


АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

под редакцией

Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 10

Доклады Института по изучению платины на сессии
Академии Наук, посвященной проблемам УРК

ANNALES DE L'INSTITUT DU PLATINE

ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)

Rédigées par N. KURNAKOV et O. ZVĚGINCEV

Livraison 10

Rapports présentés de la part de l'Institut du Platine à la Session de
l'Académie des Sciences consacrée aux problèmes des Industries Combinées
de la région d'Oural-Kousnetz

ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

1932

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
Декабрь 1932 г.

Непременный Секретарь академик В. Волин

Редактор издания Н. А. Карев

Технический редактор Г. А. Стратановский
Ученые корректоры Е. В. Ростовцева и С. С. Чернявский

Сдано в набор 11 сентября 1932 г. — Подписано к печати 31 декабря 1932 г.

63 стр. (32 фиг.)

Формат бум. 62×94 см. — 4 печ. л. — 48384 тип. зн. — Тираж 1000

Ленгорлит № 63302. — А. И. № 369. — Заказ № 2497

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

под редакцией
Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 10

Доклады Института по изучению платины на сессии
Академии Наук, посвященной проблемам УКК

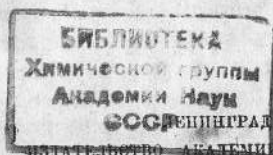
ANNALES DE L'INSTITUT DU PLATINE ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)

Rédigées par N. KURNAKOV et O. ZVĚGINCEV

Livraison 10

Rapports présentés de la part de l'Institut du Platine à la Session de
l'Académie des Sciences consacrée aux problèmes des Industries Combinées
de la région d'Oural-Kousnetz



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

1932

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
В. А. Немилов. Работы Платинового института в области металлических сплавов	1
О. Е. Звягинцев. О формах нахождения платины и ее спутников в природе	14
И. И. Черняев. О комплексных соединениях платины	33
А. А. Гринберг. Физико-химические исследования в области комплексных соединений	47

TABLE DES MATIERES

	Page.
V. A. Nemilov. Les travaux de l'Institut du Platine sur les alliages métalliques	1
O. E. Zviaguintzev. Sur les formes d'existence du platine dans la nature	14
I. I. Černiaïev. Sur les combinaisons complexes du platine	33
A. A. Grünberg. Les recherches physico-chimiques des combinaisons complexes	47

В. А. НЕМИЛОВ.

РАБОТЫ ПЛАТИНОВОГО ИНСТИТУТА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Вопросы изучения металлов платиновой группы, в связи с ежегодно расширяющимися областями их применения, все больше и больше привлекают внимание научных кругов.

Изучение химии платиновых металлов, а также их сплавов, за границей до сего времени производится или по инициативе отдельных ученых, или в лабораториях частных промышленных предприятий, причем значительная часть работ, произведенных в лабораториях предприятий, не становится достоянием печати.

Положение с исследованием платиновых металлов в до-революционной России носило совершенно такой же характер, с той только разницей, что в то время в России почти не было обрабатывающей платиновой промышленности.

С 1914 г., в связи с мировой войной, прекращением действия русско-германского торгового договора и постройкой аффинажного Николаепавдинского завода, все острее стала ощущаться необходимость ведения в нашей стране научно-исследовательской работы по изучению платиновых металлов.

В апреле 1918 г., при Комиссии по изучению естественных производительных сил при Академии Наук (КЕПС) был учрежден Институт по изучению платины и других благородных металлов, имеющий целью изучение платины, ее спутников и других благородных металлов, их химических соединений и сплавов, а также разработку вопросов, связанных с добычей, аффинажем и заводской обработкой этих металлов. Значительная часть работ, ведущихся в настоящее время Платиновым институтом, относится к изучению химии комплексных соединений, к образованию которых платиновые металлы проявляют исключительную способность. Вопросы аффинажа и анализа платиновых металлов также широко разрабатываются в Платиновом институте, причем эти работы ведутся в тесном контакте с Гос. аффинажным заводом в Свердловске.

Не менее важной областью работ Платинового института является изучение сплавов металлов платиновой группы между собой и с другими металлами.

Первые работы по изучению сплавов платиновых металлов относятся еще к 1798 г., когда русский ученый А. А. Мусин-Пушкин изучал применение платиновых сплавов для изготовления медалей и предложил сплав из одной части платины и четырех частей меди, хорошо удовлетворяющий предъявляемым к материалу для медалей требованиям.

В 1822 г. известный английский ученый Михаил Фарадэй совместно с Ф. Стодарт изучали влияние платины на свойства стали.

Вскоре после открытия в 1824 г. платиновых россыпей в Гороблагodatском, а в 1825 г. — в Нижне-Тагильском округах, в России начал проявляться интерес к изучению сплавов платины.

В 1825—1826 г. управляющий Гороблагodatским округом обер-бергмейстер Н. Ф. Мамышев совместно с обер-бергмейстером А. Н. Архиповым изучали свойства сплавов платины с медью, причем обратили внимание на свойства ковкого блестящего сплава с содержанием 80% платины, на который крепкие кислоты почти не действуют и на сплав с 67% платины, нежно-бледнорозового цвета, могущего служить для украшений.

По поручению Н. Ф. Мамышева А. Н. Архипов совместно с Г. А. Иосса и мастером Сысоевым в 1826 г. в лаборатории Кушвинского завода приготовили различные изделия из сплавов платины с медью. Теми же исследователями была приготовлена сталь с содержанием 4% платины и исследованы ее свойства, причем оказалось, что эта сталь в закаленном состоянии обладает большой твердостью и напоминает лучшую остиндскую сталь того времени.

Интерес к свойствам металлической платины и ее сплавов в России продолжался однако недолго; начиная с 1846 г., когда была прекращена чеканка платиновой монеты, а в особенности с 1867 г., когда были отменены ограничения торговли платиной, почти вся платиновая руда стала вывозиться за границу. В России приходилось покупать изделия из русской платины, приготовленные на заграничных заводах.

В 1918 г., с введением государственной монополии добычи и очистки платины, перед советской наукой стал вопрос о необходимости широкой постановки изучения свойств как чистых платиновых металлов, так и их сплавов. В эту область и направлены в значительной мере исследования, ведущиеся в Платиновом институте Академии Наук СССР.

Хотя начало применения сплавов относится к глубокой древности, но научная металлография является сравнительно молодой наукой. Первое применение микроскопа к изучению сплавов должно быть отнесено к 1831 г., когда горный инженер П. П. Аносов, работая на Златоустовском заводе, впервые применил микроскоп при изучении свойств булатной стали, им приготовленной.

В 1864 г. Сорби при помощи микроскопа изучал структуру метеорного железа, в 1885 г. Ле-Шателье указал впервые на возможность измерения высоких температур при помощи термонары; однако расцвет металлографии должен быть отнесен к началу XX сто-

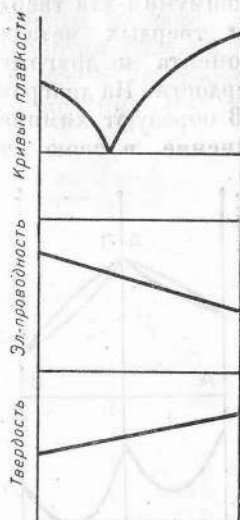
летия, ко времени, когда значительное развитие получила физическая химия. К этому времени относится создание новой отрасли физической химии — физико-химического анализа. В этой области особенного внимания заслуживают работы акад. Н. С. Курнакова и ныне покойного сотрудника Академии Наук горного инженера С. Ф. Жемчужного, особенно в области применения физико-химического анализа к изучению металлических сплавов.

Общий прием физико-химического анализа состоит в количественном изучении свойств равновесных систем, образованных двумя и более компонентами, в зависимости от их состава. В простейшем случае, при наличии двух компонентов, откладывая по оси абсцисс состав, а по оси ординат измеренные величины исследуемого свойства, мы приходим к химической диаграмме «состав-свойство», состоящей из совокупности линий, положения которых определяют состояние системы. Числовые данные, характеризующие состав фаз, дают возможность характеризовать фазы, не прибегая к их выделению.

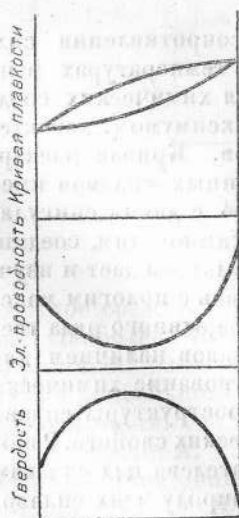
Кривые плавкости двойных систем, разработанные трудами Ле-Шателье, Робертс-Остена, Розебума, Тамманна и др. дают нам примеры термического анализа. Н. С. Курнаковым, совместно с его учениками С. Ф. Жемчужным и др., установлена зависимость между формой кривых плавкости и формами кривых других физических свойств для отдельных типичных случаев химических равновесий.

Так, например, в том случае, когда сплавы, образованные двумя компонентами, при всех соотношениях компонентов представляют собою механическую смесь обоих компонентов, диаграмма плавкости будет иметь вид, изображенный на фиг. 1. В этом случае электропроводность и твердость являются средними арифметическими величинами соответствующих значений для компонентов (фиг. 1), и выразятся прямыми линиями, соединяющими соответствующие значения для величин электропроводности и твердости компонентов.

В случае наличия непрерывного ряда твердых растворов, диаграмма плавкости будет иметь вид (в простейшем случае), изображенный на фиг. 2.

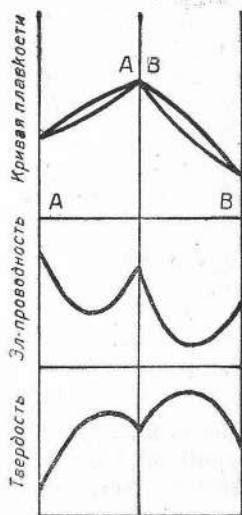


Фиг. 1.



Фиг. 2.

В этом случае кривые электропроводности и твердости будут представлять собою кривые линии с минимумом для электропроводности и максимумом для твердости. Отличительной особенностью при образовании твердых металлических растворов, при прибавлении одного компонента к другому, является увеличение электросопротивления и твердости. На диаграмме фиг. 3 изображен случай, когда компоненты А и В образуют химическое соединение АВ, причем это химическое соединение, в свою очередь, образует с компонентами твердые раство-



Фиг. 3.

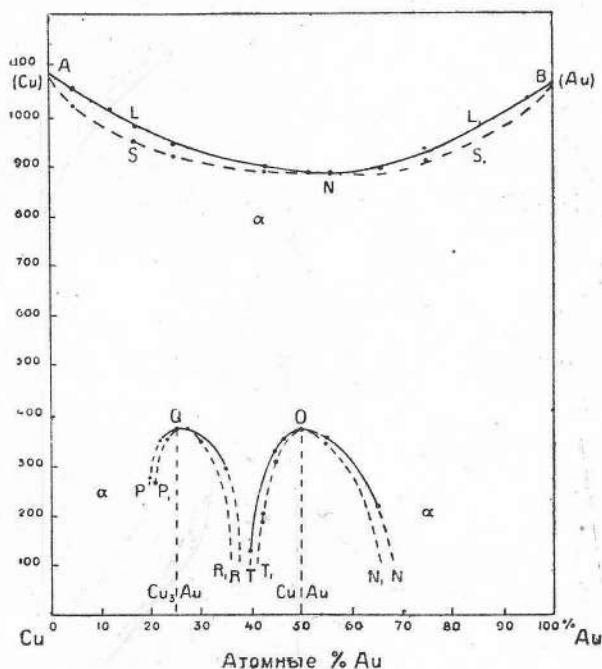
творы. В этом случае, наличие химического соединения отмечается сингулярной особой точкой на диаграмме состав-свойство.

Изучение диаграмм состав-свойство дает возможность выяснить истинную природу сплавов и судить не только о техническом применении этих сплавов, но и о методах наилучшей термической обработки их. В качестве примера я приведу классическую работу Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного и М. Заседателяева «Превращения в сплавах золота и меди». На фиг. 4 изображена термическая диаграмма этой системы. Кривая *ANB* является кривой застывания сплавов. Кривые *PQR* и *TON* соответствуют превращениям в твердом состоянии, с образованием химических соединений Cu_3Au и CuAu .

Кривая электросопротивления сплавов, закаленных при температурах выше температур образования химических соеди-

нений, представляет собою кривую с пологим максимумом, характерную для непрерывного ряда твердых растворов. Кривая электросопротивления отожженных и медленно охлажденных сплавов имеет совершенно другой вид. Здесь мы видим кривую с двумя сингулярными точками-минимумами, соответствующими химическим соединениям Cu_3Au и CuAu . Вполне соответственные результаты дает и изучение твердости. Кривая твердости закаленных сплавов с пологим максимумом указывает на наличие в этом состоянии непрерывного ряда твердых растворов, кривая твердости отожженных сплавов наличием двух сингулярных точек-минимум указывает на существование химических соединений Cu_3Au и CuAu (фиг. 5). Изучение микроструктуры сплавов вполне подтвердило результаты исследования физических свойств. Работа Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного и М. Заседателяева над сплавами золота с медью не только выяснила истинную природу этих сплавов, но и разъяснила давно известное практикам обстоятельство, что для лучшей обработки этих сплавов в холодном состоянии — прокатке, протяжке и пр. необходим предварительный нагрев и закалка сплава. Это обстоятельство стало вполне понятным, так как твердые растворы сплавов, представляющие собою вполне однородное вещество, гораздо

лучше механически обрабатываются, чем структурно неоднородные механические смеси или химические соединения. Таким образом диаграммы состав-свойство указали температуры и условия, необходимые для предварительной термической обработки сплавов перед их механической обработкой. Изменение твердости и электросопротивления при прибавлении одного компонента к другому дает также

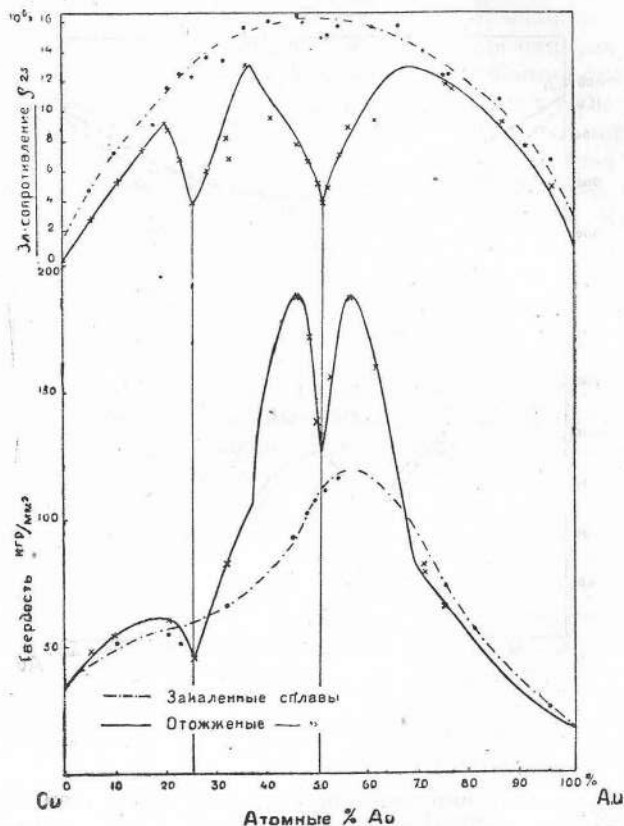


Фиг. 4.

надежное средство для определения чистоты аффинированных металлов. Наиболее чистый металл обладает наименьшей твердостью и наибольшей электропроводностью (наименьшим электросопротивлением) и наибольшим значением температурного коэффициента электросопротивления.

В работе А. Т. Григорьева «О некоторых физических свойствах платины» приведены данные для чистой платины и для торговой, содержащей Fe—0.07%, Ir—0.04%, Au—следы. Электросопротивление чистой платины при 25° составляет 10.882 микроома, торговой—11.447, твердость чистой платины по Бринелю (нагрузка 200 кг) 24.3 кг на 1 мм², торговой—28.8 кг на 1 мм². Из этих данных видно, насколько сильно отражается даже очень небольшое количество примесей на физических свойствах металла.

В Платиновом институте изучен целый ряд систем сплавов платиновых металлов между собой и с другими металлами: платина-серебро, платина-иридий, платина-железо, родий-висмут, палладий-сурьма, золото-сурьма, платина-медь, платина-никель, палладий-железо, платина-кобальт, палладий-никель и изучается в настоящее время целый ряд других. Не имея возможности остановиться на всех изучен-

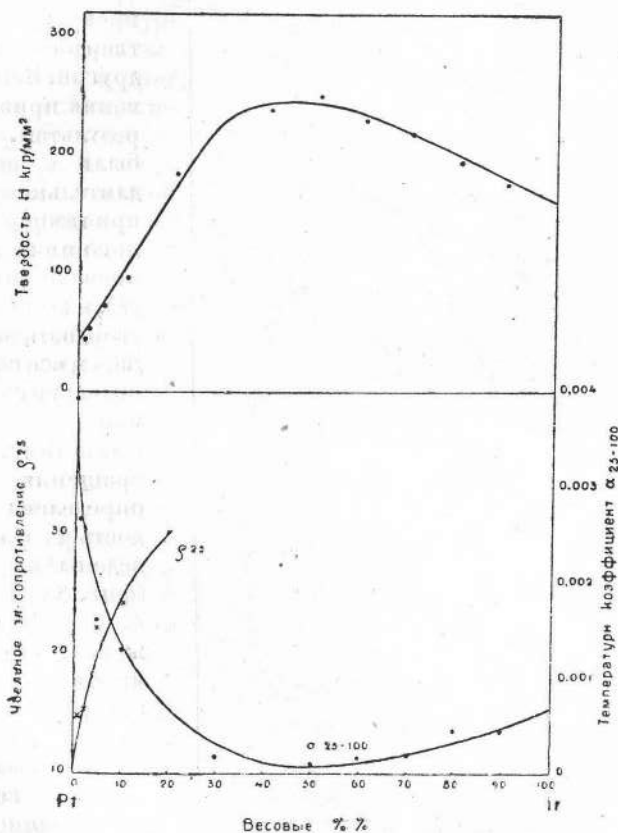


Фиг. 5.

ных в Платиновом институте системах, я позволю себе несколько подробнее остановиться только на некоторых.

Сплавы платины с иридием. Изучению были подвергнуты микроструктура, твердость сплавов, электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления. Кривые этих свойств приведены на диаграмме (фиг. 6). Форма кривой твердости, увеличение ее по мере прибавления иридия к платине и платины к иридию и наличие пологого максимума, с несомненностью указывают на на-

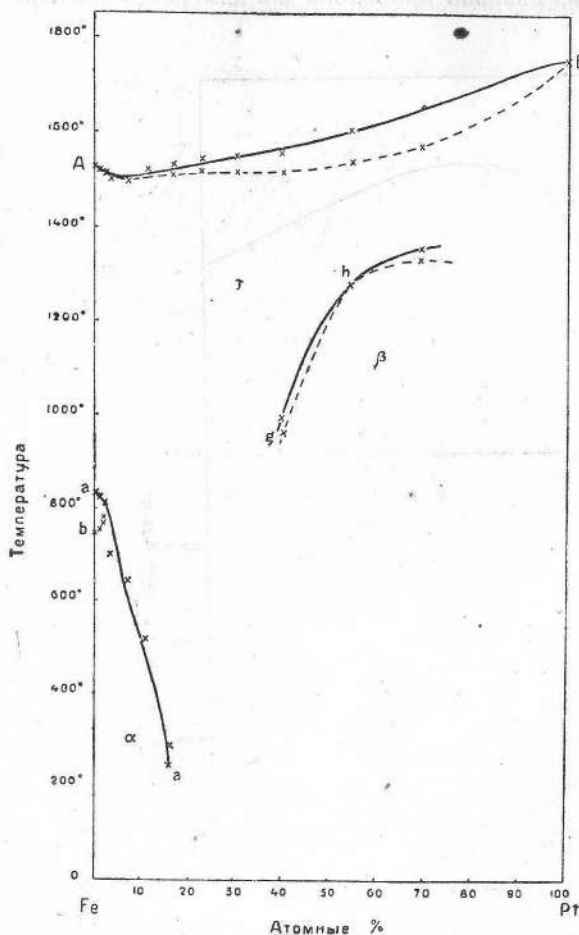
личие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Форма кривой температурного коэффициента электросопротивления с пологим минимумом также подтверждает наличие непрерывного ряда твердых растворов. Электросопротивления всех сплавов изучить не удалось, так как при содержании иридия больше 25—30% не представляется возможным приготовить из сплавов проволоки для измерения электро-



Фиг. 6.

сопротивления. При прибавлении иридия к чистой платине, электросопротивление увеличивается, что и должно иметь место при образовании твердого раствора. Изучение микроструктуры полностью подтвердило данные, полученные другими методами. Выяснение природы сплавов платины с железом представляет глубокий интерес, так как самородная платина обычно представляет собою природные сплавы с железом. Кривая плавкости исследована Г. Тамманном в 1907 г.

(фиг. 7); в Платиновом институте произведено исследование твердости микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления. Диаграмма термических превращений указывает на превращение в твердом состоянии, температуры этого превращения определяются линией gh на термической диаграмме Таммани.



Фиг. 7.

единение образует с каждым из компонентов твердые растворы. Диаграмма твердости закаленных сплавов указывает на наличие в этом состоянии двух твердых растворов с разрывом в области около 35—40 атомных %. Вероятно наличие разрыва может быть объяснено влиянием кристаллической решетки железа γ в левой части диаграммы. Исследования электросопротивления сплавов, к сожалению, полностью осуществить не удалось, так как не представи-

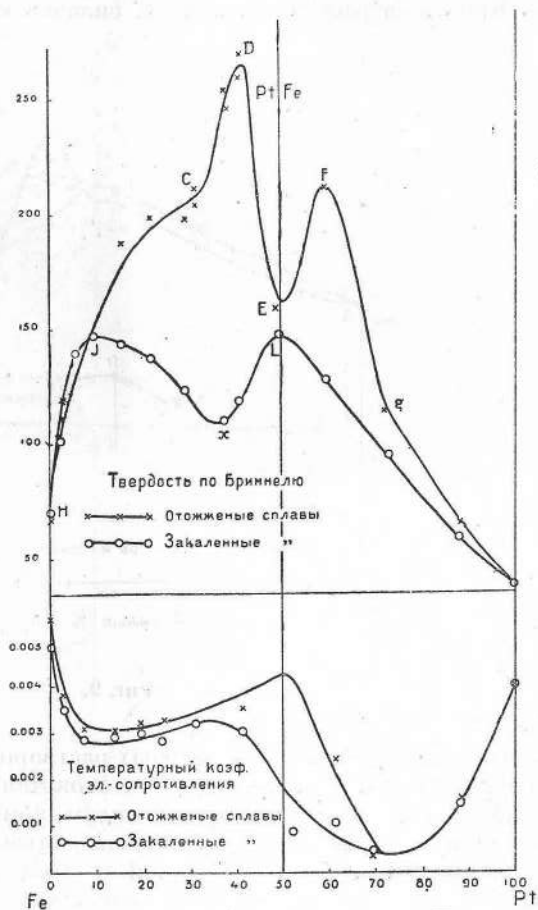
гал, что превращение в твердом состоянии представляет собою превращение одного твердого раствора в другой. Наши исследования привели к иным результатам. Сплавы были подвергнуты длительному отжигу при температурах немного ниже температур превращения (линии gh), и была определена твердость по Бринелю. Затем все сплавы были подвергнуты закалке при температурах выше температур превращения, и вновь определена их твердость. Результаты приведены на диаграмме (фиг. 8).

Твердость отожженных сплавов имеет ясно выраженную сингулярную точку-минимум, при содержании 50 атомных % платины, совершенно определенно указывающую на наличие в отожженном состоянии химического соединения $PtFe$. Это со-

лось возможным, вследствие малой пластичности сплавов, приготовить соответствующие образцы. Кривые температурного коэффициента вполне соответствуют кривым твердости. У кривой отожженных сплавов имеется сингулярная точка-максимум, соответствующая химическому соединению PtFe (фиг. 8). Правая и левая части диаграммы в отдельности характерны для непрерывного ряда твердых растворов. У кривой температурного коэффициента закаленных сплавов нет сингулярной точки, следовательно, нет химического соединения, есть только изгиб кривой в области разрыва сплошности, при содержании платины 35—40 атомных %. Микроструктура ярко подтверждает данные, полученные другими методами. Сплав, содержащий 50 атомных % платины, в закаленном состоянии является совершенно однородным твердым раствором: после отжига при температуре около 1200° он превращается в чрезвычайно красивые, двойниковые кристаллы химического соединения.

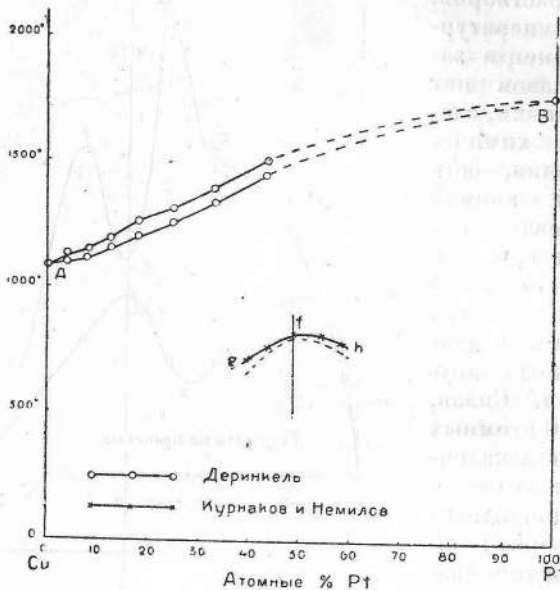
Сплавы платины с медью являют собою так же, как и сплавы золота с медью и платины с железом пример распада твердого раствора с образованием химического соединения.

Кривая плавкости, изученная в 1907 г. Деринкелем, указала на образование из расплавленного состояния непрерывного ряда твердых растворов, но не дала указаний на какие-либо превращения в твердом состоянии. Однако, изучение термической диаграммы, произведенное в Платиновом институте при помощи регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова с несомненностью указало на наличие какого-то превращения в области 40—60 атомных %



Фиг. 8.

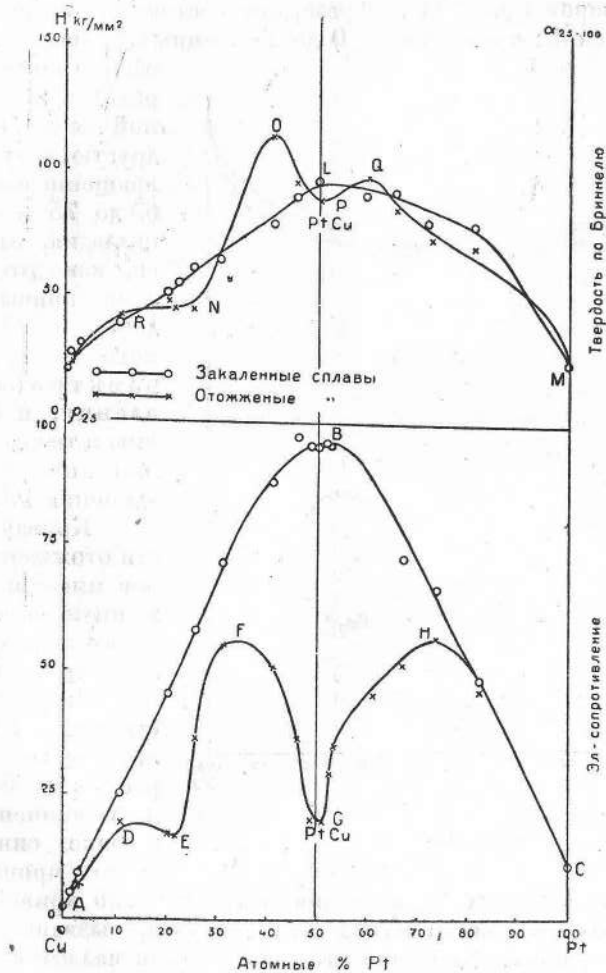
платины (фиг. 9). Сущность этого превращения была выяснена при помощи применения других методов физико-химического анализа (изучения твердости, микроструктуры и электросопротивления). Так же, как и при изучении сплавов платины с железом, физико-химические свойства сплавов платины с медью изучались у отожженных и у закаленных при температурах выше кривой превращения *afh*-образцов. Кривая твердости закаленных сплавов представляет собою типич-



Фиг. 9.

ную для непрерывного ряда твердых растворов плавную кривую, с пологим максимумом. Кривая твердости отожженных сплавов имеет совершенно другой вид. На ней мы видим при 50 атомных % платины сингулярную точку-минимум, указывающую на наличие химического соединения $PtCu$, и изгиб кривой в области около 25 атомных % Pt (фиг. 10). На кривых электросопротивления и температурного коэффициента его, у отожженных сплавов также весьма резко выражены те же превращения, что и на кривых твердости (фиг. 10); при 50 атомных % платины мы имеем сингулярные точки, соответствующие химическому соединению $PtCu$, в области около 25 атомных % Pt на кривых имеются заметные изгибы. Кривые электросопротивления и температурного коэффициента закаленных сплавов совершенно определенно указывают на образование в этом состоянии непрерывного ряда твердых растворов. Изучение микроструктуры закаленных и отожженных сплавов вполне подтверждает распад твердого раствора в области 50 атомных % Pt ; закаленные сплавы этой области — типичные твер-

дые растворы, при отжиге твердый раствор распадается, выделяя красивые двойниковые кристаллы химического соединения PtCu. Что касается превращения в твердом состоянии, в области около 25 атомных % платины, то оно происходит при температуре около 500°, как было выяснено путем пробной закалки при различных температу-

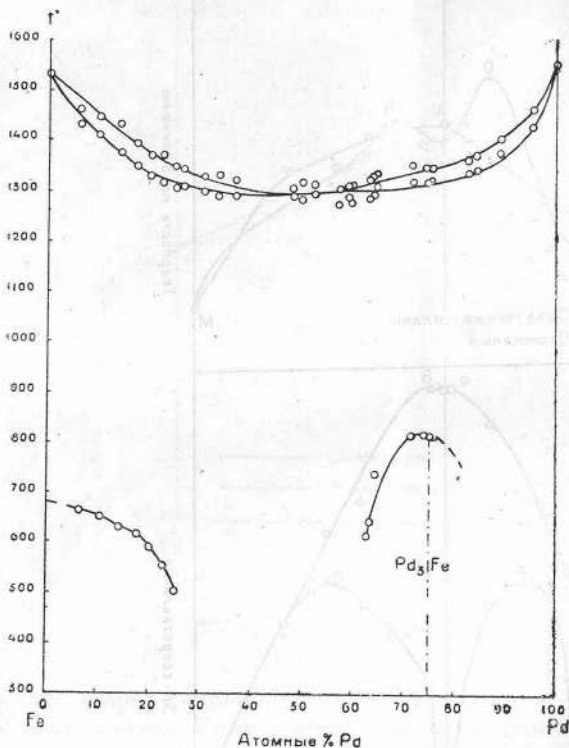


Фиг. 10.

рах и измерения электросопротивления закаленных образцов. Прекращение это не выявляется при применении термического анализа и изучении микроструктуры, хотя рентгенографическое исследование сплавов, произведенное Иогансоном и Линде в 1927 г., которые установили в этой области диаграммы наличия упорядоченной

структуры (кубической с центрированными гранями), заставляет допустить возможность наличия в этой области химического соединения.

Система палладий-железо впервые изучена в Платиновом институте методами плавкости, твердости, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления. Термическим анализом установлено наличие при высоких температурах непрерывного ряда твердых растворов (фиг. 11). В твердом состоянии установлено два ряда превращений: в области от 0 до 25 атомных % палладия, вызы-



Фиг. 11.

ваемое по видимому переходом железа из одной модификации в другую, и другое превращение в области от 63 до 75 атомных % палладия, относящееся, как это установлено кривыми твердости и температурного коэффициента электросопротивления, к образованию в твердом состоянии химического соединения Pd_3Fe .

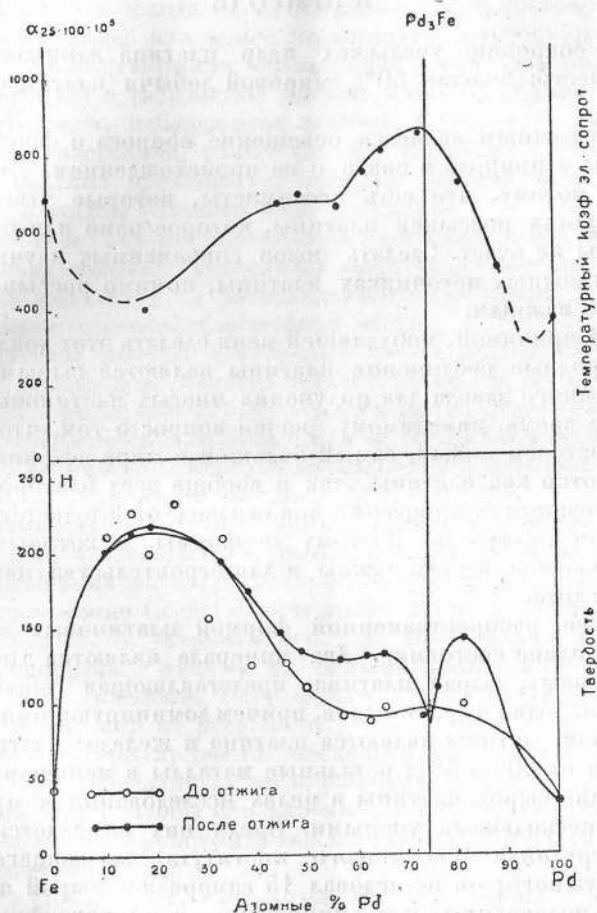
Кривая твердости отожженных сплавов имеет ясно выраженную сингулярную точку-минимум, указывающую на наличие химического соединения Pd_3Fe , образующего твердые растворы с каждым из компонентов. При закалке сингулярная точка пропадает, в

области 50—60 атомных % палладия имеется изгиб кривой, указывающий на разрыв сплошности в этой области, вызванный весьма возможно прекращающимся при этом содержанием палладия влиянием аллотропических превращений железа. Сингулярная точка-максимум на кривой температурных коэффициентов подтверждает наличие химического соединения Pd_3Fe (фиг. 12).

Изучение сплавов платиновых металлов, представляющих не только огромный практический интерес, но и могущих служить для познания природы сплавов вообще, несомненно должно получить значительное расширение. Не только двойные сплавы, далеко еще неполно изученные, должны подвергнуться тщательному исследованию, но и тройные сплавы

платиновых металлов, к изучению которых пока еще почти не приступлено, представляют обширную область для новых исследований.

Весьма важным представляется также изучение сплавов платиновых металлов с металлоидами — серой, мышьяком и др.; с этими



Фиг. 12.

сплавами неминуемо придется встретиться при решении практических вопросов обработки полиметаллических руд, содержащих платиновые металлы.