

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

№ 221

**ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И. И. ЧЕРНЯЕВА, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА,
М. М. ЯКШИНА

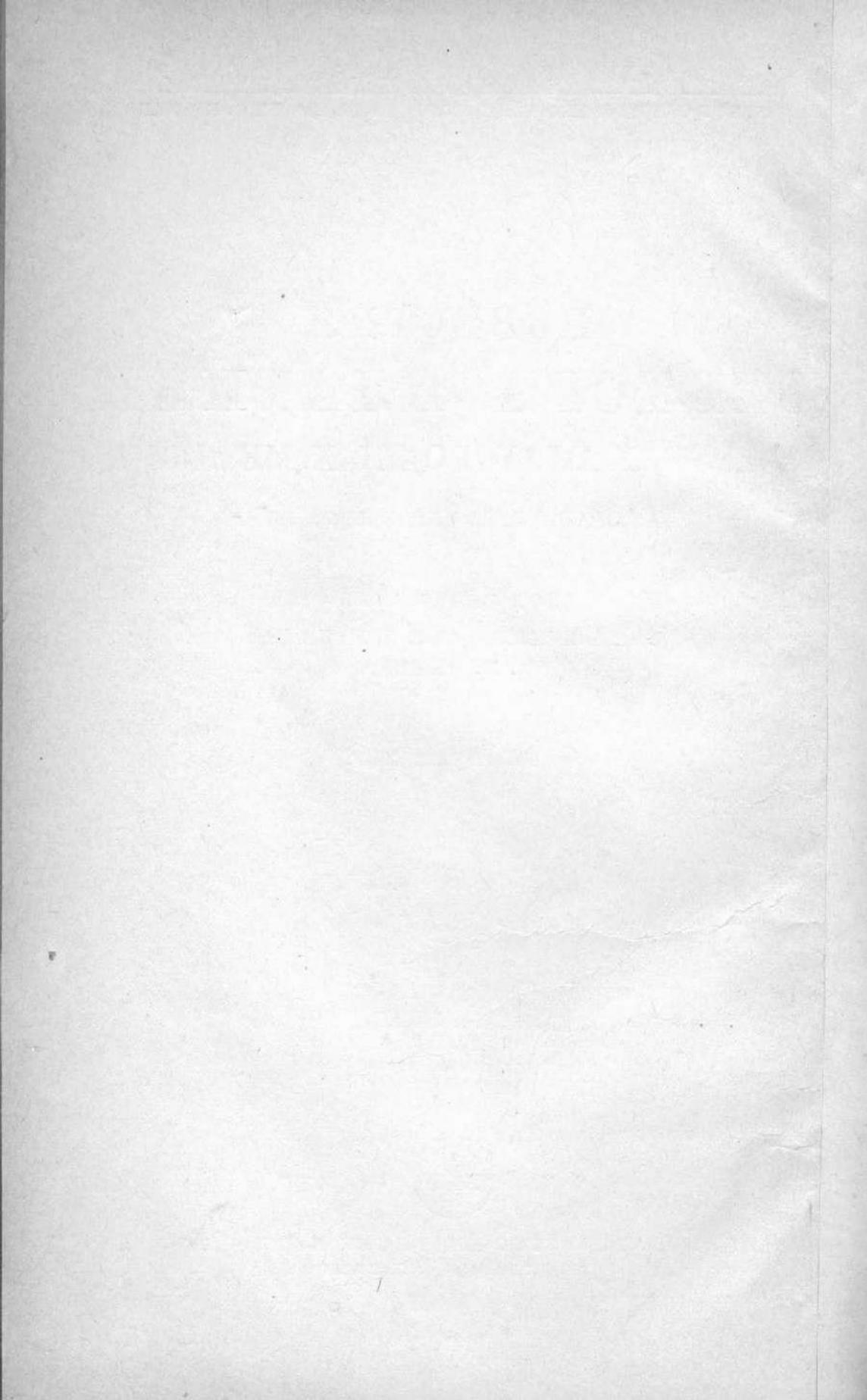
Выпуск 24



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

5835

Handwritten marks and scribbles at the bottom right corner of the page.



СО Д Е Р Ж А Н И Е

	<i>Стр.</i>
В. А. Немилов и Т. А. Видусова. Исследование системы платина — палладий—никель	5
В. А. Немилов и Т. А. Струнина. Исследование системы палладий — серебро — никель	15
В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах палладия с медью	26
В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Исследование системы палладий—золото—медь	35
Г. Б. Бокий и М. А. Порай-Кошиц. Рентгеноструктурное исследование соли Гро $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	52
А. Д. Гельман, Е. Ф. Карандашова и Л. Н. Эссен. Получение хлоробромопиридиноплатины в трех изомерных формах	60
Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Аддитивность диамагнитной восприимчивости комплексных соединений платины	72
И. И. Черняев и О. Н. Адрианова. О геометрической изомерии триамина состава $(EnNH_3PtClBrNO_2)X$. Сообщение II.	79
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изучение гидролиза комплексных хлоридов платиновых металлов и рН начала выделения их гидроокисей	100
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Гидролитический метод разделения платиновых металлов при помощи окиси цинка	115
О. Е. Звягинцев и Л. Д. Плаксина. Хлорирование платиновых металлов хлористым аммонием	121
А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. Ультрафиолетовые спектры поглощения комплексных соединений двухвалентного палладия	129

В. А. НЕМИЛОВ и Т. А. ВИДУСОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПЛАТИНА — ПАЛЛАДИЙ—НИКЕЛЬ

До сих пор не было опубликовано никаких данных о диаграмме состояний системы платина — палладий — никель и о физических свойствах сплавов. Двойные системы, образующие тройную систему, исследованы достаточно подробно.

Система платина — палладий впервые исследована Гейбелем [1] в 1911 г. методами электросопротивления и его температурного коэффициента. Кривые, выражающие эти свойства, характерны для непрерывного ряда твердых растворов. Тамманн и Роха [2] исследовали эту систему методом твердости и высказали предположение о возможности превращений в образующемся при кристаллизации непрерывном ряде твердых растворов при охлаждении.

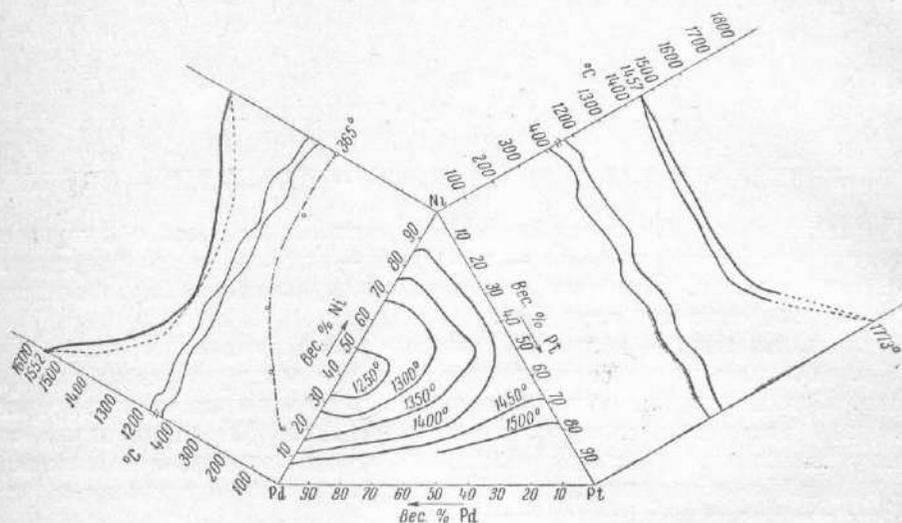
Подробным исследованием системы, произведенным В. А. Немилым и М. М. Пуцкиной [3], методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы установлено, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов и никаких превращений в твердом состоянии нет.

Система платина — никель исследована Н. С. Курнаковым и В. А. Немилым [4] в 1931 г. методами термического анализа, микроструктуры, твердости по Бринеллю и температурного коэффициента электросопротивления. Установлено, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Кусман и Нитка [5] в 1938 г. произвели рентгеновское исследование системы платина — никель. Им установлено, что в медленно охлажденных сплавах при 25 ат. % Pt наблюдается наличие сверхструктурных линий, отсутствующих в закаленных или быстро охлажденных сплавах. Авторы делают вывод о наличии в системе химического соединения Ni_3Pt (Ni_3Pt — 47.42 вес. % Ni). Следует отметить, что при исследовании системы платина — никель Н. С. Курнаковым и В. А. Немилым [4] на кривой твердости отожженных сплавов наблюдался небольшой минимум при 20—25 ат. % платины, который, может быть, следует связать с образованием соединения Ni_3Pt . Диаграмма состояний приведена на фиг. 1. Исследование системы палладий — никель, произведенное Гейнрихом [6] в 1913 г. методами термического и микроскопического анализа, установило наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Френкель и Штерн [7] в 1927 г. методом термического анализа подтвердили диаграмму состояний системы, полученную Гейнрихом. Авторы высказали предположение о возможности существования в системе разрыва растворимости в твердом состоянии. Однако исследование системы А. Т. Григорьевым [8] в 1932 г., выполненное методами твердости по Бринеллю, микроструктуры и температурного коэффициента электро-

сопротивления, установило, что палладий и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов. При 70.8 ат. % палладия происходит резкое изменение хода кривой температурного коэффициента электросопротивления, что связано, однако, не с разрывом непрерывности ряда твердых растворов, а с магнитным превращением в богатых палладием сплавах (см. фиг. 1).



Фиг. 1. Изотермы поверхности ликвидус системы платина—палладий—никель

Уже на основании двойных диаграмм состояний, образующих тройную систему, можно было предположить, что в системе платина — палладий—никель имеют место непрерывные области твердых растворов. Настоящее исследование системы платина — палладий — никель выполнено методами термического анализа, твердости по Бринеллю, микроструктуры, температурного коэффициента электросопротивления и для части сплавов системы, где удалось приготовить проволоки достаточной длины, исследованы также и электросопротивление, сопротивление разрыву и удлинение. В качестве исходных материалов применялись платина и палладий с содержанием примесей не более 0.01% и электролитический никель.

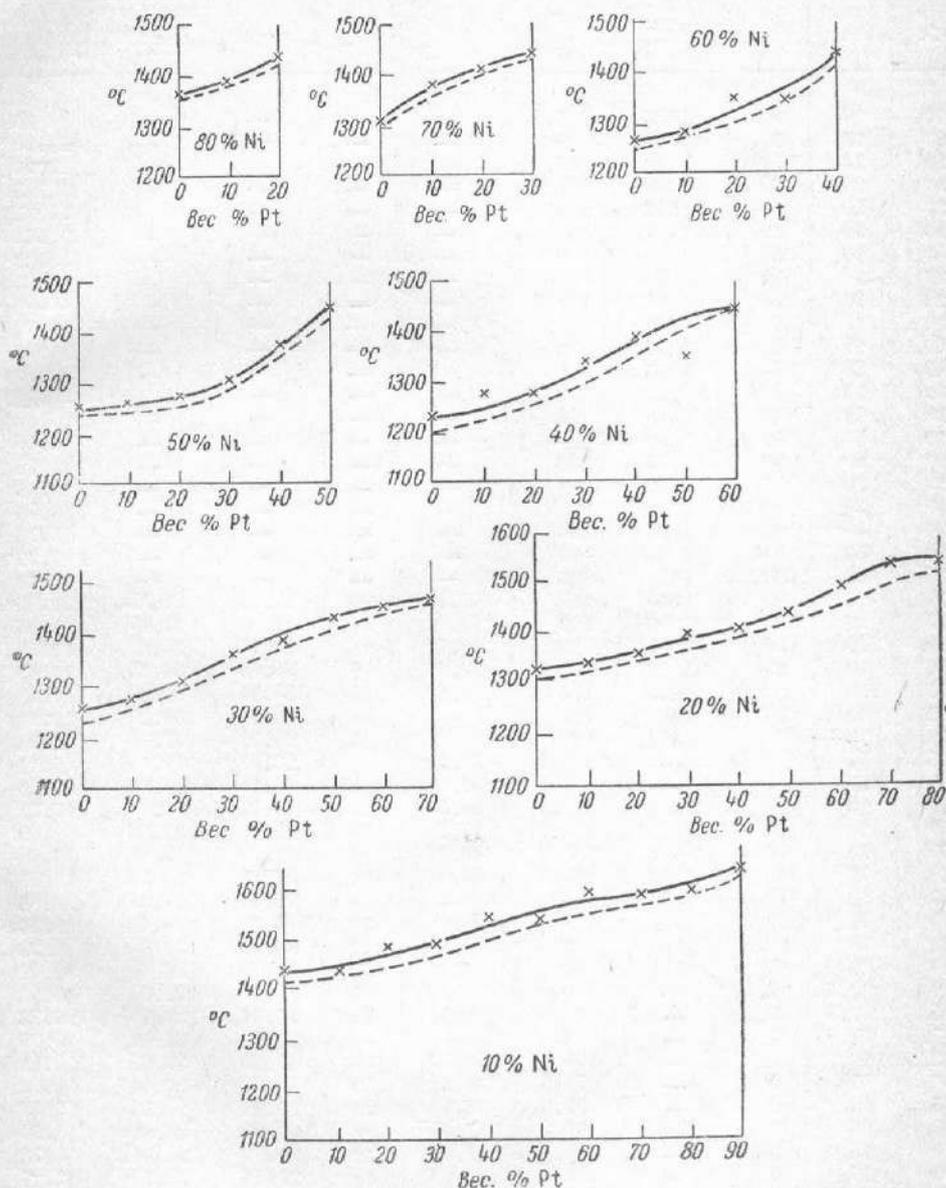
Для исследования было приготовлено 57 сплавов. Составы их располагались на разрезах тройной диаграммы, параллельных стороне палладий — платина. В платиновом и палладиевом углах тройной диаграммы исследовано большее число сплавов.

Вес сплавов составлял около 30 г, приготовление их производилось в высокочастотной печи под шлаком из хлористого бария с фтористым натрием. Угар при плавке не превышал 0.5%, что не могло отразиться на диаграммах состав — свойство; поэтому анализы не производились.

Термический анализ

Запись кривых охлаждения производилась при помощи платино-платинородиевой термопары и регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова. Для расплавления сплавов при термическом анализе применялась криптольная печь. Результаты измерений приведены в таблице. На фиг. 2 даны кривые плавкости для разрезов диаграммы, параллельных стороне палладий—платина. На треугольнике фиг. 1 представлены изотермы по-

верхности ликвидус для тройной системы. Минимальные температуры плавления лежат около никель-палладиевой стороны. При прибавлении платины температура плавления сплавов возрастает в сторону платинового угла диаграммы.



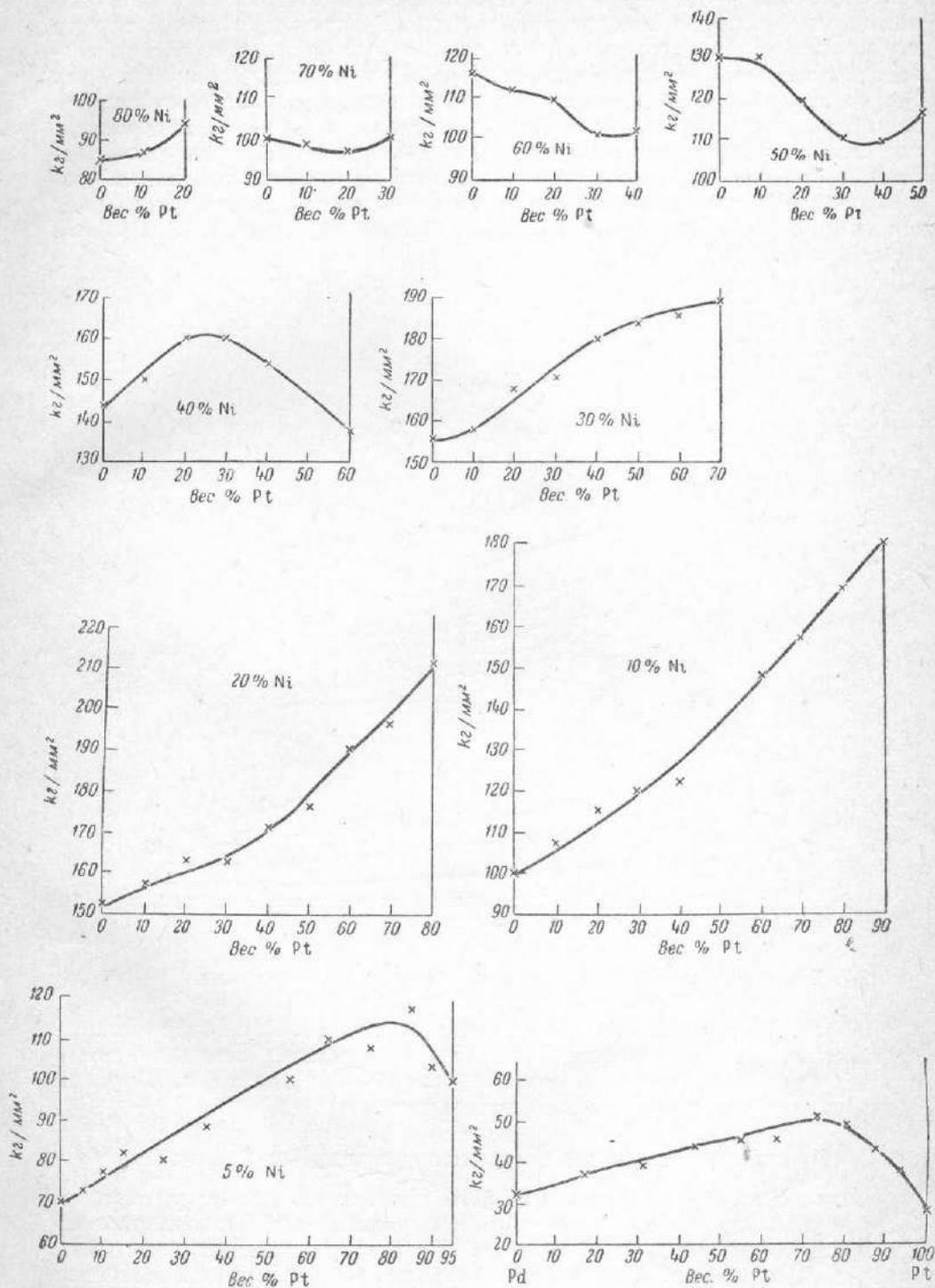
Фиг. 2. Диаграммы плавкости разрезов системы платина—палладий—никель с постоянным содержанием никеля

Твердость

После надлежащей подготовки шлифов все сплавы были подвергнуты длительному отжигу в вакууме при 1000° в течение нескольких суток. Длительность отжига была выбрана в зависимости от температуры плавления: сплавы, богатые никелем, отжигались 7 суток, богатые платиной — 13 су-

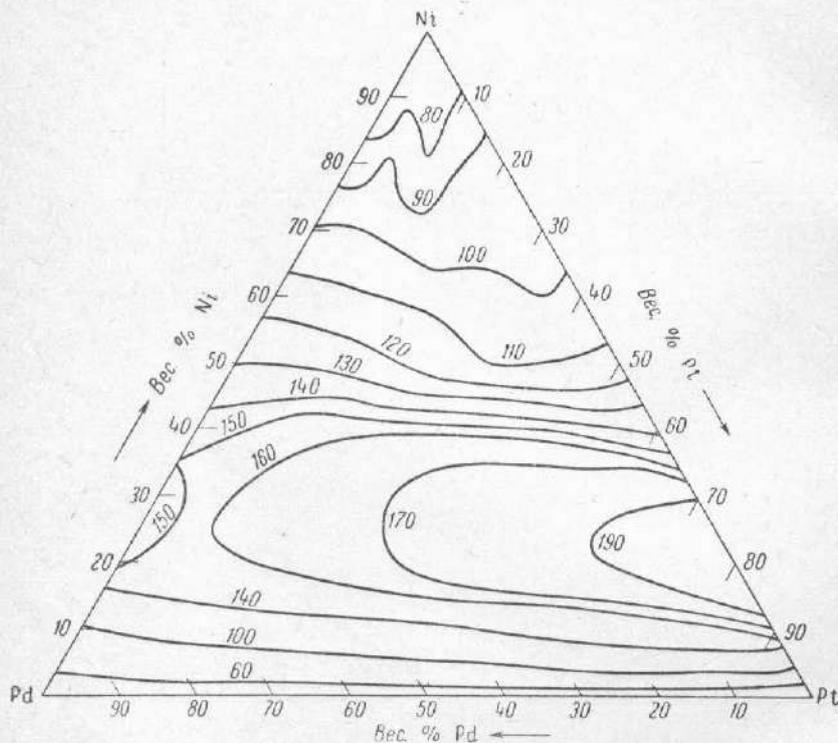
Свойства сплавов в наплавках — платина — никель

Состав сплавов (в вес. %)			Температура начала кристал- лиза. (в °С)	Твердость по Бринеллю (в кг/мм ²)	Сопротивление разрыву (в кг/мм ²)	Удлинение (в %)	Удельное электро- сопротивление (в микромах)		Температурный коэффициент электропро- тивления $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$
Pd	Pt	Ni					при 25°	при 100°	
10	10	80	1395	86.5	—	—	—	—	34.46
20	10	70	1381	99	—	—	—	—	29.90
10	20	70	1414	97.0	—	—	—	—	27.41
30	10	60	1283	112	—	—	—	—	34.15
20	20	60	1352	110	—	—	—	—	32.21
10	30	60	1337	101	—	—	—	—	19.69
40	10	50	1265	130	—	—	—	—	27.59
30	20	50	1276	119	—	—	—	—	16.03
20	30	50	1305	109.7	—	—	—	—	—
10	40	50	1377	109.0	—	—	—	—	5.81
50	10	40	1278	150	—	—	—	—	28.92
40	20	40	1276	160	—	—	—	—	23.97
30	30	40	1339	160	—	—	—	—	15.70
20	40	40	1384	154	—	—	—	—	14.60
10	50	40	1299	—	—	—	—	—	2.54
60	10	30	1277	158	—	—	—	—	28.75
50	20	30	1310	168	—	—	—	—	28.46
40	30	30	1368	171	—	—	—	—	23.46
30	40	30	1390	180	—	—	—	—	16.78
20	50	30	1434	184	—	—	—	—	11.29
10	60	30	1451	186	—	—	—	—	8.25
70	10	20	1345	157	63.06	30	26.26	30.55	22.51
60	20	20	1369	163	64.84	36	29.99	32.99	13.83
50	30	20	1401	163	64.71	14	32.11	35.03	12.50
40	40	20	1412	171	72.86	16	34.00	36.69	10.80
30	50	20	1443	176	73.12	14	34.91	37.52	10.22
20	60	20	1495	190	—	—	35.60	38.20	9.98
10	70	20	1542	196	85.35	24	34.42	37.41	11.92
85	4	11	—	100.7	39.74	28	22.07	24.65	16.22
4	85	11	—	170	52.99	4	27.36	28.93	7.80
80	10	10	1433	107.5	36.43	8	23.74	26.73	17.22
70	20	10	1484	115.5	44.58	14	26.82	29.58	14.19
60	30	10	1492	120	52.99	20	29.12	32.49	16.02
50	40	10	1547	122.5	56.81	32	31.12	33.73	11.49
40	50	10	1539	—	—	—	32.49	34.86	9.96
30	60	10	1599	148	62.16	32	33.21	35.61	9.85
20	70	10	1585	157	60.89	22	32.93	35.38	10.18
10	80	10	1585	169	66.75	26	31.18	33.64	10.81
90	2.5	7.5	—	87.5	39.23	36	19.12	21.93	20.53
85	7.5	7.5	—	86.5	38.47	34	21.21	23.76	16.73
7.5	85.0	7.5	—	106	—	—	30.15	31.44	5.79
2.5	90.0	7.5	—	146	58.73	16	27.23	30.07	14.41
90	5	5	—	72.5	34.39	32	17.83	20.51	21.10
85	10	5	—	77.5	35.41	28	19.91	22.52	18.27
80	15	5	—	82	37.45	34	22.04	24.51	15.50
70	25	5	—	80.5	39.62	32	25.47	28.01	13.75
60	35	5	—	88	42.95	30	27.74	30.19	12.09
50	45	5	—	—	45.6	32	29.89	32.19	10.53
40	55	5	—	99.5	45.86	24	30.77	33.02	9.99
30	65	5	—	109.5	49.17	34	30.75	33.05	10.23
20	75	5	—	107.5	50.32	—	29.86	32.24	10.89
10	85	5	—	117	51.59	26	27.06	30.26	16.41
5	90	5	—	103	49.42	24	25.17	28.62	19.17
95	2.5	2.5	—	41.7	28.2	36	14.21	16.90	26.94
90	7.5	2.5	—	54	27.96	8	16.43	18.03	13.42
7.5	90	2.5	—	93.5	38.98	30	22.57	25.16	15.87
2.5	95	2.5	—	85.5	35.54	24	19.45	22.20	19.78



Фиг. 3. Диаграммы твердости по Бринеллю разрезов системы платина — палладий — никель с постоянным содержанием никеля

ток, остальные — по 8—10 суток. При этой длительности отжига, как показало последующее исследование микроструктуры, произошло полное выравнивание концентраций. После отжига у всех сплавов была определена твердость по Бринеллю при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. Результаты измерений приведены в таблице (см. стр. 8). На фиг. 3 приведены диаграммы состав — твердость для разрезов тройной диаграммы с постоянным содержанием никеля, параллельных стороне палладий—платина. Как видно из диаграмм, твердость по Бринеллю в отдельных разрезах изменяется по плавным кривым, но, как это часто бывает в тройных системах с твердыми растворами, не всегда по кривым с пологим максимумом.



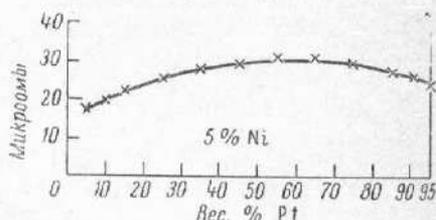
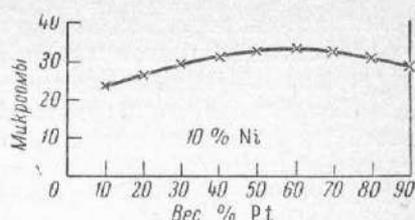
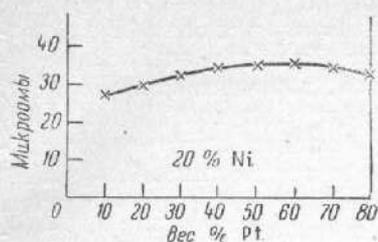
Фиг. 4. Диаграмма твердости по Бринеллю системы платина — палладий — никель.

На фиг. 4 приведены изосклеры тройной системы. Как видно из диаграммы, наибольшей твердостью обладают сплавы, лежащие около платино-никелевой стороны, содержащие 70—85% платины. К углам треугольника твердость плавно понижается.

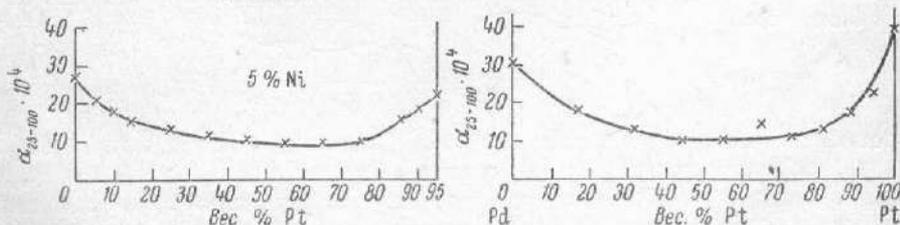
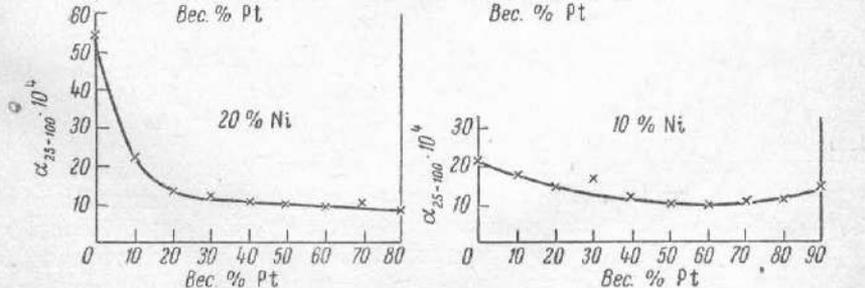
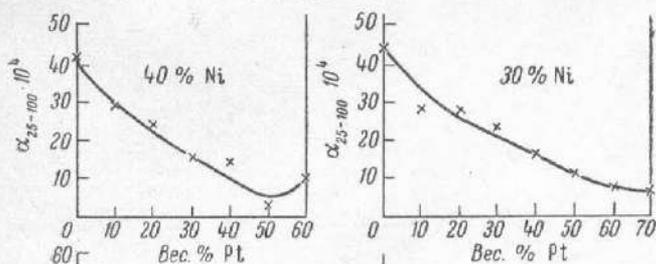
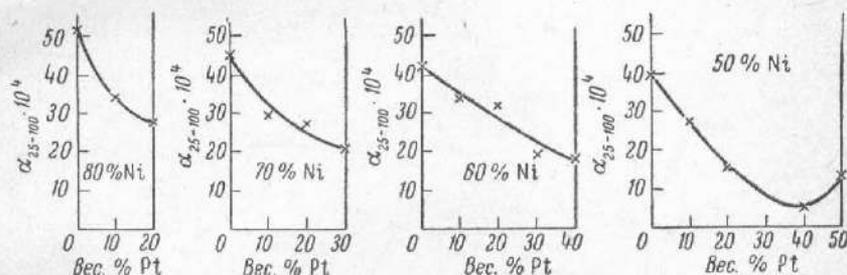
Электросопротивление и его температурный коэффициент

Удельное электросопротивление было определено только у сплавов, богатых палладием и платиной, так как только эти сплавы удалось прокатать и протянуть в проволоки. В таблице приведены результаты измерений, а на фиг. 5 представлены кривые электросопротивлений для разрезов с постоянным содержанием 5, 10 и 20 вес. % никеля.

Электросопротивление в этих разрезах изменяется по плавным кривым с пологим максимумом. Из сплавов, более богатых никелем, вследствие их малой пластичности, не удалось приготовить образцов достаточной длины

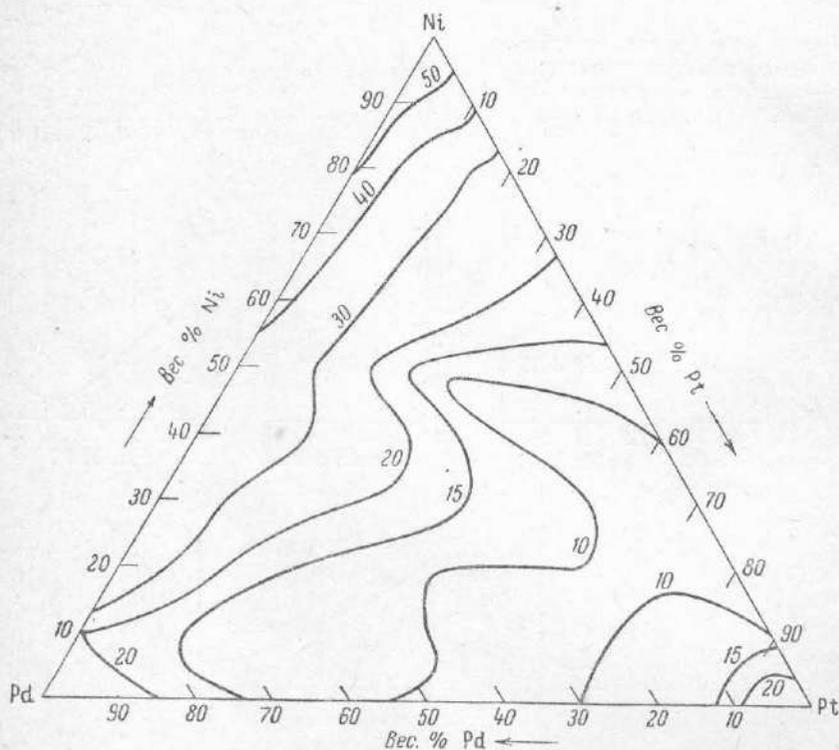


Фиг. 5. Диаграммы удельного электросопротивления разрезов системы платина — палладий — никель с постоянным содержанием никеля



Фиг. 6. Диаграммы температурного коэффициента электросопротивления $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$ разрезов системы платина — палладий — никель с постоянным содержанием никеля

и правильного поперечного сечения по всей длине. Из этих сплавов посредством насыщения приготовлены были короткие образцы и определен температурный коэффициент электросопротивления, для чего, как известно, нет необходимости пользоваться образцами правильной формы. Результаты определения температурного коэффициента электросопротивления в интервале 25—100° для всех сплавов приведены в таблице и на диаграммах фиг. 6, где представлены кривые температурного коэффициента электросопротивления для сплавов разрезом, параллельных стороне палладий — платина, т. е. с постоянным содержанием никеля. Как следует

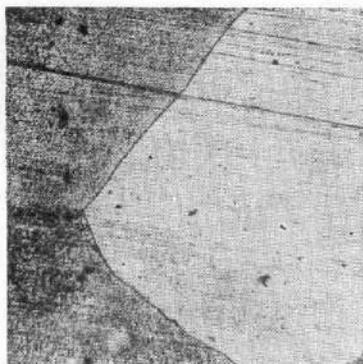


Фиг. 7. Диаграмма температурного коэффициента электросопротивления $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$ системы платина — палладий — никель

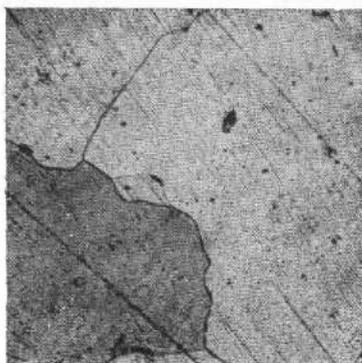
из приведенных диаграмм, в этих разрезах температурный коэффициент электросопротивления изменяется плавно, по кривым с пологими минимумами, как это имеет место и в двойных системах при образовании непрерывных рядов твердых растворов. На фиг. 7 представлены линии одинакового температурного коэффициента электросопротивления в тройной системе.

Временное сопротивление разрыву и удлинение

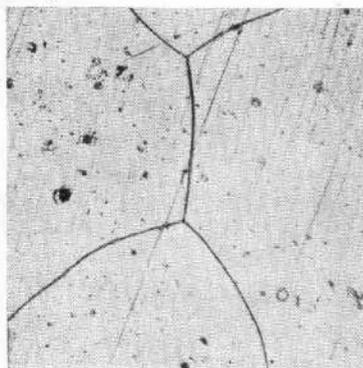
У сплавов с содержанием никеля до 20%, из которых посредством прокатки и протяжки удалось приготовить образцы проволок, были определены временное сопротивление разрыву и удлинение. Определения производились на отожженных проволоках диаметром в 1 мм и расчетной длиной 50 мм. Естественно, что при таких размерах образцов определение удлинения может носить только качественный характер.



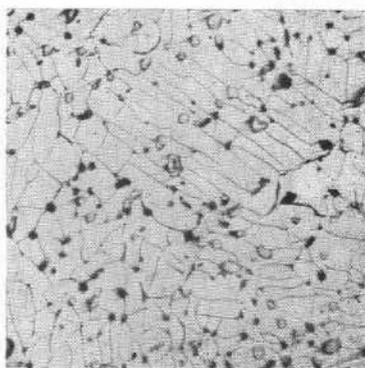
Фиг. 9. Pd — 5%, Pt — 90%,
Ni — 5%. отожжен. $\times 100$



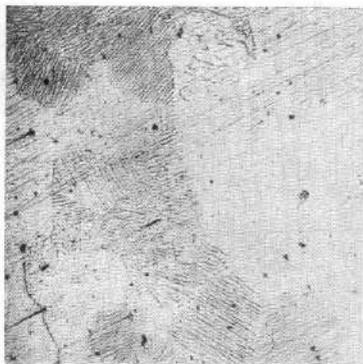
Фиг. 10. Pd — 10%, Pt — 85%;
Ni — 5%. отожжен. $\times 100$



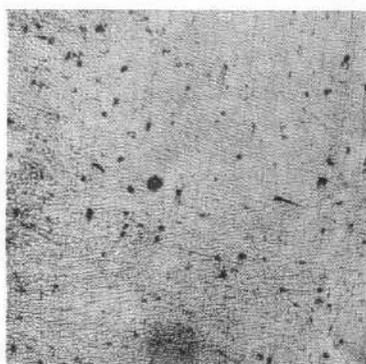
Фиг. 11. Pd — 30%, Pt — 10%,
Ni — 60%. отожжен. $\times 100$



Фиг. 12. Pd — 10%, Pt — 10%,
Ni — 80%. отожжен. $\times 100$

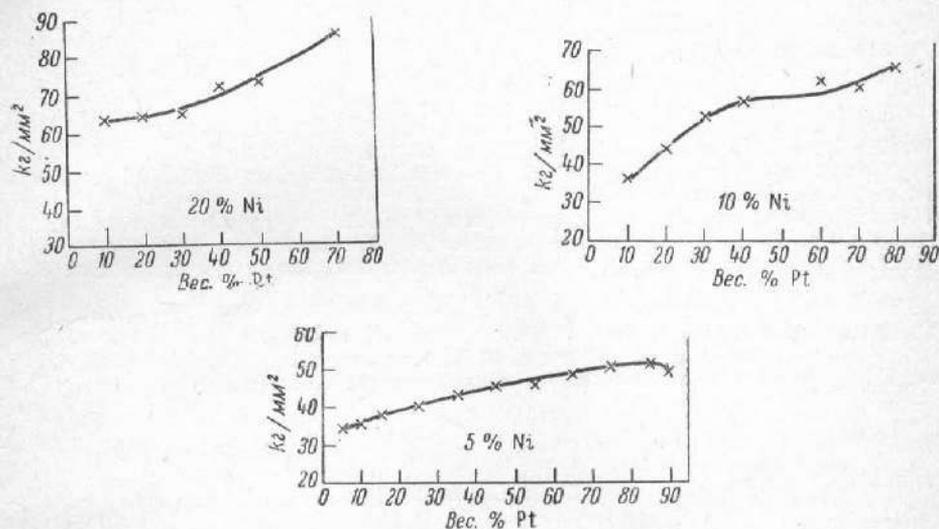


Фиг. 13. Pd — 10%, Pt — 20%,
Ni — 70%. отожжен. $\times 100$



Фиг. 14. Pd — 10%, Pt — 30%,
Ni — 60%. отожжен. $\times 100$

Результаты измерений приведены в таблице и на диаграммах фиг. 8, где представлены кривые изменения сопротивления разрыву в разрезах диаграмм с постоянным содержанием никеля 5, 10 и 20 вес. %. Сопротивление разрыву при постоянном содержании никеля возрастает при увеличении содержания платины; при том же соотношении содержания платины и палладия сопротивление разрыву растет с увеличением содержания никеля. Процентное удлинение этих сплавов довольно значительно.



Фиг. 8. Сопротивление разрыву σ_b в кг на 1 мм^2 разрезов системы платина — палладий — никель с постоянным содержанием никеля

Микроструктура

У всех сплавов после отжига была изучена микроструктура. Для сплавов, богатых платиной, в качестве протравителя шлифов служила царская водка, для остальных — раствор брома в спирте. Как и следовало ожидать, структуры всех сплавов представляют собой твердые растворы. Так, на фиг. 9 представлен сплав состава — 5% палладия, 90% платины, 5% никеля; на фиг. 10 сплав состава — 10% палладия, 85% платины, 5% никеля; на фиг. 11 сплав состава — 30% палладия, 10% платины, 60% никеля. Все сплавы являются типичными твердыми растворами. На фиг. 12, 13 и 14 представлена микроструктура сплавов состава — 10% палладия, 10% платины, 80% никеля; 10% палладия, 20% платины, 70% никеля и 10% палладия, 30% платины, 60% никеля. Эти сплавы имеют также структуру зерен твердого раствора; однако внутри зерен видны следы превращения в твердом состоянии, как бы растрескивание отдельных кристаллитов. Это явление, несомненно, связано с магнитным превращением богатых никелем сплавов. То же самое наблюдалось ранее Н. С. Курнаковым и В. А. Немиловым [4] в системе платина — никель в богатых никелем сплавах. Подводя итоги произведенного исследования, мы приходим к выводу, что в системе платина — палладий — никель имеет место образование непрерывных областей твердых растворов. Существование химического соединения Ni_3Pt на кривых изменения физических свойств в тройной системе заметно не сказывается.

ВЫВОДЫ

Система платина — палладий — никель исследована методами термического анализа, твердости по Бринеллю, микроструктуры, температурного коэффициента электросопротивления и частично методами электросопротивления, сопротивления разрыву и удлинения. Построены диаграммы свойств для системы и ее разрезов. Полученные результаты указывают на наличие в системе непрерывных областей твердых растворов.

Поступило в редакцию
8 октября 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Geibel. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 70, 240 (1911).
2. G. Tammann u. H. Rocha. Festschrift z. 50-jähr. Bestehen d. Platin-schmelze, G. Siebert, Hanau, 1931.
3. В. А. Немилев, А. А. Рудницкий, Т. А. Видусова и М. М. Пущкина. Изв. Сектора платины, вып. 20, 176 (1947).
4. Н. С. Курнаков и В. А. Немилев. Изв. Ин-та платины, вып. 8, 17 (1931).
5. A. Kussmann u. H. Nitka. Physik. Z. 39, N 9 (1935).
6. F. Heinrich. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 83, 322 (1913).
7. W. Fraenckel u. A. Stern. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 166, 164 (1927).
8. А. Т. Григорьев. Изв. Ин-та платины, вып. 9, 13 (1932).