

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

И. И. ЧЕРНЯЕВА, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА и А. В. БАБАЕВОЙ

ВЫПУСК 20

5756.

БИБЛИОТЕКА
Химической Группы
Академии Наук СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

В. Г. Кузнецов. Рентгенографическое исследование сплавов палладий—золото—серебро	5
✓ А. Д. Гельман и Е. А. Мейлах. К теории и практике комплексных соединений с ненасыщенными молекулами	21
✓ Д. И. Рябчиков. О координационной прочности некоторых заместителей у платины	42
(+) А. М. Рубинштейн. Новый тип комплексных соединений платины	53
✓ В. В. Лебединский и В. А. Головня. Нитрильные соединения платины . .	84
✓ В. В. Лебединский и В. А. Головня. К методике получения некоторых аммиачных соединений двухвалентной платины	95
✓ В. В. Лебединский и Р. К. Корабельник. Новые соединения платины с аминосульфоновой кислотой	99
И. И. Черняев и И. Б. Литвак. Оптическая деятельность соединений четырехвалентной платины	107
(+/-) А. В. Бабаева. Спектры поглощения комплексных соединений благородных металлов	115
Н. В. Белов, Г. Б. Бокий и Г. Л. Трусевич. Рентгенографическое исследование структуры соли Жерара	125
М. М. Якшин. О диэлектрической постоянной некоторых комплексных соединений платины	132
Д. И. Рябчиков. Электрометрическое титрование как метод определения некоторых вопросов, связанных со строением внутренней сферы комплексов . . .	139
А. А. Гринберг и Е. А. Максимюк. Купротитрическое титрование платины и иридия	149
А. В. Бабаева, В. И. Белова и С. А. Боровик. Спектральный анализ малых количеств иридия и родия в платиновых препаратах	168
А. В. Бабаева, В. И. Белова и Л. А. Назарова. Спектральное количественное определение палладия в платине, платины в палладии и родия в иридии	172
В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пузыкина. Исследование системы золото—палладий—платина	176
В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Исследование системы золото—палладий—серебро	225
В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Твердость и микроструктура сплавов железа с иридием	240

БИБЛИОТЕКА
 Химической Группы
 Академии Наук СССР

**БИБЛИОТЕКА
Химической Группы
Академии Наук СССР**

В. Г. КУЗНЕЦОВ

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ
ПАЛЛАДИЙ — ЗОЛОТО — СЕРЕБРО**

Палладий, золото и серебро имеют одинаковую кристаллическую структуру — куб с центрированными гранями. Как видно из табл. 1, параметр

Таблица 1

Элемент	Атомный вес	Параметр решетки Å	Радиус атома, Å
Pd	106.70	3.881 ₇	1.372 ₄
Ag	107.88	4.077 ₈	1.441 ₇
Au	197.20	4.0700	1.439 ₀

решетки и атомный радиус палладия меньше, чем у золота и серебра, приблизительно на 4.7%. Параметр решетки золота меньше параметра решетки серебра на 0.0074 Å, т. е. всего на 0.18%. Атомные радиусы золота и серебра, по Гольдшмидту, также почти совпадают.

Золото и серебро, находящиеся в первой группе периодической системы Менделеева, имеют по одному валентному электрону на один атом; палладий, находящийся в восьмой группе, имеет нуль валентных электронов.

Исходя из теории Джонса (1), Агеев (2) показал, что в сплавах, образованных металлами первой и восьмой групп периодической системы с указанными характеристиками кристаллической структуры, электронной концентрации и радиусов атомов, теоретически следует ожидать непрерывные ряды твердых растворов, так как предел электронной концентрации для сохранения энергетической устойчивости кубической решетки с центрированными гранями, равный 1.36, не будет достигнут при любой комбинации данных элементов.

Действительно, двойные сплавы палладий—золото (3), палладий—серебро (4) и золото—серебро (5) дают непрерывные ряды твердых растворов, устойчивые при всех температурах. Параметр решетки сплавов палладий—серебро, по совпадающим данным Крюгера и Сакловского (6), Крюгера и Гема (7), Штенцеля и Виртса (8), непрерывно увеличивается с ростом серебра в твердом растворе по кривой, отклоняющейся от закона Вегарда (9) в сторону сжатия. При концентрациях 40—60 ат. % Ag это отклонение максимально и равно 0.0010—0.0012 Å (6).

В системе золото—серебро, как показали Закс и Виртс (10), параметр решетки также изменяется по кривой, отклоняющейся от закона Вегарда

в сторону сжатия решетки. Замечательно здесь то, что наибольшие отклонения смешены в сторону золота, а абсолютные значения параметра решетки этих сплавов в области минимума меньше, чем у чистого золота.

Измерения параметра решетки золото-палладиевых сплавов, проведенные Хольгерсоном и Седстремом (11) и Мундтом (12), показали также отклонения в сторону сжатия найденных значений параметра от вычисленных по закону Вегарда. Однако более точные измерения Штенцеля и Виртса (8) указывают на прямолинейную зависимость параметра решетки этих сплавов от состава, выраженного в атомных процентах.

Вполне естественно ожидать, что и тройные сплавы золото — палладий — серебро при любых комбинациях компонентов образуют также непрерывный ряд тройных твердых растворов. Термический и микроскопический анализ, а также исследования твердости, временного сопротивления разрыву, электрических свойств, проведенные Немиловым, Рудницким, Видусовой (13), полностью подтвердили указанное предположение.

В дальнейшем было необходимо произвести рентгенографическое исследование сплавов всей системы с целью окончательного подтверждения существования непрерывного ряда тройных твердых растворов и рассмотрения закономерностей изменения параметра решетки от состава тройного твердого раствора. Подобные примеры в литературе не описаны. Немилов, Рудницкий и Видусова пошли навстречу нашей просьбе произвести рентгенографическое исследование указанных тройных сплавов и любезно предоставили нам образцы всех исследованных сплавов в виде проволоки диаметром 0.5 мм.

Методика работы

Рентгенограммы получались в камерах Дебая с диаметром кассеты около 57.3 мм, на медном излучении. Для повышения точности измерений постоянной решетки, проволоки 0.5 мм были вновь протянуты до 0.2 мм в диаметре, а рентгенопленка закладывалась по способу Страуманиса (14). Образцы проволоки после протяжки до 0.2 мм отжигались в вакууме в кварцевых трубках при 800° в течение 30 мин. и охлаждались с печью. Такой режим отжига для снятия наклепа и внутренних напряжений, рекомендованный Рудницким, оказался вполне достаточным. Рентгенограммы, полученные с образцов после такого отжига, имели нормальный вид. Характерного размытия линий в результате наклена, текстуры протяжки и точечных линий, указывающих на крупное зерно вследствие рекристаллизации, на рентгенограммах почти не наблюдалось. В результате линии дублета K_{α_1} и K_{α_2} меди хорошо можно было промерять, начиная с линии (331), с углом отражения, равным около 57° (см. фиг. 2). Как показали специальные опыты, отжиг при $1000-1100^{\circ}$ неблагоприятно отражается на указанных сплавах вследствие значительного выгорания серебра с поверхности образца. Промер линий рентгенограмм производился с точностью ± 0.1 мм до средины линий по способу Страуманиса (14). При расчетах поправка на поглощение не делалась, так как образцы были достаточно тонкого диаметра. Полученные значения параметра решетки откладывались в зависимости от угла скольжения θ , и экстраполяцией кривой на 90° по Кетману (15) находились окончательные значения параметра решетки для каждого сплава. Точность определений параметров $\pm 0.0005 \text{ \AA}$.

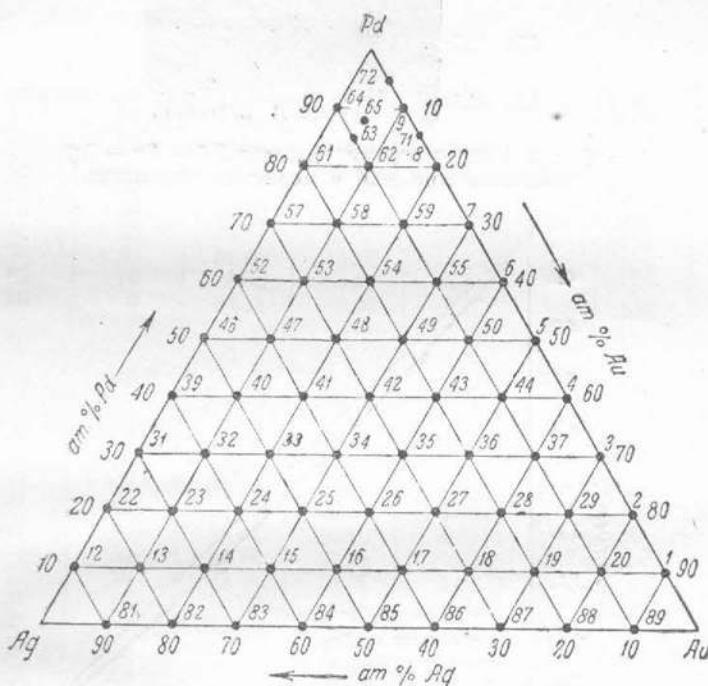
С целью сравнения был изучен также ряд сплавов двойных систем: палладий — золото, палладий — серебро, золото — серебро.

Результаты фазового анализа

Составы изученных сплавов (табл. 2, фиг. 1) располагались на разрезах с постоянным содержанием одного из компонентов через 10 ат %.

Все полученные рентгенограммы двойных и тройных сплавов с несомненностью указывали на кубическую гранецентрированную решетку. Для примера на фиг. 2 представлены рентгенограммы лучевого разреза от палладия на сторону $Au - Ag$ с атомным отношением $Au : Ag = 1:1$. Видна идентичность рентгенограмм и закономерное смещение линий к центральному пятну по мере увеличения суммы примесей золота и серебра.

Такой же результат получался при отжиге сплавов в течение 1 часа при 1100° и закалке с этой температуры.



Фиг. 1. Составы исследованных сплавов $Pd - Au - Ag$

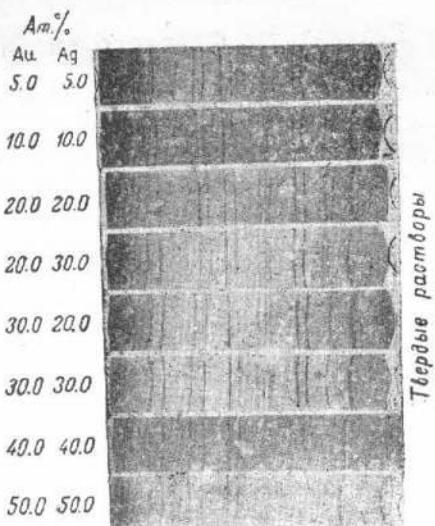
Эти данные определенно указывают на наличие непрерывного ряда тройных твердых растворов в системе $Pd - Au - Ag$ в закаленном и отожженном состояниях.

Закономерности изменения параметра решетки в тройном твердом растворе

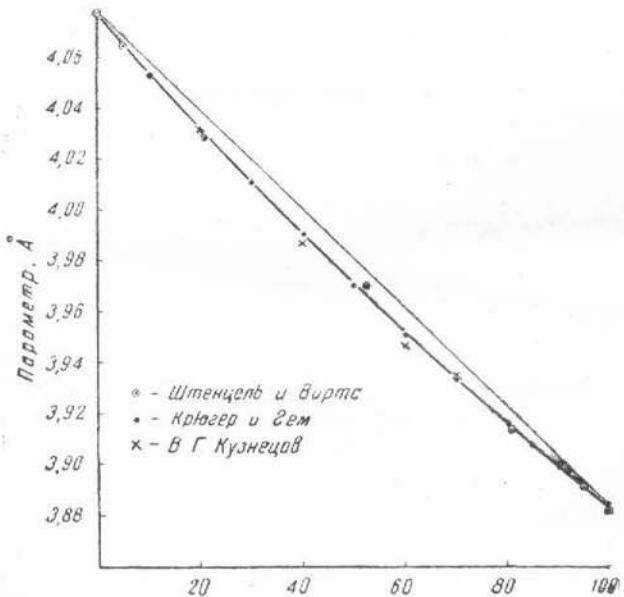
Убедившись в наличии непрерывного ряда тройных твердых растворов в системе, мы рассчитали рентгенограммы для всех сплавов и определили, как выше указано, параметр решетки для установления зависимости изменения параметра от состава сплава.

Полученные результаты изменений параметра решетки по разрезам с постоянным содержанием палладия сведены в табл. 2.

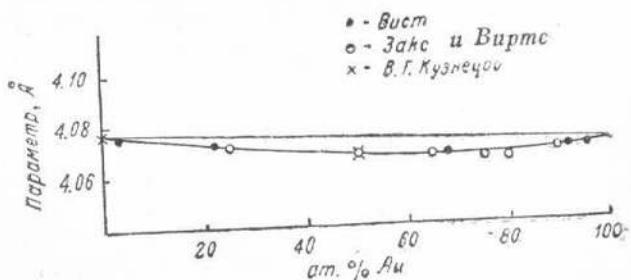
Для сравнения сопоставим сначала наши данные с имеющимися в литературе для двойных систем.



Фиг. 2. Рентгенограмма сплавов Pd - Au - Ag
(отожжены при 800° и медленно охлаждены)



Фиг. 3. Постоянные решетки сплавов Pd - Ag



Фиг. 4. Постоянные решетки сплавов Ag - Au.

Таблица 2

Изменение параметра решетки сплавов твердого раствора системы Pd — Au — Ag по разрезам с постоянным содержанием Pd

№ сплавов	Атомные %		Весовые %		Параметр решетки Å		Разница
	Au	Ag	Au	Ag	найдено	вычислено	
Pd	—	—	—	—	3.8817	3.8817	—
I. Разрез 10 ат. % Pd							
12	0	90	0.00	90.1	4.0521	4.0581	-0.0061
13	10	80	16.89	73.96	4.0500	4.0573	-0.0073
14	20	70	29.28	56.07	4.0480	4.0565	-0.0085
15	30	60	43.96	48.11	4.0495	4.0557	-0.0062
16	40	50	54.97	37.59	4.0480	4.0549	-0.0069
17	50	40	64.68	28.31	4.0448	4.0541	-0.0093
18	60	30	73.32	20.06	4.0470	4.0533	-0.0063
19	70	20	81.06	12.67	4.0460	4.0525	-0.0065
20	80	10	88.02	6.02	4.0470	4.0517	-0.0047
1	90	0	94.33	0.00	4.0484	4.0509	-0.0025
II. Разрез 20 ат. % Pd							
22	0	80	0.00	80.18	4.0310	4.0385	-0.0075
23	10	70	16.91	64.78	4.0245	4.0377	-0.0132
24	20	60	31.42	51.58	4.0225	4.0369	-0.0144
25	30	50	44.00	40.13	4.0242	4.0361	-0.0119
26	40	40	55.01	30.10	4.0215	4.0353	-0.0138
27	50	30	64.74	21.25	4.0240	4.0345	-0.0105
28	60	20	73.38	13.38	4.0270	4.0337	-0.0067
29	70	10	81.12	6.34	4.0262	4.0329	-0.0014
2	80	0	88.08	0.00	4.0335	4.0321	+0.0014
III. Разрез 30 ат. % Pd							
31	0	70	0.00	70.23	4.010 ¹	4.0189	-0.0089
32	10	60	16.93	55.58	4.0055	4.0181	-0.0126
33	20	50	31.45	43.02	3.9990	4.0173	-0.0183
34	30	40	44.04	32.12	3.9986	4.0165	-0.0179
35	40	30	55.06	22.59	3.9977	4.0157	-0.0180
36	50	20	64.79	14.18	4.0044	4.0149	-0.0105
37	60	10	73.43	6.70	4.0091	4.0141	-0.0050
3	70	0	81.18	0.00	4.0120	4.0133	-0.0013
IV. Разрез 40 ат. % Pd							
39	0	60	0.00	60.27	3.9870	3.9993	-0.0123
40	10	50	16.95	46.37	3.9880	3.9985	-0.0105
41	20	40	31.48	34.45	3.9860	3.9977	-0.0177
42	30	30	44.08	24.12	3.9890	3.9969	-0.0059
43	40	20	55.11	15.07	3.9873	3.9961	-0.0088
44	50	10	64.84	7.09	3.9880	3.9953	-0.0073
4	60	0	73.49	0.00	3.9920	3.9945	-0.0025

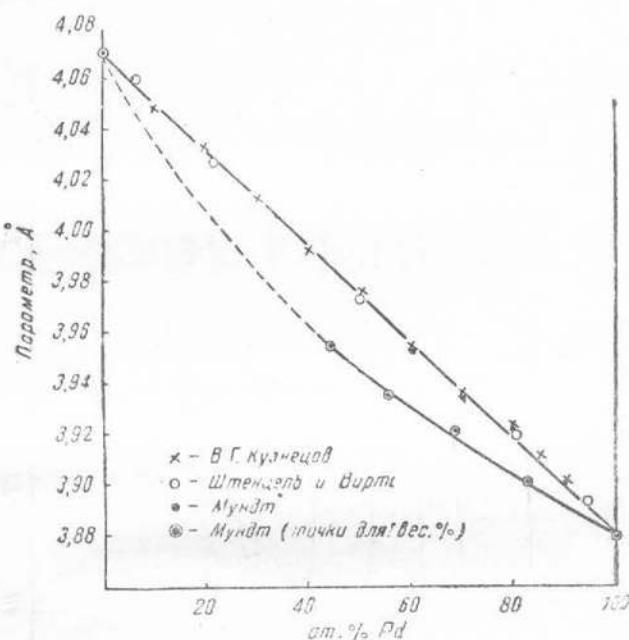
№ сплавов	Атомные %		Весовые %		Параметр решетки, Å		Разница
	Au	Ag	Au	Ag	найдено	вычислено	
V. Разрез 50 ат. % Pd							
46	0	50	0.00	50.32	3.970 ¹	3.9797	-0.0097
47	10	40	16.96	37.13	3.9715	3.9789	-0.0074
48	20	30	31.51	25.86	3.9720	3.9781	-0.0061
49	30	20	44.12	16.09	3.9710	3.9773	-0.0063
50	40	10	55.15	7.54	3.9736	3.9765	-0.0029
5	50	0	64.89	0.00	3.9763	3.9757	+0.0006
VI. Разрез 60 ат. % Pd							
52	0	40	0.00	40.27	3.9460	3.9601	-0.0141
53	10	30	16.98	27.88	3.9523	3.9593	-0.0070
54	20	20	31.54	17.26	3.9558	3.9585	-0.0027
55	30	10	44.16	8.05	3.9568	3.9577	-0.0009
6	40	0	55.20	0.00	3.9545	3.9569	-0.0024
VII. Разрез 70 ат. % Pd							
57	0	30	0.00	30.23	3.9347	3.9405	-0.0058
58	10	20	17.00	18.60	3.9360	3.9397	-0.0037
59	20	10	31.57	8.64	3.9403	3.9389	+0.0014
7	30	0	44.20	0.00	3.9375	3.9381	-0.0006
VIII. Разрез 80 ат. % Pd							
61	0	20	0.00	20.18	3.9160 ¹	3.9209	-0.0049
62	10	10	17.02	9.31	3.9203	3.9201	+0.0002
8	20	0	31.60	0.00	3.9240	3.9193	+0.0047
IX. Разрез 85 ат. % Pd							
—	0	15	0.00	15.14	3.908 ¹	3.9111	-0.1031
68	5	10	8.85	9.69	3.9088	3.9107	-0.0019
71	15	0	24.59	0.00	3.9120	3.9099	+0.0021
X. Разрез 90 ат. % Pd							
64	0	10	0.00	10.49	3.899 ¹	3.9013	-0.0023
65	5	5	8.86	4.85	3.9015	3.9009	+0.0006
9	10	0	17.06	0.00	3.9023	3.9005	+0.0018
XI. Разрез 0% Pd; Au — Ag — по данным Виста (5)							
Ag	0	100	0.00	100.00	4.0778	—	—
82	20	80	31.36	68.64	4.0720	4.0762	-0.0042
84	40	60	54.92	45.08	4.0690	4.0747	-0.0057
85	50	50	64.63	35.36	4.0688	4.0739	-0.0051
87	70	30	81.00	19.00	4.0660	4.0723	-0.0063
89	90	10	94.27	5.73	4.0670	4.0708	-0.0038
Au	100	0	100	0.00	4.0700	4.0700	0.00

1 По данным Штенцеля и Виртса (8).

Сплавы $Pd - Ag$. Из фиг. 3 следует хорошее совпадение наших результатов с данными Штенцеля и Виртса (8), Крюгера и Гема (7). Все точки изменения параметра с составом ложатся на одну кривую, указывающую на отклонение от закона Бегарда в сторону небольшого сжатия решетки.

Сплавы $Au - Ag$. Полученное нами значение параметра решетки сплава с 50% ат. золота удовлетворительно совпадает с кривой изменения параметра с составом (фиг. 4), полученной Заксом и Виртсом (10).

Сплавы $Au - Pd$. Ввиду разногласий о виде кривой изменения параметра с составом для двойных сплавов $Au - Pd$, было проведено детальное исследование указанных сплавов. Полученные результаты на фиг. 5 сопоставлены с данными Штенцеля и Виртса (17) и Мундта (12). Видно, что наши данные подтверждают вывод Штенцеля и Виртса об отсутствии отклонений от закона Бегарда для сплавов $Au - Pd$ и противоречат результатам Мундта.

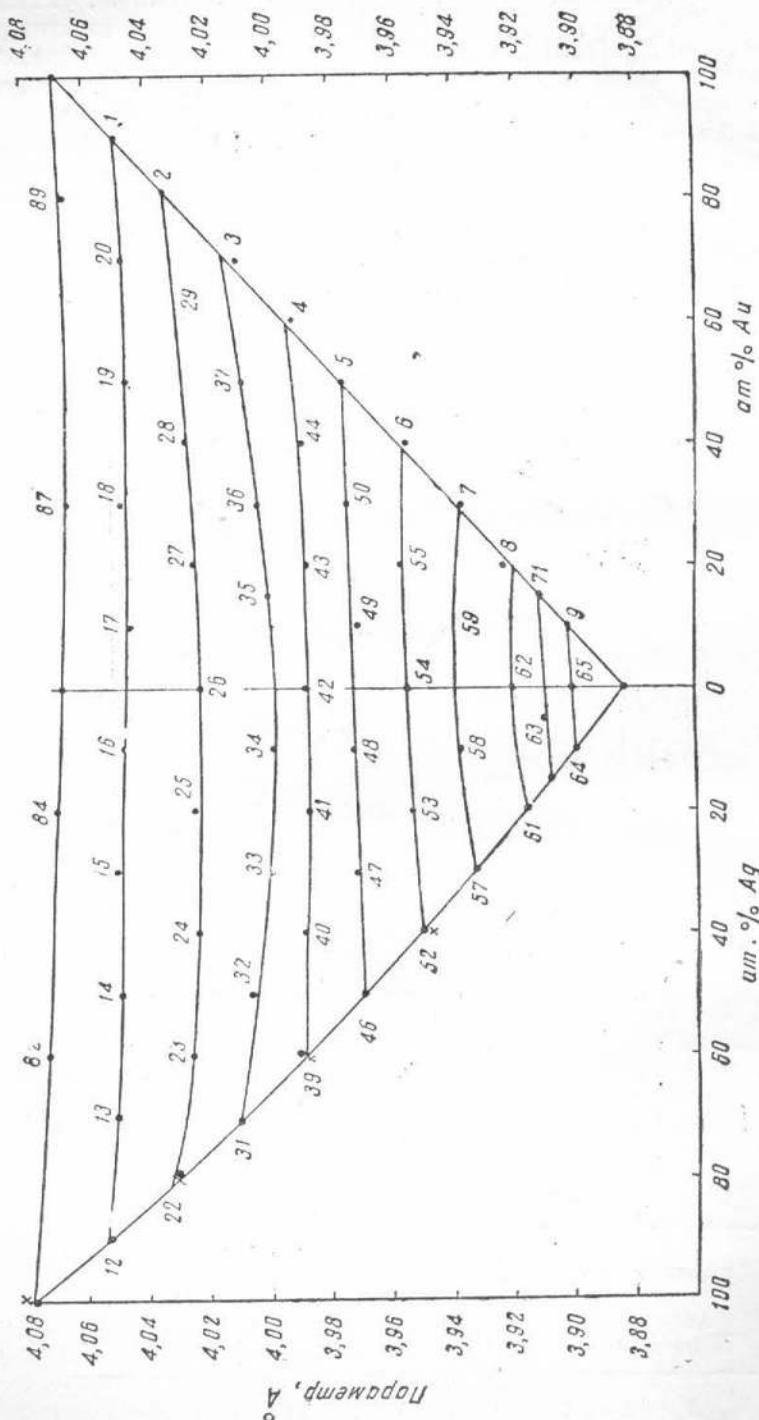


Фиг. 5. Постоянные решетки сплавов $Pd - Au$

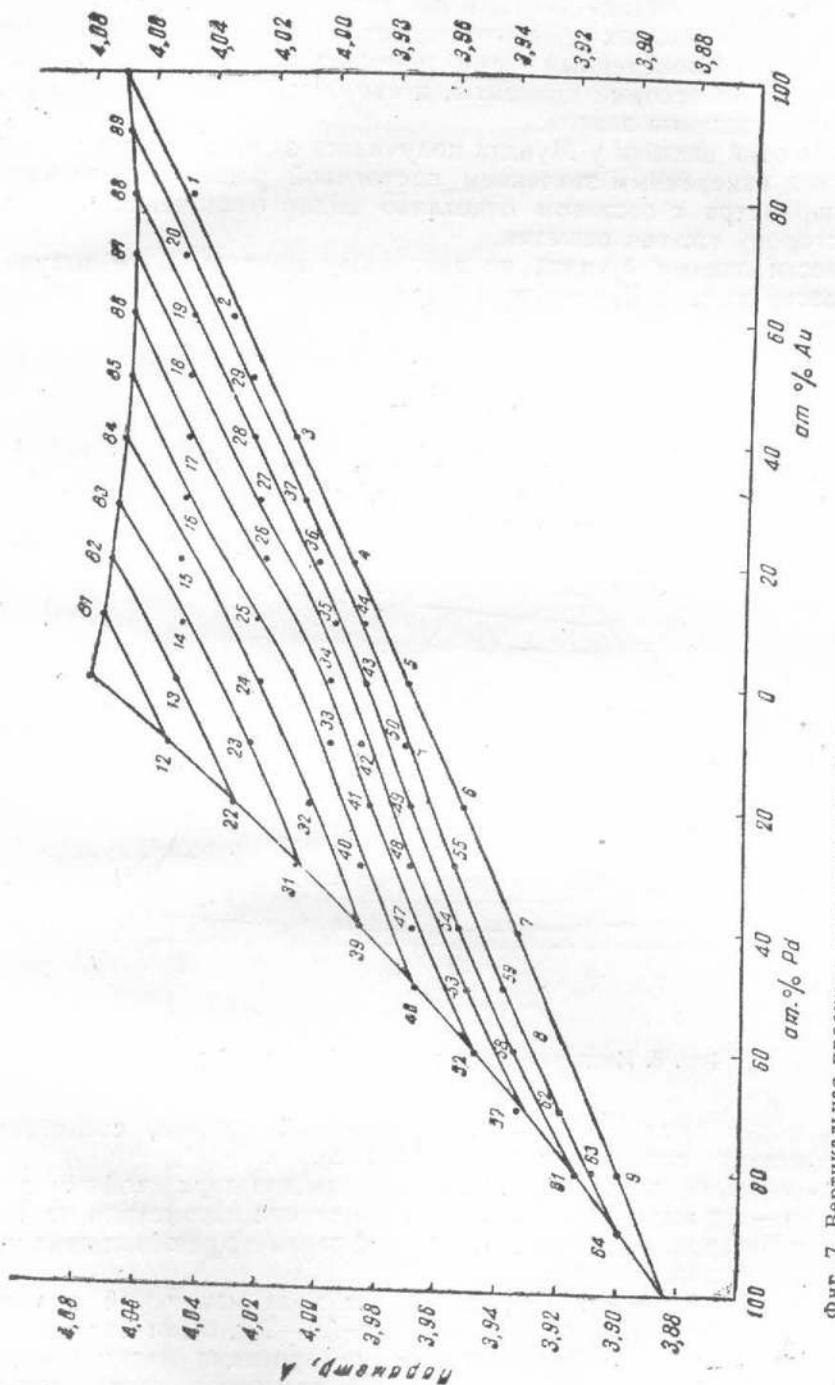
При выяснении причины разногласий мы обнаружили в работе Мундта (12) ошибку, приведшую его к неправильному выводу. В таблице изменений параметра решетки с составом в работе Мундта вместо вес. % Au стоят ат. % Au и наоборот. Приведем эту таблицу из работы Мундта (табл. 3).

Таблица 3

Вес. % Au	Ат. % Au	Параметр решетки, Å		Разница
		измеренн.	вычисл.	
0	0	3.880	3.880	—
10	17.0	3.901	3.912	0.011
20	31.5	3.921	3.939	0.018
30	44.2	3.935	3.963	0.028
40	54.4	3.954	3.983	0.029
100	100	4.070	4.070	—



Фиг. 6. Вертикальная проекция параметрической поверхности на грань призмы, параллельную Ag — Au

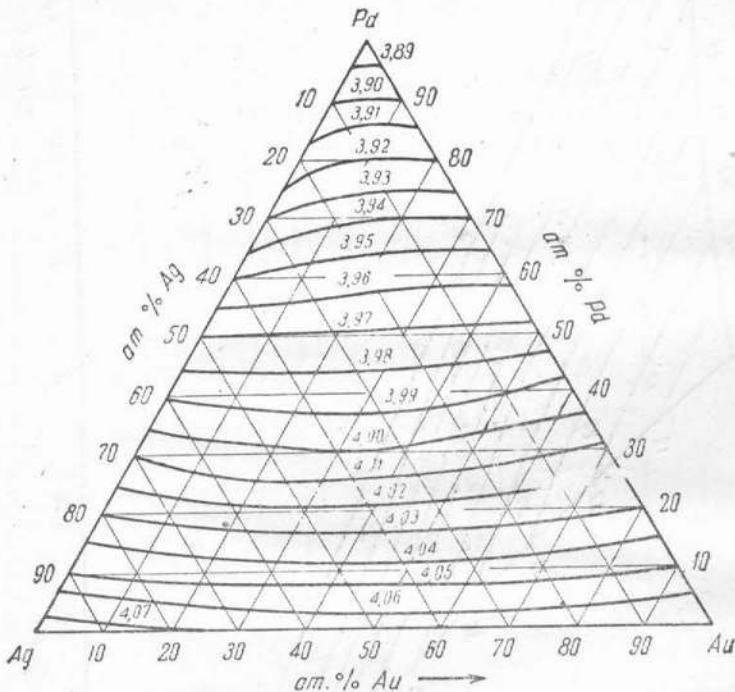


Фиг. 7. Вертикальная проекция параметрической поверхности на грань призмы, параллельную $Pd - Au$

Ясно, что в сплаве золота (ат. вес 197.2) с палладием (ат. вес 106.7) при пересчете определенного состава на весовые и атомные проценты, для золота величина весовых процентов будет больше атомных, а в таблице Мундта наоборот. Проведенный нами пересчет показал, что в первой колонке таблицы не весовые проценты, а атомные, а во второй не атомные, а весовые проценты золота.

Вследствие этой ошибки у Мундта получилась заметная разница между вычисленным и измеренным значением постоянной решетки, а на кривой изменения параметра с составом отчетливо видно отклонение от закона Вегарда в сторону сжатия решетки.

Если нанести данные Мундта на диаграмму правильно, то получится полное согласие данных Штенцеля и Виртса, Мундта и наших. Все точки



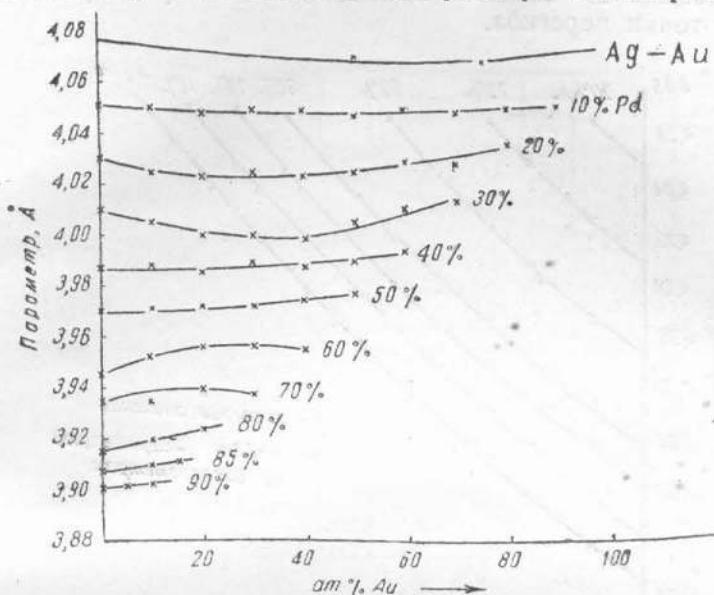
Фиг. 8. Изопараметры сплавов Pd — Au — Ag

удовлетворительно укладываются на аддитивной прямой, соединяющей параметры решетки палладия и золота (фиг. 5).

Таким образом, по совпадающим результатам для двух двойных систем Pd — Ag и Au — Ag имеется отклонение в изменении параметров от закона аддитивности Вегарда, а для системы Au — Pd параметр решетки изменяется с составом аддитивно.

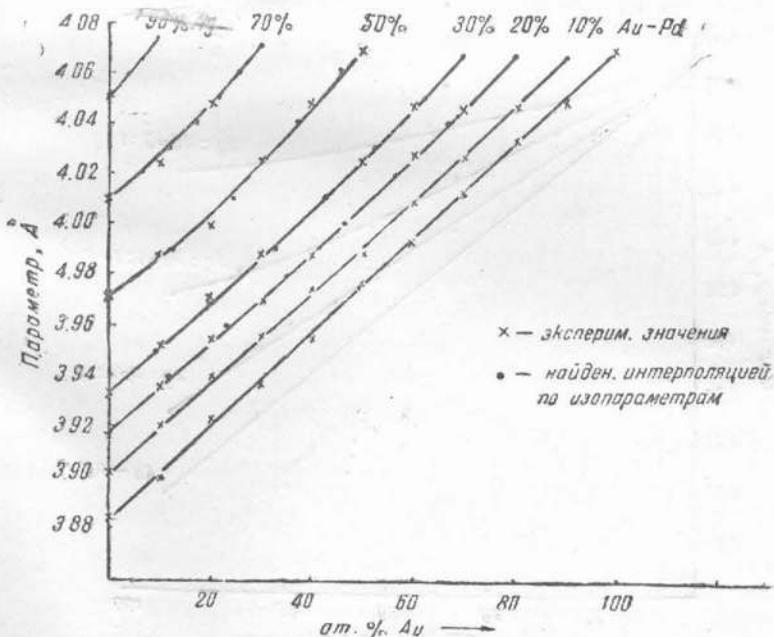
Сплавы Pd — Au — Ag. Для обозрения хода изменений параметра решетки с составом в тройной системе Pd — Au — Ag, были построены по методу Андерсена и Джета (16) вертикальные проекции параметрической поверхности на грань призмы, параллельную стороне концентрационного треугольника Au — Ag (фиг. 6) и тоже на грань, параллельную стороне Au — Pd (фиг. 7). С помощью этих проекций легко можно было построить на плоскости концентрационного треугольника линии одинаковых значений параметров — изопараметры (фиг. 8). При помощи изопараметрических кривых и экспериментальных данных получены кривые изменения параметров по различным разрезам всей системы.

Все особенности изменений параметра решетки тройных твердых растворов по существу выявляются на изопараметрических кривых (фиг. 8).



Фиг. 9. Постоянные решетки сплавов $Pd - Au - Ag$ по разрезам с постоянным содержанием палладия

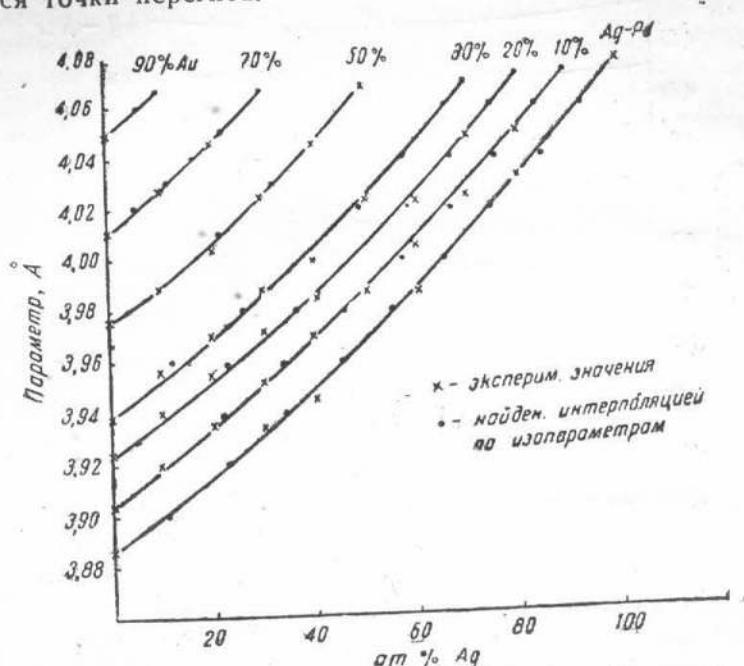
По мере увеличения палладия в тройных сплавах, параметр решетки закономерно уменьшается, а изопараметры меняют свою кривизну. Прибли-



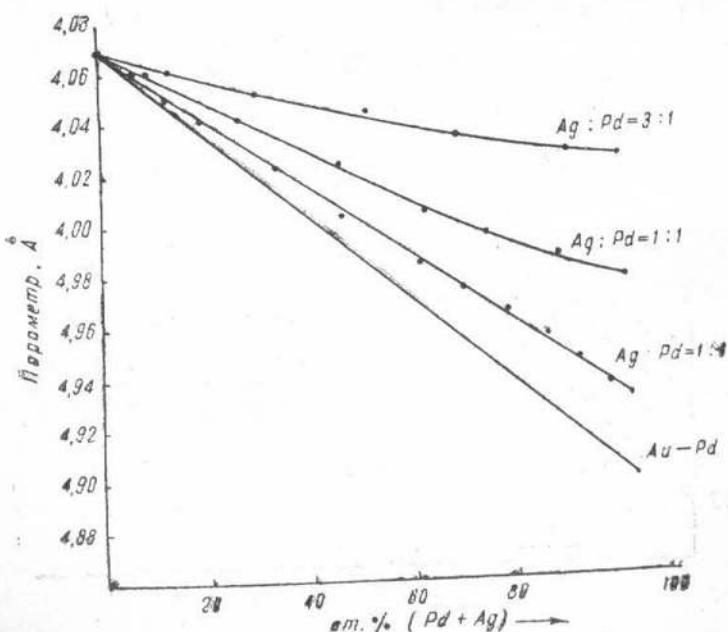
Фиг. 10. Постоянные решетки тройных твердых растворов $Pd - Au - Ag$ по разрезам с постоянным содержанием серебра

зительно до 45 ат. % палладия кривые обращены выпуклостью к стороне $Ag - Au$, а в сплавах, содержащих свыше 60 ат. % палладия, изопараметры

обращены выпуклостью уже в противоположную сторону — к палладию. При концентрациях 45—60 ат.% палладия, на изопараметрических линиях наблюдаются точки перегиба.



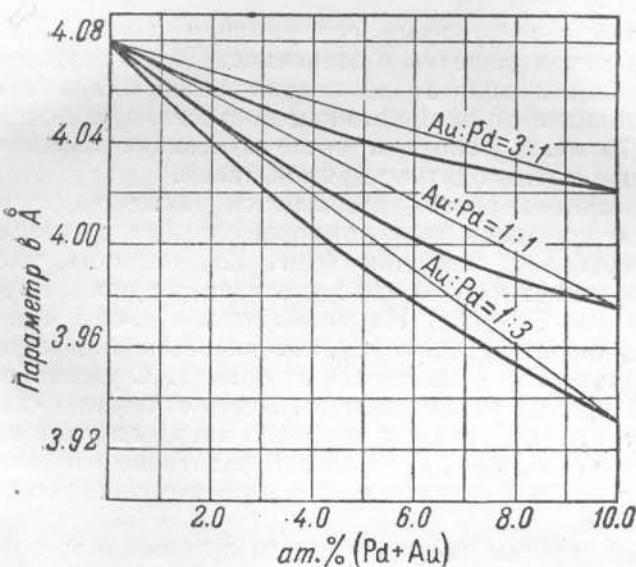
Фиг. 11. Постоянные решетки сплавов Pd — Au — Ag по разрезам с постоянным содержанием золота



Фиг. 12. Постоянные решетки сплавов Pd — Au — Ag по разрезам с постоянным отношением серебра к палладию

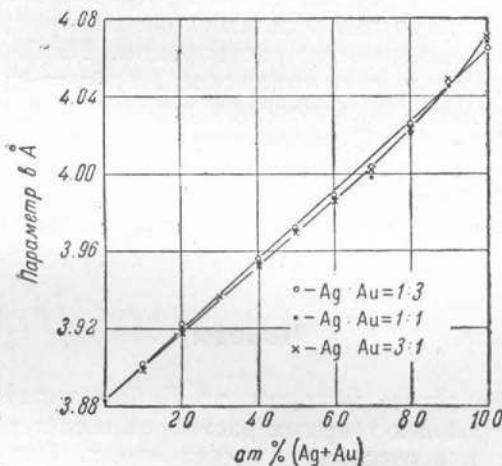
Отсюда можно сделать вывод, что увеличение палладия в тройном твердом растворе до 50 ат.% сильнее влияет на сжатие решетки, чем

в сплавах, содержащих свыше 50 ат.-% палладия. На кривых изменения параметра по размерам с постоянным содержанием палладия (фиг. 9) это видно более отчетливо. До 50 ат.-% мы имеем слегка провисающие



Фиг. 13. Постоянные решетки сплавов $Pd - Au - Ag$ по разрезам с постоянным отношением золота к палладию

кривые, аналогичные двойным сплавам $Au - Ag$. При 30 ат.-% Pd отклонение от прямой максимальное; при 50% Pd получается почти прямая



Фиг. 14. Постоянные решетки сплавов $Pd - Au - Ag$ по разрезам с постоянным отношением серебра к золоту

линия, а при 60% Pd — уже выпуклая. При 80 ат.-% Pd и выше параметр увеличивается по мере роста золота в твердом растворе почти прямолинейно.

Для разрезов с постоянным содержанием серебра, до 20 ат. % Ag (фиг. 10) в тройном твердом растворе, параметр увеличивается с ростом золота в соответствии с законом Вегарда, как в двойных сплавах Pd—Au. Дальнейшее увеличение серебра вызывает отклонение от прямой линии в сторону сжатия решетки.

Для разрезов с постоянным содержанием золота (фиг. 11), кривые изменения параметра решетки в зависимости от содержания серебра при небольших добавках золота аналогичны кривым для двойных сплавов Pd—Ag. Отклонение от прямой линии постепенно уменьшается с ростом золота. При 70 ат. % золота и выше изменения параметра с составом практически уже происходят по прямой линии.

Указанные закономерности выявляются также на лучевых разрезах с постоянным отношением двух компонентов. Для разрезов с постоянным отношением серебра к палладию (фиг. 12), скорость уменьшения параметра решетки падает как по мере увеличения отношения, так и по мере увеличения суммы Pd + Ag. На ближайшем к двойной системе Au—Pd разрезе с отношением Ag:Pd = 1:3, изменение параметра решетки с составом еще незначительно отклоняется от прямой. С увеличением отношения отклонения от прямой увеличиваются. Здесь отчетливо сказывается влияние серебра на сжатие решетки тройного твердого раствора, так же как и в двойной системе Au—Ag. Палладий аддитивно изменяет параметр решетки золота в двойной системе и проявляет это свойство также в тройном твердом растворе.

Аналогичные кривые получаются для лучевых разрезов с постоянным отношением золота к палладию (фиг. 13). Отклонения от прямой линии на кривых изменения параметра с составом здесь больше, чем в предыдущем случае. При этом наблюдается уменьшение отклонения от прямой с ростом отношений Au:Pd. Это объясняется тем, что и золото и палладий при растворении в серебре вызывают сжатие решетки серебра, причем отклонения от прямой линии на кривой параметр — состав системы Ag—Pd больше, чем у двойных сплавов Ag—Au.

На лучевых разрезах с постоянным отношением серебра к золоту (фиг. 14) также отчетливо выявляются свойства серебра и золота изменять параметр решетки палладия при растворении. На ближайшем к двойной системе Pd—Au разрезе с отношением Ag:Au = 1:3 наблюдается еще прямолинейная зависимость изменения параметра с составом аналогично двойным сплавам Pd—Au. С увеличением отношения Ag:Au отклонения от прямой в сторону сжатия решетки растут. Серебро, вызывающее нарушение аддитивности изменения параметра в двойной системе Pd—Ag, проявляет это свойство и в тройном твердом растворе в присутствии золота.

Выводы

1. Рентгенографическим методом по Дебаю установлено наличие непрерывного ряда тройных твердых растворов в системе Pd—Au—Ag как в закаленном, так и в отожженном состояниях. Решетка куба с центрированными гранями сохраняется для всех сплавов системы.

2. Прецизионными измерениями параметра решетки по способу Страуманиса подтверждены данные предыдущих исследователей об отклонениях изменений параметра решетки от закона Вегарда в сторону сжатия для твердых растворов двойных систем Ag—Pd и Ag—Au и совпадении с законом Вегарда для твердых растворов системы Au—Pd. Определены величины параметра решетки для сплавов всей тройной системы. На основании полученных данных построены проекции параметрической

поверхности, изопараметры всей системы и кривые изменения параметров по различным разрезам.

3. Установлено, что элемент, вызывающий в двойном твердом растворе отклонение от закона Вегарда в сторону сжатия решетки, проявляет эту способность также в тройном твердом растворе, а элемент, который в двойных твердых растворах не вызывает отклонений от аддитивного хода изменений параметра решетки с составом, противодействует отклонениям и в тройном твердом растворе.

4. В сплавах золота с палладием аддитивный характер изменения параметра с составом твердого раствора нарушается тем больше, чем больший атомный процент серебра введен в тройной твердый раствор, и, наоборот, в сплавах серебра с палладием отклонения от прямой в сторону сжатия решетки уменьшаются с ростом золота в тройном твердом растворе.

5. Отклонения от закона Вегарда указывают, вероятно, на степень химического взаимодействия между атомами в твердом растворе. При отсутствии химического взаимодействия в твердых растворах замещения, атомы растворенного вещества, статистически распределяясь в узлах решетки, сжимают или увеличивают ее размеры в соответствии с радиусом атома, как, например, в случае твердых растворов сплавов $Pd - Au$, $Pt - Au$ (17).

В большинстве же случаев аддитивный характер изменения параметра с составом нарушается вследствие химического взаимодействия атомов в решетке твердого раствора.

6. Сплавы $Pd - Au - Ag$ — типичный пример непрерывного ряда тройных твердых растворов, где закономерности в строении и изменении размеров кристаллической решетки, свойственные двойным сплавам, в той же степени проявляются в тройном твердом растворе. Здесь химические взаимодействия между образующими систему металлами незначительны. Отклонения от указанной закономерности следует ожидать в тех случаях, когда какая-либо пара металлов, входящих в тройную систему, образует интерметаллические соединения непосредственно из расплава или при распаде твердого раствора с понижением температуры и т. п. Подобными примерами могут служить тройные твердые растворы магния и кремния в алюминии, изученные автором совместно с Макаровым (18), тройные твердые растворы меди и никеля в платине, изученные В. А. Немиловым и Видусовой (19), автором при участии Т. А. Видусовой (20), и ряд других тройных систем.

Автор выражает благодарность В. А. Немилову, А. А. Рудницкому и Т. А. Видусовой за любезное предоставление сплавов и ряд ценных указаний при выполнении работы.

Поступило в редакцию 5 октября 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Mott, H. Jones. *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (1936).
2. H. B. Агеев. ДАН СССР 19, № 1—2, 65 (1938).
3. R. Rueger. Z. anorg. Chem. 51, 391 (1906).
4. R. Rueger. Z. anogr. Chem. 51, 375 (1906).
5. C. T. Heycock, F. H. Neville. Phil.-Trans. Roy. Soc. Lond. A. 189, 69 (1897); Robert austen, T. Kirk-Rose. Proc. Roy. Soc. Lond., 71, 161 (1903); E. Jänecke. Metallurgie 8, 599 (1911); U. Raadt. Z. anorg. Chem. 75, 58 (1912); L. W. Mc Keehan. Phys. Rev. 20, 424 (1922); J. Sachs, J. Weerts. Z. Phys. 60, 481 (1930); P. Wiest. Z. Phys. 81, 121 (1933).

6. F. Krüger, A. Sacklowski. Ann. Phys. (4) 78, 72 (1925).
7. F. Krüger, G. Gehm. Ann. Phys. (5), 16, 190 (1933).
8. W. Stenzel, J. Weerts. Festschr. z. 50-jähr. Bestehen d. Platinschmelze. G. Siebert. Hanau, (1931).
9. L. Vegard. Z. Phys. 5, 17 (1921).
10. G. Sachs, J. Weerts. Z. Phys. 60, 481 (1930).
11. S. Holgersson, E. Sedström. Ann. Phys. (4) 75, 143 (1924).
12. H. Mundt. Ann. Phys. (5) 19, 721 (1934).
13. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Т. А. Видусова. Изв. Сект. платины, вып. 20 (1946).
14. M. Straumanis, A. Jeveus. Z. f. Kristallogr. 94, 40 (1936). Z. f. Phys. 98, 461 (1936).
15. G. Kettmann. Z. f. Phys. 53, 198 (1929).
16. A. Andersen, E. Jette. Trans. Am. Soc. for Metals 24, 519 (1936).
17. W. Stenzel, J. Weerts. Festschr. Z. Bestehen d. Platinschmelze. G. Siebert. Hanau, 300 (1931).
18. В. Г. Кузнецов, Е. С. Макаров. ДАН СССР 23, № 3, 245 (1939); Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 13, 177 (1940).
19. В. А. Немилов, Т. А. Видусова. Изв. Сект. платины, 17, 109 (1943).
20. В. Г. Кузнецов. Изв. Сект. физ.-хим. анализа АН СССР, 18 (печатается).