

О сплавах золота с сурьмой.

А. Т. Григорьев.

Сплавы золота с сурьмой нередко служили предметом отдельных наблюдений различных исследователей и мало изучались систематически.

В 1888 г. W. C. Roberts-Austen¹ произвел исследование механических свойств некоторых сплавов золота с небольшим содержанием различных примесей и в том числе с 0,2% Sb; наблюдения над микроструктурой этого сплава были произведены несколько позднее в исследовании F. Osmond'a и W. C. Roberts-Austen'a². F. Roessler³, сплавляя золото и сурьму в различных пропорциях и обрабатывая сплав соляной кислотой, получил нерастворимый остаток, по составу близкий к соединению Au_3Sb , существование которого Roessler признает, на основании своих исследований, вероятным.

Систематическое исследование золото-сурьмяных сплавов было впервые произведено R. Vogel'ем⁴, который определил диаграмму плавкости и исследовал микроструктуру. При этом установлено, что золото и сурьма образуют при сплавлении химическое соединение AuSb_2 , которое плавится с разложением при 460° и при застывании дает с золотом механическую смесь с эвтектикой при 24 вес. % Sb.

С избытком сурьмы соединение AuSb_2 также дает механическую смесь, не содержащую эвтектики. За последнее время L. Nowack⁵ изучал действие различных примесей (свинца, висмута, сурьмы и др.) на строение и обработку золота и его сплавов. Найдено, что сплавы с 3% и 1% Sb совершенно не-

¹ Phil. Trans., 179, 339, 1888.

² Bull. soc. encour., 1, [5], 1136, 1896.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem., 9, 31, 1895.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem., 50, 151, 1906.

⁵ Zeitschr. f. Metallkunde, 19, 238, 1927.

пригодны для механической обработки, только при понижении содержания сурьмы до 0,1% получается достаточно пластический сплав.

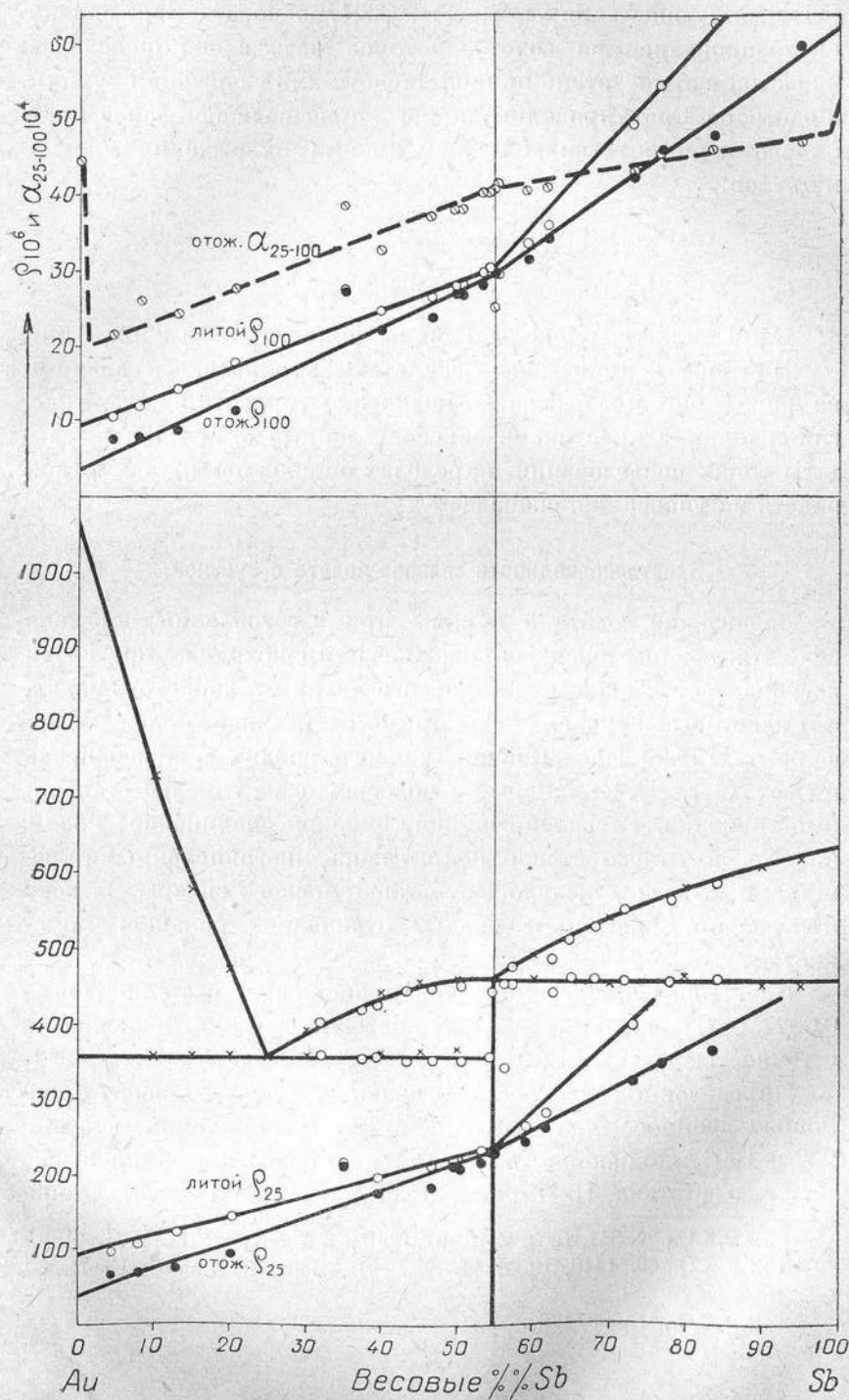
Настоящее исследование имело целью ближе исследовать сплавы золота с сурьмой, применив для этого метод электропроводности; предварительно однако был проделан термический анализ диаграммы вблизи соединения AuSb_2 .

Термический анализ.

Для исследования применялась сурьма марки Kahlbaum и золото, осажденное щавелевой кислотой. Сплавы готовились в криптовой печи в графитовом тигле под слоем древесного угольного порошка. Кривые охлаждения записаны с помощью

ТАБЛИЦА 1.

Весовые % Sb	Атомные % Sb	Начало кристаллизации	Конец кристаллизации	
			Эвтектика	Переходная точка
0	0	1063	—	—
32,00	43,57	402	358	—
37,56	49,68	418	356	—
39,89	52,12	424	356	—
43,62	55,93	442	351	—
46,81	59,08	449	351	—
50,51	62,61	451	351	—
54,65	66,41	446	355	—
56,16	67,76	453	343	—
57,45	68,90	474	—	452
62,41	73,15	487	—	443
64,71	75,05	517	—	465
68,16	77,84	532	—	463
72,07	80,89	554	—	461
78,00	85,32	565	—	458
84,00	89,60	585	—	459
100,00	100,00	630	—	—



Фиг. 1.

регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова¹. Все сплавы анализировались на золото, которое осаждалось щавелевой кислотой в присутствии винной кислоты для удержания сурьмы в растворе. Градуирование аппарата производилось нанесением на светочувствительную бумагу кривых охлаждения чистых металлов:

Pb — 327,4°

Zn — 419,4°

Sb — 630°.

Один миллиметр шкалы прибора соответствовал 2,92—3,68°.

На табл. 1 приведены результаты термического анализа, на фиг. 1 они изображены графически (кружками). Здесь же, для сравнения, крестиками нанесены данные R. Vogel'я; результаты обоих исследований в пределах ошибок опыта, как можно видеть на диаграмме, совпадают.

Электропроводность сплавов золота с сурьмой.

Сплавление золота и сурьмы при изготовлении образцов для определения электропроводности происходило под слоем легкоплавкого шлака из хлористого лития и хлористого калия, а в некоторых случаях и без предохранительного слоя в фарфоровом тигле. Насасывание жидкого сплава производилось по методу Н. И. Степанова² в подогретые на горелке стеклянные трубочки. Раскаленные еще трубочки смачивались холодной водой, отчего стекло покрывалось многочисленными трещинами и легко отделялось от металлического сплава. На всем протяжении диаграммы сплавы отличались большой хрупкостью.

Измерение диаметра палочек происходило с точностью до 0,002—0,003 мм, длина между ножами зажимов измерялась с точностью до 0,1 мм.

Определение электросопротивления производилось с помощью двойного моста Томсона в вазелиновом термостате при 25° и 100°. Подробное описание установки и методики можно найти в статьях Н. Пушина и М. Максименко³, Н. И. Степа-

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

² Ж.Р.Х.О., 40, 1448, 1908; 44, 326, 1912. Zeitschr. f. anorg. Chem., 60, 209, 1908.

³ Ж.Р.Х.О., 41, 500, 1909.

нова¹, Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного². Наблюдения произведены над литыми и отоженными сплавами; для отжига палочки, запаянные в стеклянные трубочки, нагревались при 300° в течение 5 суток. Удельное электросопротивление в омах вычислено по формуле:

$$\rho = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{R}{l},$$

где d — диаметр палочки, l — длина между ножами зажи-

ТАБЛИЦА 2.

Сплавы в литом состоянии.

Весовые % Sb	Атомные % Sb	Удельное электро- сопротивление $\rho \cdot 10^6$		Удельная электро- проводность $\lambda \cdot 10^{-4}$		Темпера- турный коэф- фициент сопротивления α_{25-100}
		25°	100°	25°	100°	
4,33	6,93	9,44	10,49	10,59	9,53	0,00154
7,92	12,37	10,72	11,95	9,33	8,37	0,00159
13,14	19,88	12,76	14,28	7,83	7,01	0,00164
20,37	29,56	15,14	18,07	6,60	5,54	0,00275
35,02	46,93	21,93	27,69	4,56	3,61	0,00384
39,87	52,10	20,15	24,68	4,96	4,05	0,00324
46,07	58,36	21,42	26,66	4,67	3,75	0,00355
49,45	61,61	22,11	27,85	4,52	3,59	0,00379
50,52	62,62	22,16	27,98	4,51	3,57	0,00259
53,27	65,16	23,51	29,68	4,25	3,37	0,00383
53,92	65,75	23,78	30,26	4,21	3,31	0,00400
54,64	66,40	23,06	24,76	4,34	4,04	0,00100
54,92	66,65	23,07	29,53	4,34	3,34	0,00412
58,84	70,11	26,72	33,62	3,74	2,98	0,00377
61,75	72,59	28,48	35,79	3,52	2,79	0,00374
72,9	81,53	40,28	49,50	2,48	2,02	0,00330
76,79	84,45	45,62	54,71	2,11	1,83	0,00284
83,50	89,25	52,22	62,71	1,92	1,60	0,00287
95,00	96,89	65,88	79,53	1,52	1,26	0,00297

¹ Ж.Р.Х.О., 44, 910, 1912.

² Ж.Р.Х.О., 41, 1182, 1909. Zeitschr. f. anorg. Chem., 64, 149, 1910.

мов, а R — показание на мосте Томсона.

Удельная электропроводность $\lambda = \frac{1}{\rho}$.

Температурный коэффициент вычислен по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100 \rho_{25} - 25 \rho_{100}}.$$

Значения удельного электросопротивления, электропроводности и температурного коэффициента для золота взяты из

Т А Б Л И Ц А 3.
Отожженные сплавы.

Весовые % Sb	Атомные % Sb	Удельное электро- сопротивление $\rho \cdot 10^6$		Удельная электро- проводность $\lambda \cdot 10^{-4}$		Темпера- турный коэф- фициент сопротивления α_{25-100}
		25°	100°	25°	100°	
0	0	2,296	2,986	43,540	33,492	0,00445
4,33	6,93	6,42	7,41	15,57	13,50	0,00215
7,92	12,37	6,51	7,70	15,37	12,99	0,00260
13,14	19,88	7,57	8,87	13,21	11,27	0,00244
20,37	29,56	9,65	11,49	10,37	8,70	0,00273
35,02	46,93	21,42	27,08	4,67	3,69	0,00386
39,87	52,10	17,95	22,04	5,57	4,54	0,00328
46,07	58,36	18,69	23,44	5,35	4,27	0,00371
49,45	61,61	21,26	26,76	4,70	3,74	0,00377
50,52	62,62	21,14	26,62	4,73	3,76	0,00378
53,27	65,16	22,04	28,09	4,54	3,56	0,00403
53,92	65,75	23,57	30,00	4,24	3,33	0,00400
54,64	66,40	23,09	29,45	4,33	3,40	0,00404
54,92	66,65	23,12	29,64	4,33	3,37	0,00415
58,84	70,11	24,64	31,46	4,06	3,18	0,00406
61,75	72,59	26,67	34,10	3,75	2,93	0,00410
72,90	81,53	32,56	42,04	3,07	2,38	0,00430
76,79	84,45	35,15	45,91	2,85	2,18	0,00455
83,50	89,25	36,79	48,16	2,72	2,08	0,00460
95,00	96,89	45,42	59,74	2,20	1,67	0,00470
100,00	100,00	44,06	59,02	2,27	1,69	0,00509

работы П. Я. Сальдау¹, а для сурьмы подсчитаны из данных de Haas'a и Gehlhoff'a (Landolt-Boernstein Tabellen).

Вычисленные величины приведены в табл. 2 и 3, графически они представлены для наглядности на той же фиг. 1, где изображена и диаграмма плавкости.

Изменение удельного электросопротивления и электропроводности, а также температурного коэффициента, с изменением состава происходит по прямой линии по обоим сторонам от ординаты с 66,66 ат. % Sb, как это свойственно механической смеси из двух компонентов. В ординате 66,66 ат. % Sb линейные отрезки пересекаются под некоторым углом, образуя сингулярную точку, отвечающую химическому соединению AuSb_2 .

Отметим здесь, что угол, образованный пересечением прямолинейных отрезков, для удельного электросопротивления при 25° и 100° — более острый для литых сплавов и более тупой — для сплавов отожженных.

При продолжении прямых линий до пересечения с ординатами чистых металлов, на ординатах отмечаются значения величин температурного коэффициента, удельного электросопротивления и электропроводности, значительно отличающиеся от установленных данных для чистых веществ; в особенности это заметно для температурного коэффициента золота. Повидимому, это — результат образования твердых растворов незначительной концентрации золота в сурьме и обратно.

Метод электропроводности дал, следовательно, результаты тождественные с данными термического анализа, подтвердил существование химического соединения AuSb_2 , найденного R. Vogel'ем, и сделал вероятным существование твердых растворов небольшой концентрации золота в сурьме и сурьмы в золоте.

При выполнении работы я неоднократно пользовался указаниями акад. Н. С. Курнакова, — пользуюсь случаем выразить ему искреннюю благодарность.

Ленинград.
Химическая Лаборатория
Горного Института.

(Поступило в редакцию 10 сентября 1928 г.).

¹ Известия Института Физ.-Хим. Анализа, т. III, вып. 1, 211, 1926.