

О сплавах родия с висмутом.

Е. Я. Роде.

Изучение сплавов родия с висмутом, кроме теоретического интереса, имеет еще и большое практическое значение, так как сплавы эти с успехом применяются в настоящее время при аналитическом отделении родия от иридия¹. Волластон², открывший родий, нашел, что нерастворимый в кислотах родий может быть растворен в царской водке после сплавления с висмутом и медью. Растворимость сплавов родия с висмутом изучалась Росслером³ и Велером и Метцем⁴. Росслер установил, что из сплава висмута с 2—5% Rh разбавленная холодная азотная кислота извлекает только висмут, после чего остается растворимое в кипящей азотной кислоте и в царской водке соединение $RhBi_4$. Велер и Метц, кроме этого соединения, дают еще соединение состава $RhBi_2$.

Мною было произведено, по предложению акад. Н. С. Курнакова, систематическое исследование сплавов родия с висмутом по методу плавкости, вместе с изучением их микроструктуры и растворимости в кислотах.

Термический анализ и микроструктура.

Сплавление производилось в электрической криптольной печи в графитовых тиглях. Для предохранения от окисления, для сплавов до 20 весов % родия, применялся угольный порошок. Сплавы более богатые родием плавилась под слоем хлористого бария. Вес королька сплава при отдельных термометрических определениях равнялся 40 г. Перед записью кривой охлаждения, от расплавленного сплава бралась проба

¹ L. Wöhler u. L. Metz. Zeit. anorg. Chem., **149**, 297, 1925. Б. Карпов. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благород. металлов, вып. 6, 98, 1928.

² Phil. Transact., **94**, 425, 1804.

³ Chem. Ztg., **24**, 11, 734, 1900.

⁴ L. Wöhler u. L. Metz. loc. cit.

для анализа. При содержании родия до 18,3%, проба растворялась в царской водке. Раствор выпаривался с соляной кислотой досуха, соли растворялись в небольшом количестве соляной кислоты и разбавлением водой висмут выделялся в виде хлорокиси. Если осадок был розовый от увлеченного родия, он вторично растворялся в соляной кислоте и осаждался вновь. При большом содержании родия необходимо это проделать до трех раз. Растворы, содержащие родий, соединялись вместе и родий выделялся цинком вместе с остатком висмута. Этот нечистый родий промывался разбавленной азотной кислотой, сплавлялся с серебром и, по растворении серебра в азотной кислоте, взвешивался. Если содержание родия было выше 18,3%, то проба сплавлялась предварительно с таким количеством висмута, чтобы % содержания родия не превышал 18,3%, и тогда производился анализ, как указано.

Запись кривых охлаждения производилась регистрирующим пирометром Н. С. Курнакова¹. Для градуирования наносились кривые охлаждения чистых металлов:

Sn	232°
Pb	327,4°
Zn	419,4°
Sb	630°
Ag	960,5°
Ni	1452°

Результаты пирометрических наблюдений сведены на таблице 1.

Графическое изображение результатов табл. 1 дает диаграмму плавкости ABCDEF (фиг. 1), которая состоит из пяти отдельных ветвей АВ, ВС, CD, DE и EF (?), указывающих на существование такого же количества твердых фаз. Условия выделения последних характеризуются следующими особенными точками:

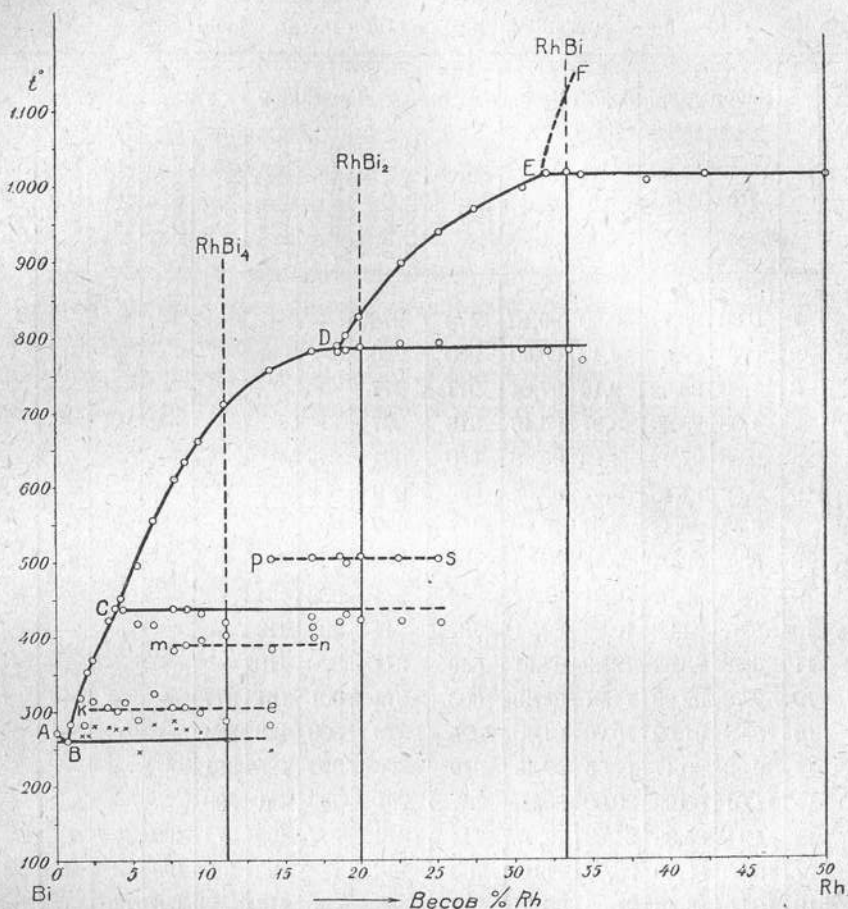
	Весовые %		Температура
	Rh	Bi	
Эвтектическая точка В. . .	0,7	99,3	260°
Переходная точка С. . .	3,95	96,05	433
" " D. . .	18,80	81,70	772
" " E. . .	31,50	68,50	995

¹ Ж. Р. Х. О., 36, 341, 1904; Zeit. anorg. Chem., 42, 184, 1904.

ТАБЛИЦА 1.

Температуры плавления сплавов родия с висмутом.

	Весовые %		Атомные %		Температура							
	Rh	Bi	Rh	Bi	Выделение первых крист.	Плавление эвтектич. смеси В	Остановки ke	Переходн. точки C	Остановки mn	Остановки ps	Переходн. точки D	Переходн. точки E
1	0,30	99,7	0,60	99,40	278	278	—	—	—	—	—	—
2	0,70	99,3	1,40	98,60	260	260	—	—	—	—	—	—
3	1,80	98,20	2,16	97,84	277	277	—	—	—	—	—	—
4	1,08	98,92	3,57	96,43	316	287	—	—	—	—	—	—
5	2,08	97,92	4,12	95,88	348	264	286	—	—	—	—	—
6	2,52	97,48	4,97	95,03	366	279	309	—	—	—	—	—
7	3,52	96,48	6,87	93,13	417	278	299	—	—	—	—	—
8	3,95	96,05	7,65	92,35	433	274	297	—	—	—	—	—
9	4,43	95,57	8,21	91,79	444	274	308	431	—	—	—	—
10	5,37	94,63	10,29	89,71	487	244	282	413	—	—	—	—
11	6,38	93,62	12,39	87,61	549	277	320	410	—	—	—	—
12	7,78	92,22	14,57	85,43	603	274	301	431	377	—	—	—
13	8,88	91,12	15,60	84,40	625	272	300	433	384	—	—	—
14	9,53	90,47	17,55	82,45	649	268	294	425	381	—	—	—
15	11,01	88,99	20,00	80,00	701	261	283	411	398	—	—	—
16	14,11	85,89	24,93	75,07	744	246	277	420	377	498	—	—
17	16,80	83,20	28,98	71,02	768	—	—	420	400	498	—	—
18	18,55	81,45	31,52	68,48	776	—	—	413	—	498	770	—
19	18,92	81,08	32,05	67,95	787	—	—	420	—	490	770	—
20	19,75	80,25	33,22	66,78	814	—	—	413	—	498	776	—
21	22,45	77,55	36,91	63,09	888	—	—	413	—	495	778	—
22	24,96	75,04	40,21	59,79	922	—	—	411	—	495	776	—
23	27,34	72,66	43,20	56,80	949	—	—	—	—	—	772	—
24	30,36	69,64	46,84	53,16	977	—	—	—	—	—	768	—
25	32,07	67,93	48,88	51,12	—	—	—	—	—	—	764	997
26	33,25	66,75	50,17	49,83	—	—	—	—	—	—	764	997
27	34,35	65,65	51,40	48,60	—	—	—	—	—	—	752	993
28	38,56	61,44	55,92	44,08	—	—	—	—	—	—	—	985
29	42,04	57,96	59,45	40,55	—	—	—	—	—	—	—	997
30	45,96	54,04	63,22	36,78	—	—	—	—	—	—	—	993



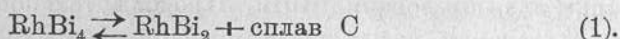
Фиг. 1.

Ветвь АВ, весьма небольшого протяжения, отвечает выделению чистого висмута. Температура плавления висмута понижается на 10° до эвтектической точки В, лежащей при температуре около 260° и отвечающей содержанию 0,7 весов. % родия. Выделения висмута обнаруживаются при травлении шлифа разбавленной азотной кислотой, как это видно на микрограмме № 1 (табл. VI) (увел. 20 раз).

Эвтектическая точка, как было указано, отвечает 0,7 весов. % родия, и температура ее плавления равна 260° . Застывание эвтектики происходит с переохлаждением. Весьма тонкая струк-

тура эвтектики представлена на микрограмме № 2 (табл. VI) (увел. 140 раз). Шлиф не травлен, а получен рельефной полировкой.

Переходя на ветвь BC, мы имеем в виде первых выделений вещество, которому следует приписать состав $RhBi_4$. Оно обладает большей твердостью, чем висмут, и на шлифах при рельефной полировке получается среди более мягкой эвтектики в виде более или менее хорошо образованных кристаллов. Микрограммы №№ 3 и 4 (табл. VI) отвечают сплаву с содержанием 1,8 весов. % родия. Последняя отвечает более медленному охлаждению сплава. Оба шлифа не травлены, а получены рельефной полировкой. Соединение $RhBi_4$ может существовать только до $t=433^\circ$ в переходной точке C. Здесь происходит инконгруэнтное плавление этого соединения с образованием нового соединения $RhBi_2$, так что в точке C мы имеем следующее уравнение равновесия:



Ветвь CD отвечает соединению $RhBi_2$. Перелом кривой в точке C весьма незначителен. Соединение это серо-серебристого цвета, получается в виде иглообразных или листоватых кристаллов. Таким образом, первичными выделениями на ветви CD являются кристаллы соединения $RhBi_2$, и в этой области на кривых охлаждения мы имеем первую остановку при все более понижающейся температуре с 772° до 433° . Наблюдаемая для этих сплавов вторая остановка, приблизительно при одной и той же температуре 433° , соответствует переходной точке C. Сплаву состава $RhBi_4$ (11,01 весов. % Rh) должна отвечать наибольшая продолжительность остановки в переходной точке. В действительности же, хотя продолжительность этих остановок в общем и увеличивается от точки C вправо, но у ординаты состава $RhBi_4$ не имеет ясного максимума, по причине неполноты реакции (1). При понижении температуры ниже 433° эта реакция направляется в сторону образования $RhBi_4$, но для полного окончания она требует значительного количества времени. Микрограмма № 5 (табл. VI) (увелич. 75 раз) соответствует сплаву в 5,0 весовых % родия, полученному при медленном охлаждении. Первичные выделения $RhBi_2$ здесь полностью прореагировали в переходной точке, и на микрограмме видны кристаллы $RhBi_4$ в эвтектической массе,

окрашенной при травлении разбавленной азотной кислотой в темный цвет.

При обычных условиях охлаждения эта реакция не идет до конца, и кристаллы $RhBi_2$ не успевают прореагировать с жидким сплавом. Поэтому, например, для сплава, отвечающего составу $RhBi_4$ (11,01 весов. % родия), при обыкновенных скоростях охлаждения получают шлифы, имеющие три структурных элемента, как это видно из микрограммы № 6 (табл. VI).

Дендриты соединения $RhBi_2$ окружены оболочкой из выросших на них позднее кристаллов соединения $RhBi_4$. Оно выступает при шлифовании в виде рельефных возвышенностей над поверхностью более мягкой эвтектики, в состав которой входит преимущественно висмут (99,3 весов. %). При травлении шлифа разбавленной азотной кислотой эвтектика окрасилась в темный цвет. Оболочка $RhBi_4$, по всей вероятности, препятствует кристаллам $RhBi_2$ вступать в реакцию с висмутом эвтектики для образования $RhBi_4$. Продолжительное нагревание при температурах между эвтектической и переходной точкой дает возможность этой реакции пройти до конца.

После 48 часового отжига при температуре 350° сплав, с содержанием 11,01 весов. % родия, обнаружил строение, свойственное однородному веществу. При травлении такого сплава разбавленной азотной кислотой, мы видим на шлифе кристаллические зерна, непосредственно прилегающие друг к другу. Характерные для нестоженного сплава иглообразные и листоватые кристаллы $RhBi_2$ и эвтектика совершенно исчезли. Микрограмма № 8 (табл. VII) отвечает сплаву с содержанием 10,5 весов. % родия. Часть кристаллов здесь непосредственно прилегает друг к другу, но здесь еще имеется очень небольшое количество эвтектики, окрашенной при травлении в темный цвет. Микрограмма № 7 (табл. VII) отвечает сплаву с содержанием 8,99 весов. % родия после отжига при температуре 270° в течение пяти суток. Количество эвтектики здесь гораздо больше.

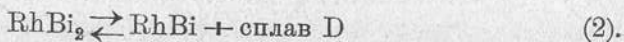
Вследствие этого же неполного перехода по реакции (1), эвтектические остановки заходят за ординату, отвечающую составу $RhBi_4$.

Кроме этих остановок, то-есть отвечающих ветви CD, переходной точке C и эвтектической, у сплавов этой области наблюдаются еще две остановки: одна, слабо выраженная, при приблизительно постоянной температуре 385° (прямая mn) и вторая,

очень хорошо выраженная, при температуре около 300° (прямая ke). Они указывают на существование, по всей вероятности, двух полиморфных разностей соединения $RhBi_4$, хотя явного максимума продолжительности этих остановок для состава $RhBi_4$ не обнаружено.

Остановки, отвечающие полиморфной разности $RhBi_4$ (прямая ke), наблюдаются и для сплавов, первичные выделения коих происходят по ветви BC.

Соединение $RhBi_2$, отвечающее ветви CD, тоже не может быть расплавлено без разложения, а имеет скрытый максимум плавления (инконгруэнтное плавление) в точке D при температуре около 772° . Здесь имеется перелом кривой и мы имеем равновесную систему:



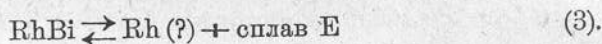
При понижении температуры ниже 772° эта реакция идет в сторону образования $RhBi_2$. При обычном охлаждении сплав, отвечающий составу $RhBi_2$ (19,81 весов. % родия), не представляется однородным, и на фоне серо-серебристого соединения $RhBi_2$ имеются розоватые выделения $RhBi$, являющиеся первичными выделениями при охлаждении сплава. На микрограмме № 9 (табл. VII) представлен снимок шлифа сплава, отвечающего составу $RhBi_2$ (19,81 весов. % родия).

При дальнейшем увеличении содержания родия, с переходом на ветвь DE, отвечающую соединению $RhBi$, количество выделений этого соединения постепенно возрастает до переходной точки E. Микрограмма № 10 (табл. VII) отвечает 23,3 весов. % родия и представляет дендритообразные выделения $RhBi$ на фоне $RhBi_2$.

На соответствующих этой области сплавов кривых охлаждения наблюдаются следующие остановки: первая, при все более понижающейся температуре от точки E при 995° до D при температуре 772° , отвечает первичному выделению кристаллов соединения $RhBi$; вторая, при постоянной температуре около 772° , отвечает переходной точке D и переходу $RhBi$ в $RhBi_2$; третья остановка, наблюдаемая и для сплавов части ветви CD при температуре около 498° (прямая ps), отвечает, по всей вероятности, полиморфной разности $RhBi_2$, хотя явного максимума продолжительности этих остановок для

состава соединения RhBi_2 здесь не замечается и вообще эта остановка довольно слабо выражена, и, наконец, для сплавов до 25 весов. % родия наблюдается еще остановка, соответствующая переходной точке С при все более понижающейся температуре. Это происходит, по всей вероятности, вследствие неполноты обменного разложения в переходной точке D.

Соединение RhBi является устойчивым до точки E, отвечающей 31,5 весов. % родия при температуре около 995° , где оно плавится с разложением (инконгруэнтное плавление). Таким образом и здесь имеется небольшой скрытый максимум, и в переходной точке E устанавливается равновесие с выделением, по всей вероятности, родия (?) по уравнению:



Начиная от точки E, на микрограммах появляются характерные выделения, количество коих постепенно возрастает. При травлении разбавленной царской водкой (1:1) они выступают в виде блестящих серебристых выделений на фоне соединения RhBi , окрашивающегося при этом в темный цвет. Микрограммы №№ 11 и 12 отвечают сплавам состава: первая составу 31,94 весов. % родия и вторая 42 весов. % родия.

Все сплавы, начиная с 31,5 весов. % родия, дают остановки при 995° , отвечающие переходной точке E. Они были прослежены вплоть до 50 весов. % родия. Возможно, что теплота выделения первых кристаллов родия (?) столь незначительна, что не могла быть обнаружена пирометром. Вторые остановки, отвечающие переходной точке D, наблюдаются при все более понижающейся температуре, и здесь они также заходят за ординату соединения RhBi . При плавлении под слоем хлористого бария при температуре $1200-1300^\circ$ при помешивании сплава фарфоровой палочкой, начиная приблизительно с 40 весов. % родия, чувствуются твердые нерасплавленные кристаллы, количество которых постепенно возрастает. При 75 весов. % родия сплав представляет густую, вязкую массу из несплавленных кристаллов и жидкого соединения RhBi . В виду тугоплавкости и сильного угара висмута, сплавы с более высоким содержанием родия не были приготовлены.

Таким образом в изучаемых сплавах мы наблюдаем некоторую инертность в химических взаимодействиях и склонность к со-

хранению неустойчивых состояний. Аналогичные явления малой скорости в химических взаимодействиях были наблюдаемы также на антимонидах железа и кадмия¹, антимонидах цинка² и фосфидах никеля³.

Эта аналогия может быть проведена и дальше. Определенные соединения сурьмы, фосфора, висмута и мышьяка с различными металлами обнаруживают полную аналогию с типами соответствующих водородистых соединений. Это отношение особенно ясно сказывается на антимонидах железа, как это было показано Н. С. Курнаковым и Н. С. Константиновым⁴.

С этой точки зрения, допуская двувалентность родия, соединение $RhBi$ может быть отнесено к типу Bi_2H_4 , аналогу жидкого фосфористого водорода. Тогда соединение $RhBi_2$ следует рассматривать как соответствующий продукт замещения водорода родием в низшем водородистом соединении BiH или Bi_2H_2 . Аналогичного соединения для фосфора неизвестно. Соединение $RhBi_2$ представляет из себя серо-серебристое, кристаллизующееся в виде игол и листов вещество. Весьма большой интерес представляет исследование его кристаллографической формы, так как среди минеральных видов мы имеем аналогично составленные вещества, так, напр., леллингит $FeAs_2$ и саффорит $(Co, Fe) As_2$, относящиеся к ромбическому или марказитовому отделению минералов колчеданного типа.

Сюда же относится и изученный Н. С. Курнаковым и Н. С. Константиновым железный диантимонид $FeSb_2$.

Соединение $RhBi_4$ может быть отнесено к типу $Bi_2\overset{I}{R}$ или $Bi_4\overset{II}{R}$, аналогу твердого фосфористого водорода P_2H . Оно представляет большой теоретический интерес и может быть отнесено к классу поли-бисмутидов. Из аналогично составленных соединений известно $AuSb_2$, полученное Фогелем⁵.

¹ Н. С. Курнаковъ и Н. С. Константиновъ. Изв. С.-Петербург. Полит. Инст., 8, 140, 1907.

² С. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., 38, 17, 1906; Zeit. anorg. Chem., 49, 484, 1906.

³ Н. Константиновъ. Изв. С.-Петербург. Полит. Инст., 9, 431, 1908.

⁴ loc. cit.

⁵ Zeit. anorg. Chem., 50, 153, 1906.

Растворимость сплавов родия с висмутом в кислотах.

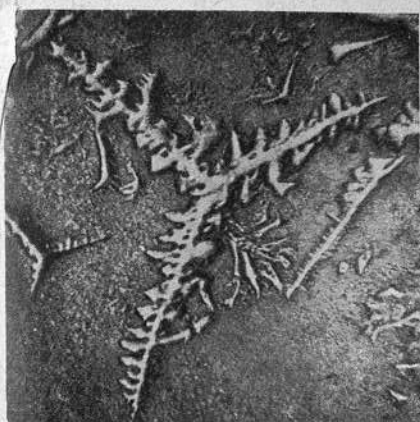
Волластон¹, открывший родий, нашел, что нерастворимый в кислотах родий может быть растворен в царской водке после сплавления с висмутом или медью. Росслер² установил, что из висмутового сплава с 2—5 весов. % родия разбавленная холодная азотная кислота извлекает только висмут, после чего остается растворимое в кипящей азотной кислоте и царской водке соединение $RhBi_4$. Велер и Метц³ подтвердили наблюдения Росслера: сплав родия с висмутом в отношении 1:20 растворяется в 50% азотной кислоте. Кроме того, они установили, что концентрация разбавленной азотной кислоты, в которой может быть растворен сплав, зависит от температуры сплавления. Так, сплав, полученный при 800—900°, с содержанием до 5% родия, легко растворяется в 20% азотной кислоте; при 700° сплав этого состава растворим лишь в 83% азотной кислоте. При сплавлении родия с висмутом в отношении 1:10 при 800° получается королек, пронизанный иглообразными кристаллами $RhBi_2$. Он не растворим полностью в горячей концентрированной азотной кислоте и растворяется в царской водке с красной окраской раствора.

Мною найдено, что сплавы, с содержанием 2—5% родия, в холодной разбавленной азотной кислоте (1:4) растворяются весьма медленно. Для извлечения избыточного висмута кислотой этой концентрации необходимо около двух недель. При этом сплав сохраняет свою первоначальную форму. При раздавливании палочкой он распадается на блестящие кристаллические агрегаты, которые растворимы в кипящей концентрированной азотной кислоте с темнобурым и в царской водке с красным окрашиванием раствора. С повышением концентрации, применяемой для растворения азотной кислоты, скорость растворения возрастает, но медленно, и при разбавлении 1:2 уже часть родия переходит в раствор, окрашивающийся в слабо-желтый цвет. При растворении при нагревании скорость растворения быстро возрастает, но при этом в раствор переходит значительное количество родия. Так, при разбавлении 1:4, сплав быстро растворяется на водяной бане с темнобурым окраши-

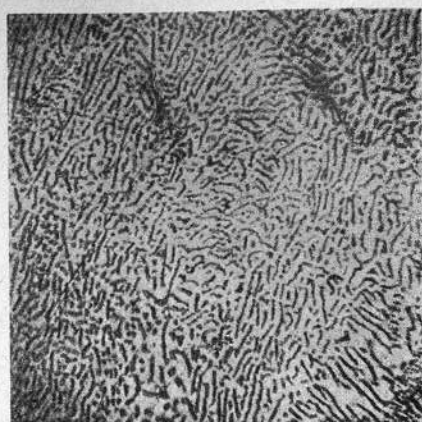
¹ loc. cit.

² loc. cit.

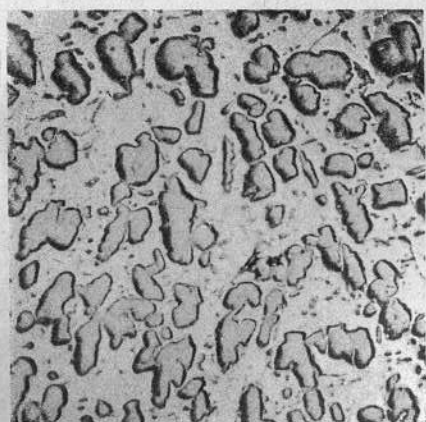
³ loc. cit.



N1. 0,5% Rh. Увелич. 20



N2. 0,7% Rh. Увелич. 140



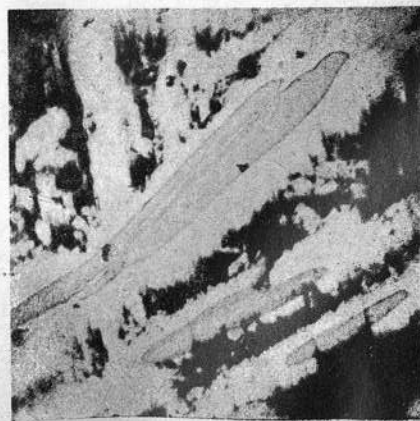
N3. 1,8% Rh. Увелич. 75



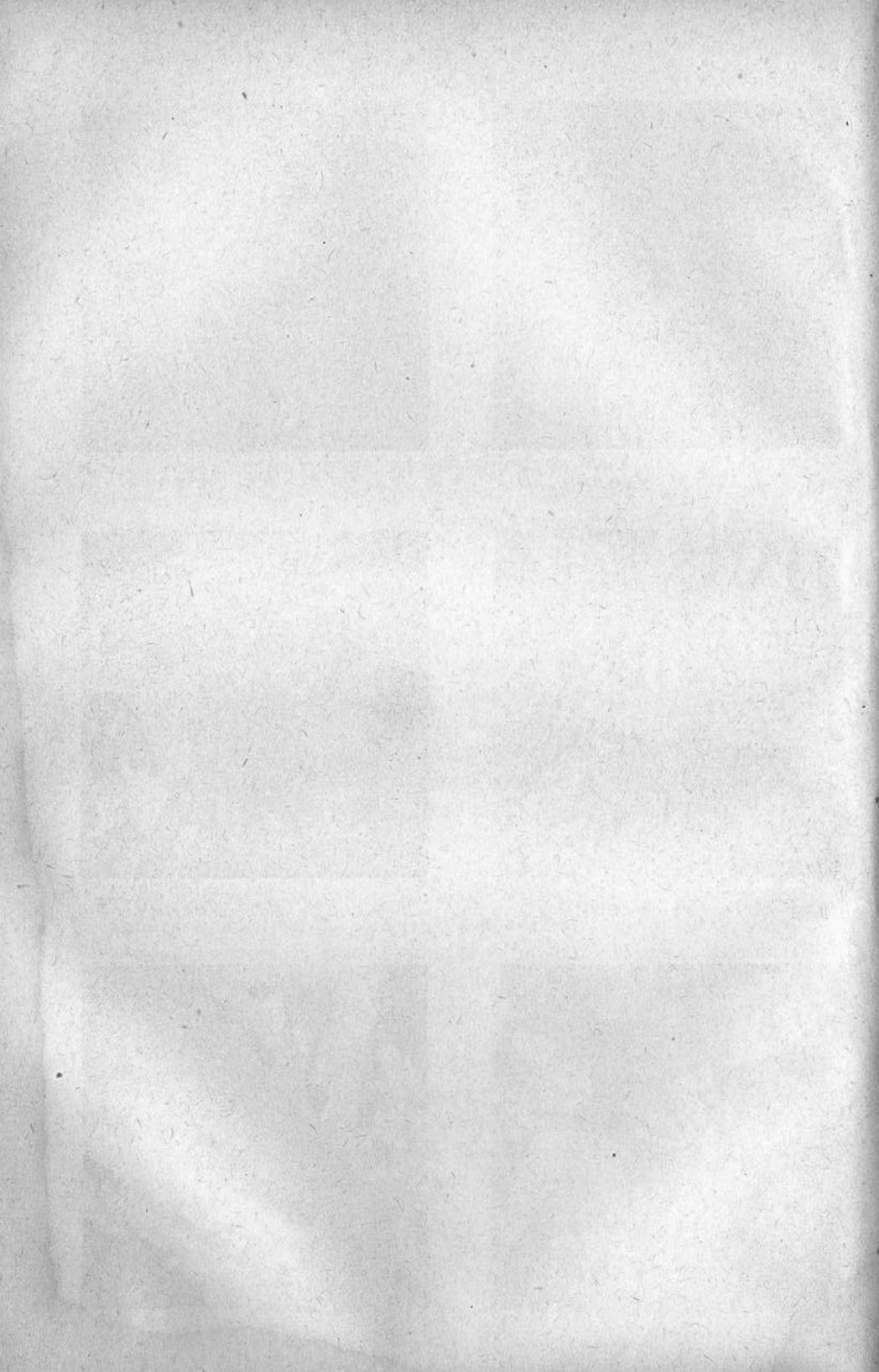
N4. 1,8% Rh. Увелич. 75

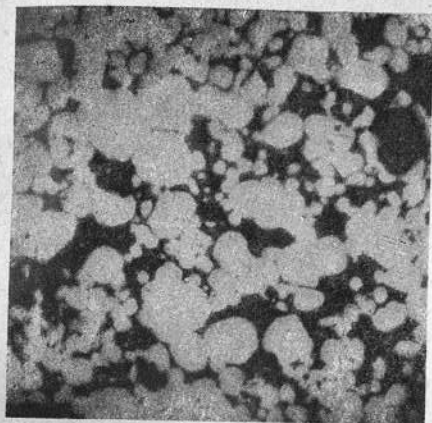


N5. 5% Rh. Увелич. 75

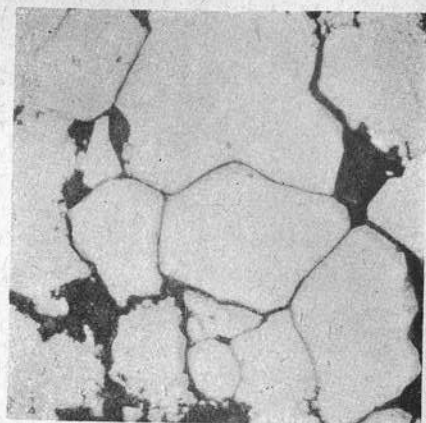


N6. 12,5% Rh. Увелич. 75

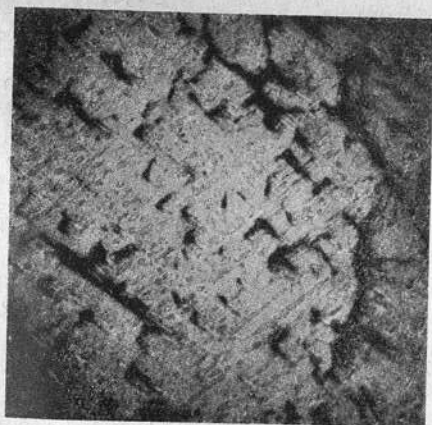




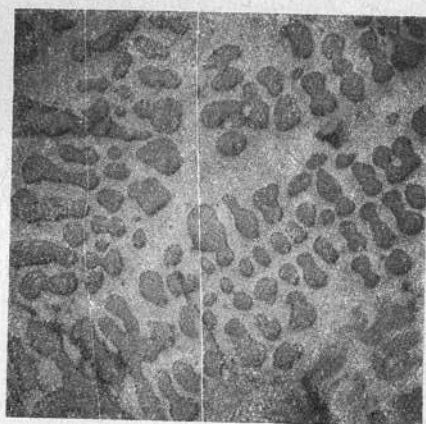
N7. 8,99 % Rh. Увелич. 75



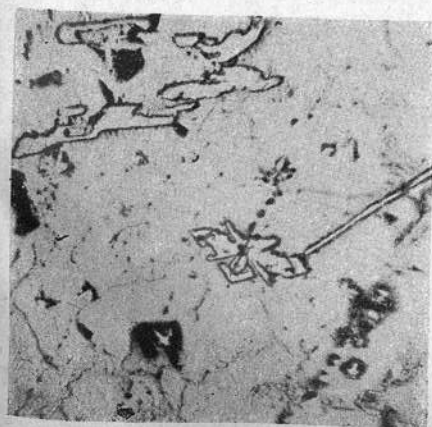
N8. 10,5% Rh. Увелич. 75



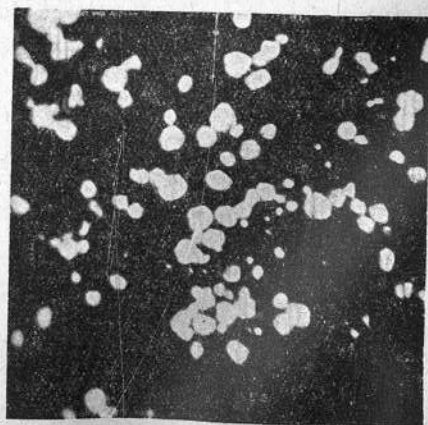
N9. 19,81% Rh. Увелич. 75



N10. 23,3% Rh. Увелич. 75



N11. 31,94% Rh. Увелич. 140



N12. 42% Rh. Увелич. 140

ванием раствора. Таким образом применение разбавленной азотной кислоты, с целью извлечения избытка висмута, не представляется при анализах выгодным, так как такое удаление, чтобы часть родия не перешла в раствор, происходит весьма медленно.

Нерастворимость сплавов в концентрированной кипящей азотной кислоте зависит от появления в сплаве соединения $RhBi_2$, что, в свою очередь, связано со скоростью охлаждения сплава. Оно возможно уже теоретически при весьма быстром охлаждении сплава с содержанием родия около 4 весовых %. При обычной скорости охлаждения оно появляется при содержании около 6 весовых %. В одном из моих опытов в сплаве с содержанием родия в 5,8% при быстром охлаждении на воздухе на микрограмме уже были видны кристаллы $RhBi_2$, окруженные оторочкой соединения $RhBi_4$, и при растворении сплава в концентрированной азотной кислоте получается весьма незначительный черный осадок. Если же охлаждение вести медленно, то кристаллы $RhBi_2$ успевают прореагировать в переходной точке и, например, микрограмма сплава с содержанием 7,78% родия не дает указаний на присутствие соединения $RhBi_2$, и сплав полностью растворим в концентрированной азотной кислоте. Поэтому, при сплавлении для перевода всего родия в состояние, растворимое в одной азотной кислоте, необходимо добавлять такое количество висмута, чтобы общее содержание родия не превышало 5—6% при обычной скорости охлаждения сплава.

Сплавы от 5—18,3% родия до переходной точки D полностью растворимы в царской водке. При более же высоком содержании родия растворение уже неполное, и для перевода всего в раствор необходимо сплавление с таким количеством висмута, чтобы содержание родия не превышало 18,3%.

Ленинград. Платиновый Институт.

Химическая Лаборатория

Горного Института.

(Поступило в редакцию 25 июля 1928 г.).