

Изъ химической лабораторіи СПб. Политехническаго Института

## 18. 0 сплавахъ свинца съ талліемъ и индіемъ.

Н. С. Курнакова и Н. А. Пушкина

Въ своихъ сплавахъ съ различными металлами таллій обнаруживаетъ двойственный характеръ. По отношенію къ щелочнымъ элементамъ—К, Na онъ является аналогомъ Hg, Cd, Pb и др. тяжелыхъ металловъ, давая очень устойчивыя опредѣленные соединения или таллиды, напр. K<sub>2</sub>Tl, Na<sub>2</sub>Tl, которые во многомъ напоминаютъ соотвѣтствующіе щелочные меркуриды, кадмиды и плумбиды <sup>1)</sup>).

Съ другой стороны, съ тяжелыми металлами (Hg, Cd, In, Pb, Bi) таллій обнаруживаетъ сильно развитую способность давать твердые растворы. Въ этомъ ряду большое вниманіе привлекаютъ сплавы таллія со свинцомъ, ртутью и висмутомъ. Въмѣстѣ съ образованіемъ твердыхъ растворовъ здѣсь проявляются также электроположительныя свойства таллія, отличающія его отъ типическихъ тяжелыхъ металловъ.

Особенный интересъ возбуждаютъ сплавы таллія со свинцомъ; въ нихъ приходится встрѣчаться впервые съ такими отношеніями, которыя до сихъ поръ еще не наблюдались при взаимодействіи другихъ металловъ. Для выясненія особенностей, свойственныхъ названной системѣ, нами были также изслѣдованы сплавы со свинцомъ ближайшаго аналога таллія въ III группѣ періодической системы—индія.

### I. Таллій и свинецъ.

Діаграмма плавкости. Гейкокъ и Невилль <sup>2)</sup> показали, что прибавленіе до 2,58 атомовъ свинца къ 100 атомамъ таллія повышаетъ температуру плавленія послѣдняго съ 301,18° до 306,48°. Съ другой стороны, по наблюденіямъ тѣхъ же авторовъ, температура плавленія свинца не измѣняется отъ сплавленія даже съ зна-

<sup>1)</sup> Н. Курнаковъ и Н. Пушкинъ. Ж. Р. Х. О. 33, 365 (1901); Zeitschr. anorg. Chemie 30, 86 (1902).

<sup>2)</sup> Heycock a. Neville. Journ. Chem. Soc. 1892, 910; 894 33.

чительными количествами таллія. При анализѣ жидкой и затвердѣвшей части сплава было найдено, что твердая и жидкая фазы не различаются по составу другъ отъ друга.

На основаніи этихъ данныхъ можно заключить, что оба металла взаимно образуютъ твердые растворы. Розебомъ <sup>1)</sup> высказалъ предположеніе, что система  $Tl-Pb$  вѣроятно относится къ типу непрерывныхъ изоморфныхъ смѣсей, обладающихъ максимумомъ температуры плавленія (II-ой типъ его классификаціи смѣшанныхъ кристалловъ).

Фактическій матеріалъ, полученный нами, показываетъ, что это предположеніе довольно близко соотвѣтствуетъ истинѣ.

Первые наши наблюденія надъ діаграммой плавкости талліево-свинцовыхъ смѣсей <sup>2)</sup> были произведены посредствомъ высокоградуснаго ртутнаго термометра съ угольной кислотой — по способу, выработанному нами раньше для другихъ сплавовъ таллія.

Отвѣшенныя количества металловъ сплавлялись подъ слоемъ парафина въ желѣзныхъ тигляхъ. Повторныя взвѣшиванія корольковъ послѣ окончанія серіи опытовъ указывали, что потери металловъ отъ окисленія ничтожны. Но работа со смѣсями, имѣющими температуры плавленія выше  $370^{\circ}$ , не лишена затрудненій. При этихъ температурахъ значительная часть парафина переходитъ въ кипѣніе и можетъ образовать съ воздухомъ легко воспламеняющіяся смѣси. Поправки на охлажденіе температуры были произведены эмпирически, опредѣляя разность между истинной и наблюдаемой температурами плавленія чистыхъ металловъ ( $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ) при возможно одинаковыхъ условіяхъ наблюденія: въ одномъ и томъ же тиглѣ, при одинаковомъ погруженіи термометрическаго резервуара, по возможности равныхъ количествахъ металловъ и сплавовъ и т. д.

Впослѣдствіи, для той же двойной системы были изслѣдованы полныя кривыя охлажденія, пользуясь записями регистрирующаго прибора <sup>3)</sup>. При этомъ явилась возможность болѣе точно опредѣлить границы интерваловъ кристаллизаціи и судить о составѣ выделяющихся твердыхъ фазъ.

При автоматическихъ записяхъ чувствительность гальванометра,

<sup>1)</sup> Roozeboom. Zeit. phys. Chem. 30, 396 (1899).

<sup>2)</sup> Ж. Р. Х. О. 32, 830 (1900).

<sup>3)</sup> Н. С. Курнаковъ: Новая форма регистрирующаго пирометра Ж. Р. Х. О. 38, 578 (1904); Zeit. anorg. Chem. 42, 184 (1904).

соединеннаго съ термо-элементомъ, была измѣняема такимъ образомъ, что 1 мм. передвиженія свѣтового сигнала на бромосеребряной бумагѣ для различныхъ серій опытовъ равнялся  $1,0^{\circ}$ — $1,3^{\circ}$ . При такихъ условіяхъ 200-миллиметровая шкала прибора могла отвѣчать температурному интервалу не болѣе  $220^{\circ}$ — $260^{\circ}$ .

Чтобы не уменьшать чувствительности гальванометра включеніемъ большихъ величинъ добавочнаго сопротивленія, наблюденія были произведены по компенсаціонному способу. Въ цѣпи термо-элемента вводилась обратная электродвижущая сила такой величины, чтобы при желаемой начальной температурѣ терморпары отклоненіе гальванометра приводилось къ нулю или близлежащему къ нему дѣленію шкалы. Источникомъ электродвижущей силы служили параллельно соединенные аккумуляторы и введенная разность потенціаловъ сохранялась постоянной въ теченіе всего опыта.

Въ большинствѣ случаевъ продолжительность одного оборота барабана съ свѣточувствительной бумагой равнялась 30 минутамъ, но въ нѣкоторыхъ наблюденіяхъ она доходила до 1 часа.

Для градуированія прибора служили температуры плавленія чистыхъ металловъ: олова— $232^{\circ}$ , свинца— $327,7^{\circ}$  и цинка— $419^{\circ}$ . Соотвѣтствующія имъ кривыя охлажденія наносились на фотограммы при тѣхъ-же условіяхъ, какъ и для изслѣдуемыхъ сплавовъ.

Для правильныхъ и отчетливыхъ записей весьма важенъ выборъ надлежащей скорости охлажденія. Путемъ предварительныхъ опытовъ было найдено, что можно достигнуть достаточнаго соотвѣтствія въ приходѣ и расходѣ теплоты охлаждающихся веществъ, если скорость охлажденія жидкихъ металловъ  $\frac{dt}{dx}$  ( $t$ —температура,  $x$ —время) въ 1 секунду не болѣе  $0,2^{\circ}$ — $0,25^{\circ}$  въ области температуръ кристаллизаціи таллія и свинца ( $300^{\circ}$ — $330^{\circ}$ ). Для достиженія такихъ условій охлажденія желѣзный тигель съ изслѣдуемыми веществами помѣщался въ графитовый тигель подходящихъ размѣровъ и промежутокъ между ними (2—5 мм.) заполнялся прокаленнымъ кварцевымъ пескомъ.

Полученныя описанными путями среднія данныя помѣщены въ таблицѣ 1. Первый столбецъ ея заключаетъ №№ изслѣдуемыхъ сплавовъ, второй и третій—атомные проценты таллія и свинца, четвертый, пятый и шестой—температуры: начала выдѣленія кристалловъ, переходной точки и превращеній сплавовъ въ твердое состояніи.

Откладывая атомныя процентныя отношенія на оси абсциссъ и соотвѣтствующія температуры затвердѣванія на оси ординатъ, мы получаемъ діаграмму, изображенную на рис. 1 (стр. 1152).

Кривая плавкости  $ABCD$  состоитъ изъ двухъ вѣтвей  $AB$  и  $BCMD$ , которыя поднимаются вверхъ отъ температуръ плавленія таллія ( $A$ ) и свинца ( $D$ ) и пересѣкаются въ переходной точкѣ  $B$ , находящейся при  $310,4^{\circ}$  и  $5,50\%$  ат. Pb.

Для болѣе наглядной характеристики выдѣляющихся твердыхъ фазъ на рис. 2 (стр. 1153) приведены нѣсколько типическихъ кривыхъ охлажденія, записанныхъ регистрирующимъ приборомъ для различныхъ сплавовъ (см. №№ 1, 2, 11, 13, 22, 30 и 40 таб. 1).

Разсмотримъ послѣдовательно оба участка  $AB$  и  $BCMD$  діаграммы (рис. 1).

Возрастающая вѣтвь  $AB$  ( $0-5,5\%$  ат. Pb) отвѣчаетъ выдѣленію смѣшанныхъ кристалловъ таллія со свинцомъ, которое мы назовемъ  $\alpha$ -твердыми растворами. Чистый таллій даетъ кривыя охлажденія, отличающіяся своею правильностью и близко подходящія къ требуемой теоріей формъ для химически однородныхъ веществъ. Одна изъ такихъ кривыхъ представлена на рис. 2 (№ 1); она характеризуется присутствіемъ ясно выраженной второй остановки при  $227^{\circ}$ , обусловливаемой полиморфнымъ превращеніемъ твердаго таллія въ переходной точкѣ  $O$  (рис. 1). На существованіе послѣдней было недавно указано Левинымъ <sup>1)</sup>.

Сплавы съ содержаніемъ  $0-5,5\%$  ат. Pb застываютъ непрерывно въ небольшомъ температурномъ интервалѣ. Примѣромъ можетъ служить кривая охлажденія № 2 (рис. 2), записанная для сплава съ  $1,06\%$  ат. Pb. При  $5,0\%$  ат. Pb, названный интервалъ не превышаетъ  $2^{\circ}$ . Такое отношеніе указываетъ на незначительную разность въ концентраціяхъ жидкой и кристаллической фазъ и близость соотвѣтствующихъ линій  $AB$  и  $AE$ . Предѣльное содержаніе свинца въ  $\alpha$ -твердомъ растворѣ, при температурѣ переходной точки  $B$ , составляетъ около  $6,5\%$  ат. (точка  $E$ ). Относительно измѣненія этой концентраціи съ пониженіемъ температуры указаній не имѣется; поэтому линія  $Ee$  намѣчена лишь приблизительно.

Образованіе смѣшанныхъ  $\alpha$ -кристалловъ сильно понижаетъ точку  $O$  полиморфнаго превращенія таллія, но вмѣстѣ съ тѣмъ интенсивность наблюдаемыхъ остановокъ уменьшается; при  $4,08$

<sup>1)</sup> Levín. Zeit. anorg. Chem. 45, 37 (1905).

Т А Б Л И Ц А 1.

Сплавы таллія съ свинцомъ.

№№	Атомные %.		Температуры.			Примѣчанія.
	Tl.	Pb.	Начало вы- дѣленія кри- сталловъ.	Переходная точка.	Превращенія въ твердомъ видѣ.	
1	100,00	0,00	301,0	—	227,0	*)
2	98,94	1,06	303,6	—	213,2	*)
3	97,97	2,03	306,5	—	194,0	
4	96,59	3,41	308,0	—	нѣтъ.	
5	95,92	4,08	308,7	—	»	
6	95,73	4,27	309,6	—	»	
7	94,50	5,50	310,4	—	»	Переходная точка В.
8	95,02	5,98	313,1	310,4	—	
9	92,43	7,57	321,0	—	—	
10	91,00	8,90	328,0	—	—	
11	89,75	10,25	335,2	310,0	—	*)
12	86,65	13,35	347,8	—	—	
13	80,24	19,76	364,6	—	—	*)
14	76,48	23,52	371,7	309,8	—	
15	74,04	25,96	374,8	нѣтъ.	—	
16	70,97	29,03	377,3	»	—	
17	69,79	30,21	378,5	»	—	
18	66,65	33,35	379,8	»	—	
19	65,36	34,64	379,8	»	—	
20	63,48	36,52	380,2	—	—	
21	62,49	37,51	380,3	—	—	*) Дистектическая точка С.
22	59,87	40,13	379,5	—	—	