

СІХ. Соединенія переменнаго состава въ сплавахъ таллія съ висмутомъ.

Н. Курнакова, С. Жемчужнаго и В. Тарарина.

Существованіе максимумовъ температуръ плавленія или дистектическихъ точекъ на діаграммахъ плавкости, является характернымъ признакомъ химическихъ соединеній. Въ громадномъ большинствѣ случаевъ составъ, отвѣчающій дистективамъ, подчиняется закону кратныхъ пропорцій Дальтона.

Уклоненіе дистектики отъ рачіональности состава наблюдается съ полной очевидностью на детально изслѣдованныхъ сплавахъ таллія со свинцомъ ¹⁾. Это уклоненіе было отнесено насчетъ образованія твердыхъ растворовъ смѣшаннаго III—IV типа классификаціи Розебума.

Еще болѣе замѣчательный примѣръ представляетъ намъ система таллій—висмутъ. Здѣсь имѣется три ирраціональныхъ максимума температуръ плавленія, принадлежащихъ тремъ отдѣльнымъ фазамъ.

Способность элементовъ II-й группы періодической системы—Al, Hg, Tl, Pb, Bi—къ образованію твердыхъ растворовъ другъ съ другомъ проявляется на этой системѣ весьма своеобразно.

Первыя систематическія изслѣдованія надъ сплавами таллія съ висмутомъ принадлежатъ Гейкоку и Невиллю ²⁾.

¹⁾ Н. Курнаковъ и Н. Пушкинъ Журн. Р. Хим. Общ. 38, 1146 (1906); Z. anorg. Chem., 52, 430 (1907).—Lewkonja. Z. anorg. Chem., 52, 452 (1907).—Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Журн. Р. Хим. Общ. 41, 1182 (1909); Z. anorg. Chem. 64, 149 (1909).

²⁾ Heuscock a. Neville. Journ. Chem Soc. 65, 33 (1894).

Полученная этими наблюдателями кривая плавкости была неполной, такъ какъ измѣренія относились къ области концентрации 0%—41% ат. Ві. Со всей тщательностью, какою вообще отличаются работы Гейкока и Невилля, были определены два максимума. Изъ нихъ первый максимумъ лежитъ ок. 99,2% Тl, второй же—между 86%—85,5% Тl. Гейкокъ и Невилль полагали, что эти дистектики въ сплавахъ, богатыхъ талліемъ, зависятъ отъ присутствія нѣкоторыхъ количествъ примѣсей въ талліи. Но эта возможность вліянія примѣсей на видъ кривой плавкости — не подтверждается позднѣйшими изслѣдователями. Наблюденія, произведенныя съ препаратами различнаго происхожденія, согласуются въ предѣлахъ погрѣшностей опыта съ измѣреніями Гейкока и Невилля.

Въ 1906 году Н. Курнаковъ и С. Жемчужный ¹⁾ определили полную термическую діаграмму системы таллій—висмутъ и нашли, что она обладаетъ тремя максимумами, атомная концентрація которыхъ не выражается простыми кратными отношеніями. Положенія первыхъ двухъ дистектикъ при 0,8% и 12,03% ат. Ві согласовались съ данными Гейкока и Невилля. Составъ третьяго, очень ясно выраженнаго максимума отвѣчалъ 62,8% ат. Ві.

Въ концѣ того же 1906 года появилось изслѣдованіе кривой плавкости сплавовъ таллія съ висмутомъ М. Чикашиге ²⁾ въ Лабораторіи проф. Г. Таммана въ Геттингенѣ. Чикашиге указываетъ на существованіе опредѣленнаго химическаго соединенія состава Tl_3Bi_5 , соответствующаго третьему температурному максимуму кривой плавкости съ концентраціей, въ 62,5% ат. Ві. На таблицѣ I-ой изображены характерныя точки двойной системы таллій—висмутъ, полученныя М. Чикашиге:

¹⁾ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Журн. Р. Хим. Общ. 38 899. Засѣданіе Отдѣленія Химіи 11-го мая 1906 года.

²⁾ M. Chikashige. Z. anorg. Chem., 51, 328, (1906). Прислано въ редакцію Z. anorg. Chem. 6-го октября 1906 года (н. ст.)

Таблица I.

Атомн. %/%.	1-й ма- ксимумъ А.	Эвтектика В.	2-й ма- ксимумъ С.	Эвтектика D.	3-й ма- ксимумъ Е.	Эвтектика F.
Bi	1,47	6,88	11,06	46,5	62,5	79,68
Tl	98,53	93,12	88,94	53,5	37,5	20,32

Съ цѣлью разъяснить указанныя противорѣчія въ результатахъ термическихъ наблюдений нами произведено сравнительное изслѣдованіе различныхъ физико-химическихъ свойствъ талліево-висмутовыхъ сплавовъ, причемъ особенное вниманіе было обращено на область выдѣленія фазы, которой соотвѣтствуетъ названный третій максимумъ.

Въ первой главѣ будутъ описаны наши термическія наблюденія, во второй, электропроводность и температурный коэффиціентъ сопротивленія, въ третьей—твердость и текучесть и въ четвертой—микроструктура изученныхъ тѣлъ.

Глава I.

Діаграмма плавкости.

Приготовленіе сплавовъ. Таллій, какъ сильно окисляющійся металлъ, приходилось передъ каждымъ взвѣшиваніемъ обмывать въ водѣ, которая освобождала металлъ отъ слоя покрывающихъ его поверхность окисловъ, сравнительно легко растворяющихся въ водѣ. Отвѣшенные количества таллія и висмута ¹⁾ сплавлялись въ графитовыхъ тигляхъ подъ слоемъ параффина. Повторныя взвѣшиванія корольковъ послѣ окончанія термическихъ измѣреній указывали, что потери металловъ отъ окисленія почти не существовали.

¹⁾ Металлическій висмутъ и таллій употреблялись въ видѣ чистыхъ Гальбаумовскихъ препаратовъ.