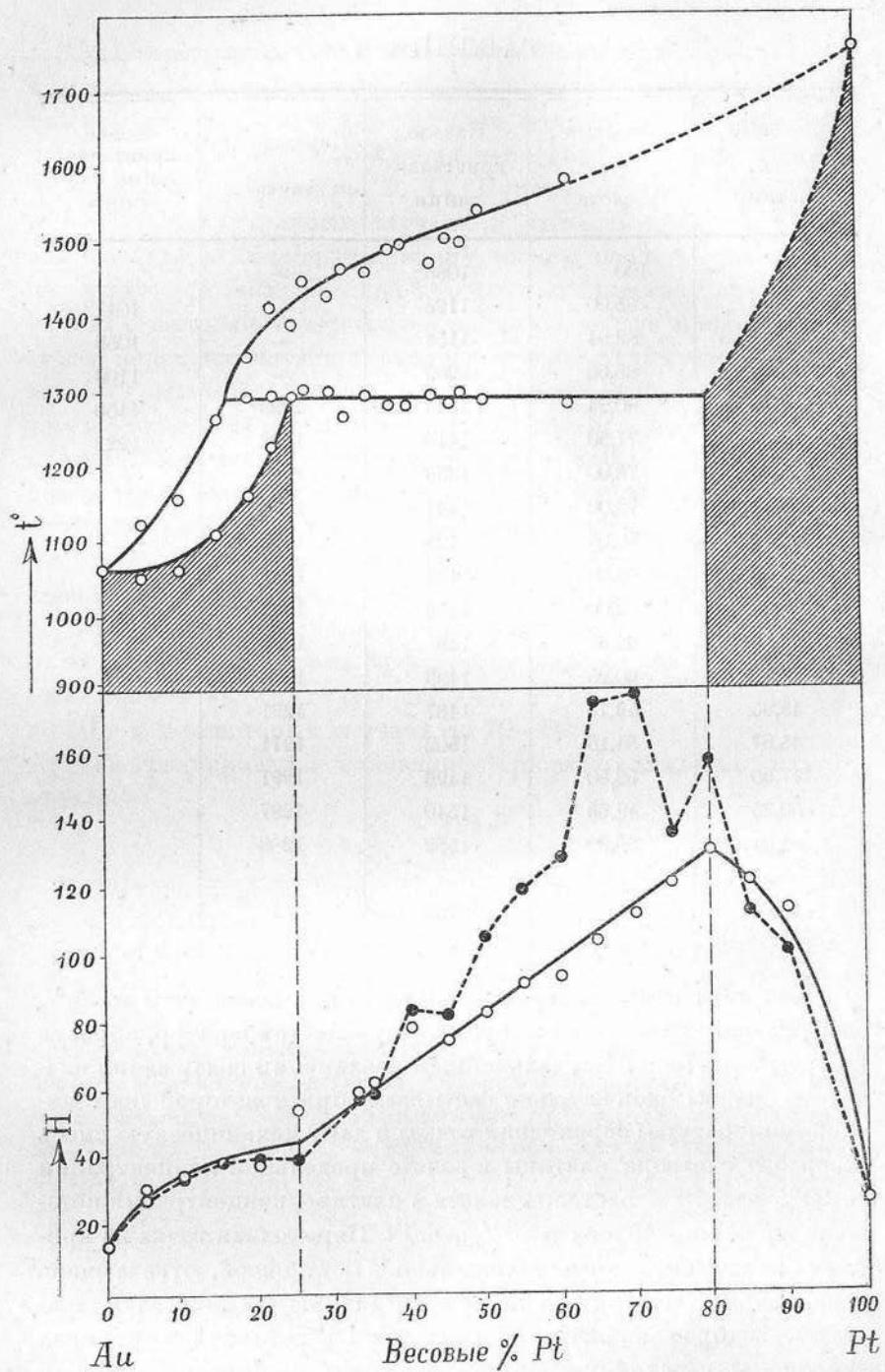


Рис. 2.

Микроструктура золото-платиновых сплавов.

Исходным материалом при получении сплавов для микрофотографического исследования служили технически-чистые металлы: золото с содержанием серебра не свыше 0,2% и платина, общее содержание примесей в которой не превышало 0,3%. Сравнение полученных сплавов с некоторыми сплавами, приготовленными из чистых металлов, не обнаружило сколько-нибудь заметного различия в микроструктуре. Отвешенные количества золота и платиновой губки сплавлялись в электрической криптолильной печи в двойном морганитовом тигле или при более тугоплавких сплавах на водородно-кислородном пламени. Расплавленная масса продолжительное время выдерживалась при высокой температуре, так как было найдено, что платина в золоте растворяется с большим трудом. Большая часть сплавов была переплавлена вторично после того, как выяснилось, что структура сплавов средней части диаграммы, даже после весьма продолжительного отжига, остается, вопреки данным прежних исследований¹⁾, неоднородной.

Отклонение от рассчитанного состава, даже после вторичной переплавки, оказалось невелико и вызвано было несколько большим угаром золота по сравнению с платиной (20,22% вес. Pt вм. 20,0; 35,29% вм. 35% и т. д.).

Подготовленные соответствующим образом шлифы травились на холду разбавленной царской водкой, слабой для сплавов богатых золотом и более крепкой для твердого раствора золота в платине.

Микроструктура литых сплавов не обнаруживает закономерного изменения с изменением состава и представляет обычно разнообразные формы дендритов в зависимости не только от состава, но и от скорости охлаждения. Особое внимание было обращено на отжиг сплавов: после того, как выяснилось, что отжиг сплавов средней части диаграммы, в течение 2-х недель при 700° и затем при 1000° в продолжение 24 часов, не привел к однородной структуре¹⁾ сплавы эти были переплавлены, а затем был произведен новый отжиг в течение 2-х недель при 1000° для сплавов от 5% до 30% вес. Pt и при 1200° всех остальных. Данные микрофотографического

1) Настоящее исследование начато было с изучения микроструктуры и твердости.

исследования полностью подтверждают результаты термического анализа, как это можно видеть из табл. I.

Фот. 1 изображает микроструктуру отожженного при 1000° сплава с 20% вес. Pt; отдельные полиэдры твердого раствора различно ориентированы относительно плоскости пластины, и при травлении окрасились различно; отдельные темные пятна неправильной формы — пустоты в сплаве.

Первые выделения твердого раствора золота в платине появляются в сплаве с 25% вес. Pt; на фот. 2 и 3 изображена микроструктура этого сплава в литом и отожженном состоянии. Фотограммы 4-я, 5-я и 6-я показывают, как с дальнейшим увеличением содержания платины в сплавах количество светлой составляющей постоянно возрастает и занимает почти все поле при 75% вес. Pt (фот. 6); сплавы с содержанием платины в 80% и выше — совершенно однородны. Все микрофотографии сняты при увеличении 75. Твердый раствор платины в золоте приобретает после отжига некоторое „зернистое“ строение, особенно хорошо заметное на фот. 1 и 4; повидимому, это явление — результат некоторого уменьшения концентрации твердого раствора платины в золоте при отжиге.

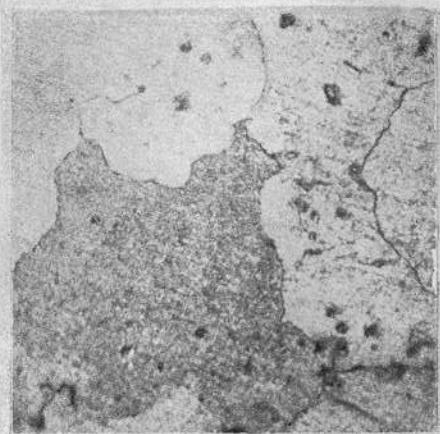
Твердость по Бринелю.

В литературе не имеется систематических исследований твердости золотоплатиновых сплавов; F. Doerinckel в своей работе¹⁾ замечает, что сплав с 10% Pt по твердости близок к золоту, сплавы с 20% и 30% Pt достигают твердости чистой платины, наконец, твердость сплава с 50% равна твердости известкового шпата.

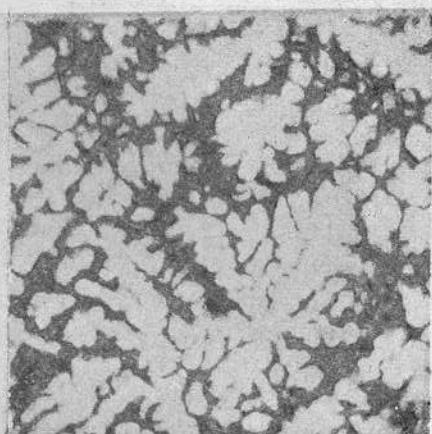
В настоящем случае для определения твердости взяты были те же сплавы, которые служили и для микрофотографического исследования. Шариковая проба Бринеля производилась на прессе Гагарина²⁾ при нагрузке в 200 кг; диаметр стального шарика = 9,52 мм. Диаметр полученных отпечатков измерялся по четырем направлениям с помощью измерительного микроскопа Цейсса, и из полученных данных вычислялась средняя величина.

1) *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, **54**, 333, 1907.

2) Артилл. Журн., 627, 1901.



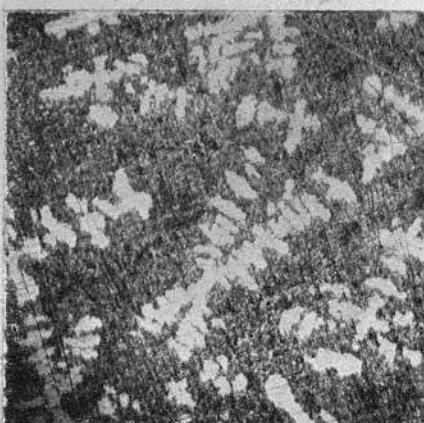
1 20% вес. Pt
После отжига $\times 75$



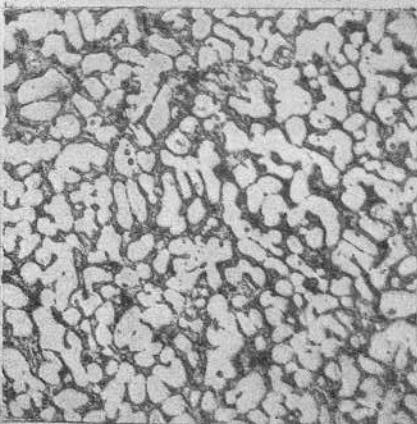
2 25% вес. Pt
До отжига $\times 75$



3 25% вес. Pt
После отжига $\times 75$



4 35% вес. Pt
После отжига $\times 75$



5 65% вес Pt
После отжига $\times 75$



6 75% вес. Pt
После отжига $\times 75$

Твердость вычислялась по формуле:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}, \text{ где}$$

P — нагрузка в кг

D — диаметр стального шарика

d — диаметр отпечатка.

Полученные числа Бринеля для литых и отожженных при 1000° и 1200° сплавов приведены в табл. 2; на рис. 2 нанесена диаграмма твердости для литых сплавов пунктирной линией и для отожженных — сплошной; твердость чистых сплавов принята равной 13,92 для золота¹⁾ и 26,0 для платины^{2).}

Диаграмма твердости отожженных сплавов в средней своей части, в пределах 25%—80% вес. Pt, имеет прямолинейный характер, что является характерным признаком механической смеси; прибавление золота к платине до 20% сопровождается значительным повышением твердости; криволинейный характер изменения твердости на этом участке диаграммы указывает на образование твердого раствора.

Такой же криволинейный характер имеет и отрезок диаграммы твердости на протяжении 0—25% Pt; увеличение твердости с образованием твердого раствора в данном случае невелико; твердость литых и отожженных сплавов (нанесена кружками) здесь мало отличаются.

Согласие совокупности данных термического и микрографического анализа, а также твердости по Бринелю, позволяет считать установленным, что взаимная растворимость золота и платины в твердом состоянии — ограничена. Твердые растворы способны образовать лишь сплавы до 25% и выше 80% вес. платины; все остальные (от 25% до 80% Pt) застывают при температуре переходной точки в механическую смесь обоих твердых растворов.

¹⁾ П. Я. Сальдау. Ж.Р.Х.О. 46, 994, 1914.

²⁾ С. Ф. Жемчужный. Получение чистой платины и ее свойства. 1916.

ТАБЛИЦА 2.

Весовые % платины	Весовые % золота	Твердость по Бринелю	
		Литые сплавы	Отожженные сплавы
0	100	—	13,92
5,0	95,0	27,4	30,2
10,0	90,0	33,8	34,2
15,0	85,0	37,8	37,8
20,0	80,0	38,2	37,2
25,0	75,0	38,2	53,5
33,3	66,7	56,0	57,4
35,0	65,0	57,6	60,8
40,0	60,0	83,0	77,7
45,0	55,0	81,7	74,5
50,0	50,0	104,4	82,5
55,0	45,0	117,9	79,9
60,0	40,0	127,3	92,3
65,0	35,0	172,1	102,5
70,0	30,0	176,2	110,5
75,0	25,0	183,4	119,4
80,0	20,0	155,3	128,8
85,0	15,0	101,6	120,0
90,0	10,0	99,5	111,4
100,0	—	—	26,0

Такой же вид диаграммы равновесия, как и в данном случае, имеет бинарная система: серебро-платина, исследованная сначала F. Doerinckel'ем¹⁾, а затем подробно за последнее время Н. С. Курнаковым и В. А. Немиловым²⁾; различие состоит лишь в границах разрыва сплошности: 50%—80% вес. (или 36%—70% атомных) Pt для платиново-серебряных сплавов, вместо 25%—80% вес. Pt для сплавов золота с платиной.

В продолжение всей работы я неизменно пользовался советами и указаниями академика Н. С. Курнакова, которому и приношу свою глубокую благодарность.

Ленинград,
Химическая Лаборатория
Горного Института.

(Поступило в редакцию 27 июля 1927 г.).

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 54, 333, 1907.

2) Известия Института по изучению платины и др. благ. мет. 4, 306, 1926.