

454

АКАДЕМИЯ НАУК  
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК  
Комиссия по изучению естественных производительных сил Союза

---

ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА  
ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ  
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

под редакцией

Н. С. КУРНАКОВА, Э. Х. ФРИЦМАНА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 7

— — — — —  
— — — — —

ANNALES

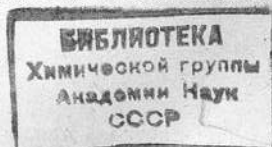
DE L'INSTITUT DU PLATINE

ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(FONDÉES PAR L. A. ČUGAJEV en 1918)

RÉDIGÉES PAR N. S. KURNAKOV, E. Ch. FRITZMANN et O. E. ZVĪAGINCEV

Livraison 7



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ЛЕНИНГРАД

1929

2

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР  
Октябрь 1929 г.

Непременный Секретарь, академик *С. Олденбург*

Редактор издания академик Н. С. Курнаков

Представлено в Президиум АН 11 августа 1928 г.

Начато набором в сент. 1928 г. — Окончено печатанием в окт. 1929 г.

Тит. лист. + 4 вкл. + 332 стр. (37 фиг.) + 2 вкл. + 9 отд. табл.

Ленинградский Областлит № 26189. — 21<sup>1</sup>/<sub>4</sub> печ. лист. — Тираж 750

---

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

## СОДЕРЖАНИЕ.

### ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ.

Немилов, В. А. Твердость, микроструктура и температурный коэффициент электросопротивления сплавов платины с железом . . . . .	1
Немилов, В. А. О сплавах платины с иридием . . . . .	18
Роде, Е. Я. О сплавах родия с висмутом . . . . .	21
Григорьев, А. Т. О сплавах палладия с сурьмой . . . . .	32
Григорьев, А. Т. О сплавах золота с сурьмой . . . . .	45
Черняев, И. И. О нитросоединениях платины. (Статья V. Реакция Зиннича) . . . . .	52 -
Черняев, И. И. и Федорова, А. Н. О нитросоединениях платины. (Статья VI. Изомерия граневых динитротриаминов) . . . . .	73 -
Черняев, И. И. и Клячкина, Ф. М. О нитросоединениях платины. (Статья VII. Цис-динитротетраминны) . . . . .	83 -
Черняев, И. И. и Хорунженнов, С. И. О нитросоединениях платины. (Статья VIII. Измерения электропроводности) . . . . .	98 -
Звягинцев, О. Е., Воронова, Е. А. и Хорунженнов, С. И. О тройных солях родия. (Статья II) . . . . .	113
Чугаев, Л. А. и Орелкин, Б. П. О некоторых комплексных соединениях хлористой платины с аминокеталаем. (Составил Э. Фрицман). . . . .	118 -
Чугаев, Л. А. и Черняев, И. И. О реакциях окисления комплексных соединений платины. (Статья II. Окисление при помощи персульфатов и свободного кислорода). (Составил Э. Фрицман) . . . . .	124 -
Фрицман, Э. X. О природе четырехоксида осмия. Обзор работ Л. А. Чугаева по осмию . . . . .	138
Курнаков, Н. С. и Андреевский, И. А. О производных хлористой платотетраамминовой соли . . . . .	161
Болдырева, А. М. Исследование кристаллов диаминовых и тетрааминовых дихлоридов палладия и платины . . . . .	170 -

### ОТДЕЛ ВТОРОЙ.

Фрицман, Э. Светлой памяти Льва Александровича Чугаева . . . . .	179 -
Фрицман, Э. X. Список трудов Л. А. Чугаева . . . . .	181 -
Чугаев, Л. А. Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы . . . . .	205
Чугаев, Л. А. Новый способ получения хлороплатинитов . . . . .	207

Чугаев, Л. А. Новая каталитическая реакция, вызываемая чернью родия . . . . .	210
Сен-Клер-Деввиль, Г. и Дебре. О платине и о сопутствующих ей металлах. (Перевел с французского Б. А. Муромцев) . . . . .	211
Негру, Д. С. (Negru, J. S.). Обзор цен и применений металлов платиновой группы. (Перевел с французского П. Ф. Антипин) . . . . .	311
Пшеницын, Н. К. Извлечения из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов за 1926—1928 гг. . . . .	324
Звягинцев, О. Е. Академик Б. С. Якоби и его труды по платине. 324. — Черняев, И. И. Об оптической деятельности платины. 324. — Гринберг, А. А. Роданиды двухвалентной платины. 324. — Григорьев, А. Т. О сплавах платины с золотом. 324. — Пластинин, И. В. Свойства русских термопар. 324. — Немилов, В. А. Твердость, микроструктура и температурный коэффициент электросопротивления сплавов платины с железом. 325. — Черняев, И. И. О нитросоединениях платины. Реакция Зинина. 325. — Черняев, И. И. и Хорунженков, С. И. О нитросоединениях платины. Измерения электропроводности. 325. — Звягинцев, О. Е., Воронова, Е. А. и Хорунженков, С. И. О тройных солях родия. 325. — Роде, Е. Я. О сплавах родия с висмутом. 325. — Лебединский, В. В. О моноаминах родия. 325. — Григорьев, А. Т. О сплавах палладия с сурьмой. 326. — Григорьев, А. Т. О сплавах золота с сурьмой. 326. — Немилов, В. А. О сплавах платины с иридием. 326. — Курнаков, Н. С. К. К. Клаус. 326. — Звягинцев, О. Е. Биографические сведения о К. К. Клаусе. 326. — Звягинцев, О. Е. О способности некоторых насыщенных комплексных соединений к дальнейшему присоединению. 326. — Курнаков, Н. С. и Андреевский, И. А. Двойные соединения хлористых дитетраминовых солей платины и палладия. 327. — Курнаков, Н. С. и Андреевский, И. А. Изотермы упругости диссоциации гидратных тетраминовых соединений палладия и платины. 327. — Фрицман, Э. Х. О номенклатуре неорганических химических соединений. 328. — Фрицман, Э. Х. О кислотной природе четырехокси осмия. 328. — Курнаков, Н. С. и Подкопаев, Н. И. О работах Платинового института по изучению металлов платиновой группы. 328. — Резолюция V Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии им. А. М. Бутлерова 15—23 июня 1928 г. по докладам Платинового института. 331.	

## TABLE DES MATIÈRES.

### PREMIÈRE SECTION.

Nemilov, V. A. La dureté, la microstructure et le coefficient thermique de la résistance électrique des alliages platine-fer . . . . .	1
Nemilov, V. A. Sur les alliages platine-iridium . . . . .	18
Rode, E. J. Sur les alliages rodium-bismuth . . . . .	21
Grigorjev, A. T. Sur les alliages palladium-antimoine . . . . .	32
Grigorjev, A. T. Sur les alliages or-antimoine . . . . .	45
Černiàjev, J. J. Les nitrites du platine. (Article V. Réaction de Zinin) . . . . .	52
Černiàjev, J. J. et Fedorova, A. N. Les nitrites du platine. (Article VI) . . . . .	73
Černiàjev, J. J. et Klíáčkina, F. M. Les nitrites du platine. (Article VII. Din- nitro-tétrammies-cis) . . . . .	83
Černiàjev, J. J. et Chorunženkov, S. J. Les nitrites du platine (Article VIII. Conductibilité électrique) . . . . .	98
Zviàgincev, O. E., Voronova, E. A. et Chorunženkov, S. J. Les combinaisons ternaires du rhodium. (Article II) . . . . .	113
Čugajev, L. A. et Orelkin, B. P. Sur quelques combinaisons complexes du chlorure de platine avec l'aminacétal . . . . .	118
Čugajev, L. A. et Černiàjev, J. J. Sur les réactions d'oxydation des combi- naisons complexes du platine. (Article II. Oxydation à l'aide des persulfates et de l'oxygène). . . . .	124
Fritzmann, E. Ch. Sur la nature du téroxyde d'osmium. Aperçu des tra- vaux de L. A. Čugajev sur l'osmium . . . . .	188
Kurnakov, N. S. et Andreevskij, J. A. Sur les dérivés du chlorure de platine- tétramine . . . . .	161
Boldyreva, A. M. La structure cristallique des chlorures de platine- tétramine et platine-diammine . . . . .	170

### DEUXIÈME SECTION.

Fritzmann, E. A la mémoire de L. A. Čugajev. . . . .	179
Fritzmann, E. Ch. Catalogue des travaux de L. A. Čugajev. . . . .	181
Čugajev, L. A. Une nouvelle réaction de l'iridium dans ses mélanges avec les autres métaux du groupe du platine . . . . .	205
Čugajev, L. A. Un nouveau procédé pour la préparation des chloropla- tinites . . . . .	207
Čugajev, L. A. Une nouvelle réaction catalytique à l'aide du noir de rhodium . . . . .	210

<b>Sainte-Claire Deville, H. et Debray, H.</b> Du platine et des métaux qui l'accompagnent. (Trad. par M u r o m c e v, B. A.) . . . . .	211
<b>Negru, J. S.</b> Revue des prix et des applications des métaux du groupe du platine (Trad. par A n t i p i n, P. F.) . . . . .	311
<b>Pšenicyn, N. K.</b> Extrait des comptes rendus des séances de l'Institut du Platine (1926—1928) . . . . .	324
<p>Z v i a g i n c e v, O. E. M. H. Jacobi et ses travaux sur le platine. 324. — Č e r n ĩ a j e v, J. J. Sur l'activité optique du platine. 324. — G r ũ n b e r g, A. A. Les rhodanates du platine bivalent. 324. — G r i g o r i e v, A. T. Les alliages platine-or. 324. — P l a s t i n i n, J. V. Les propriétés des couples thermo-électriques russes. 324. — N e m i l o v, V. A. La dureté, la micro-structure et le coefficient thermique de résistance électrique des alliages platine-fer. 325. — Č e r n ĩ a j e v, J. J. Les nitrites du platine. Réaction de Zinin. 325. — Č e r n ĩ a j e v, J. J. et C h o r u n ž e n k o v, S. J. Sur les nitrites du platine. Conductibilité électrique. 325. — Z v i a g i n c e v, O. E., V o r o n o v a, E. A. et C h o r u n ž e n k o v, S. J. Sur les combinaisons ternaires du rhodium. 325. — R o d e, E. J. Les alliages rhodium-bismuth. 325. — L e b e d i n s k i j, V. V. Sur les monoamines du rhodium. 325. — G r i g o r j e v, A. T. Les alliages palladium-antimoine. 326. — G r i g o r j e v, A. T. Les alliages or-antimoine. 326. — N e m i l o v, V. A. Les alliages platine-iridium. 326. — K u r n a k o v, N. S. C. C. C. C. C. Claus. 326. — Z v i a g i n c e v, O. E. Notice biographique sur C. C. Claus. 326. — Z v i a g i n c e v, O. E. Sur la capacité de saturation ultérieure de certaines combinaisons complexes saturées. 326. — K u r n a k o v, N. S. et A n d r e e v s k i j, J. A. Les combinaisons binaires des chlorures de di- et tétramines du platine et du palladium. 327. — K u r n a k o v, N. S. et A n d r e e v s k i j, J. A. Les isothermes de tension de la dissociation des tétramines-hydrates du platine et du palladium. 327. — F r i t z m a n n, E. Ch. Sur la nomenclature russe des combinaisons chimiques inorganiques. 328. — F r i t z m a n n, E. Ch. Sur la nature du tétroxyde d'osmium. 328. — K u r n a k o v, N. S. et P o d k o p a j e v, N. J. Les travaux de l'Institut du Platine sur les métaux du groupe du platine. 328. — Résolution du V Congrès Mendelejev de chimie pure et appliquée consacré à la mémoire de A. M. Butlerov sur les rapports présentés par l'Institut du Platine. 331.</p>	

## Отдел первый.

### Твердость, микроструктура и температурный коэффициент электросопротивления сплавов платины с железом.

В. А. Немилов.

Сплавы платины с железом встречаются в природе в виде самородной платины<sup>1</sup>.

Первые попытки технического применения сплавов платины с железом были произведены в 1822 году J. Stodart и M. Faraday<sup>2</sup>, которые, прибавлением небольшого количества платины, пытались улучшить свойства стали. Исследования в том же направлении производились и в более позднее время, но практического применения не получили, вследствие высокой стоимости платины, а также возможности получения высококачественной стали с более дешевыми добавками.

Систематическое исследование сплавов платины с железом было произведено впервые E. Isaacs и G. Tammann в 1907 году<sup>3</sup>. Кривая плавкости, полученная этими исследователями, пересчитанная на атомные % платины, приведена на фиг. 1, где АВ — кривая плавкости, abcd — кривая превращения, вызванного превращениями железа, кривая gh указывает, по мнению исследователей, на превращение богатого платиной  $\gamma$ -раствора в  $\beta'$ -раствор.

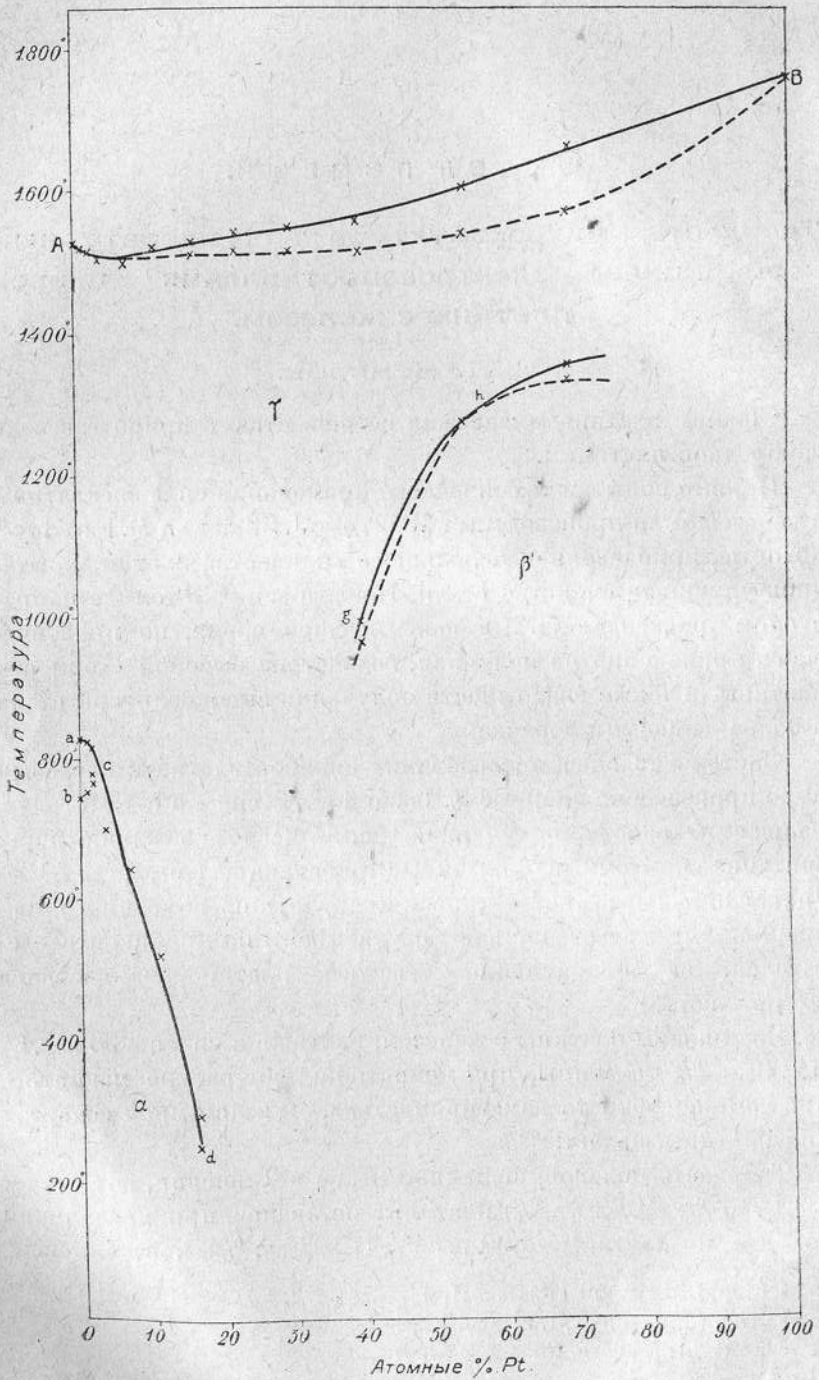
Все сплавы платины с железом, включая и сплав в 90 вес. % (72,03 ат. %) платины, при комнатной температуре магнитны, при чем способность намагничиваться, с увеличением содержания платины, падает.

Твердость сплавов, по данным Isaacs и Tammann, возрастает к 40 вес. % (16,02 ат. %) платины, оставаясь, при увеличении содержания платины до 90 вес. % (72,03 ат. %), постоянной.

<sup>1</sup> С. Ф. Жемчужный. Изв. И. Ф.-Х. А., т. I, вып. 2, 417, 1921.

<sup>2</sup> Ann. Ch. et Phys., t. 21, 62, 1822.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. anorg. Ch., 55, 58, 1907.



Фиг. 1.



При изучении микроструктуры сплавов с содержанием платины до 40 вес. % (16,02 ат. %), исследователями были замечены границы крупных полигональных зерен; при 50 вес. % (22,24 ат. %) платины — распадение крупных зерен на мелкие полигоны; при дальнейшем увеличении содержания платины была замечена характерная штриховатость, особенно ясно выраженная на сплаве с содержанием 80 вес. % (53,6 ат. %) платины. Штриховатость, по мнению Isaacs и Tammann'a, не может быть отнесена на счет изменения концентраций при превращении  $\gamma$ -раствора в  $\beta'$ -раствор, так как она сильнее всего выражена на сплаве с содержанием 80 вес. % платины (53,36 ат. %), т.е. как раз на том сплаве, у которого превращение происходит при постоянной температуре. Влияние закалки при 1400° на твердость, определявшуюся по шкале Мооса, и микроструктуру замечено не было: микроструктура закаленных и медленно охлажденных сплавов, по мнению исследователей, тождественна.

В результате своей работы, Isaacs и Tammann приходят к заключению, что сплавы платины с железом при более высокой температуре представляют собою один непрерывный, твердый раствор; при более низких температурах происходят превращения, вследствие которых этот твердый раствор распадается на два: один с содержанием платины от 0 до 50 вес. % (22,24 ат. %) и другой с содержанием от 60 вес. % (30,01 ат. %) до 100% платины.

### 1. Твердость.

Исходными материалами для приготовления сплавов служили губчатая платина, с содержанием примесей до 0,3%, и мягкое железо, в виде подковных гвоздей. Сплавы, весом около 15—20 грамм, готовились в криптольной печи, лишь сплавы с содержанием в 85 вес. % Pt и больше, для расплавления которых в криптольной печи не удавалось получить достаточной температуры, готовились в пламени гремучего газа. Во избежание науглероживания сплавов в криптольной печи, плавка производилась в морганитовых тиглях, вставлявшихся в другие, графитовые, служившие им футляром. Промежуток между тиглями засыпался толченым магнезитом. Все сплавы анализировались, при чем определялось содержание платины.

Сплавы, после надлежащей шлифовки, подвергались испытанию на твердость шариковой пробой, по Бринеллю, на прессе А. Г. Гагарина.

Твердость вычислялась по формуле:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ кг/мм}^2,$$

где  $P$  — нагрузка на шарик в килограммах,

$S$  — поверхность отпечатка в мм<sup>2</sup>,

$D$  — диаметр шарика = 9,52 мм,

$d$  — диаметр отпечатка в мм.

Кривая твердости литых (неотожженных) сплавов не представляет интереса, так как недостаточно медленное охлаждение препятствует выравниванию концентраций твердых растворов и завершению превращений, имеющих место в твердом состоянии при высоких температурах.

Все сплавы были подвергнуты отжигу в печи сопротивления с никелевой обмоткой при  $t$  680° в течение 3 суток, после чего вновь была определена твердость, по Бринеллю, при нагрузке  $P = 500$  кг.

Затем все сплавы были подвергнуты закалке при температурах, лежащих выше кривой  $gh$  на диаграмме плавкости Isaacs и Tammann'a (фиг. 1). Сплавы, с содержанием платины свыше 65 вес. % (35 ат. %), были закалены при температуре 1200—1400°, при меньшем содержании платины — при температуре 1100°.

Нагревание сплавов для закалки при  $t$  1200—1400° производилось в криптольной печи особой конструкции — трубчатой. Трубчатая криптольная печь была изготовлена следующим образом: в корпусе обыкновенной криптольной печи было высверлено круглое отверстие в дне, в него плотно вставлена трубка, сделанная из двух вставленных один в другой морганитовых тиглей с отпиленным дном. В промежуток между трубкой и корпусом печи насыпался криптол. Нижнее отверстие плотно закрывалось асбестовой пробкой, верхнее — асбестовым картоном. Через отверстие в картоне вставлялась термopара Ле-Шателье.

По достижении печью температуры закалки, в печь подвешивался на платиновой проволоке сплав и после выдержки в 25—30 минут выбрасывался через нижнее отверстие в воду. Нагревание сплавов с содержанием платины до 65 вес. % (35 ат. %) для закалки при температуре 1100° производилось

в печи сопротивления Гереуса с платиновой обмоткой. Закалка происходила также в воде. Время нагрева 25—30 минут.

Твердость закаленных сплавов определялась тем же способом, что и отожженных, но при нагрузке  $P = 300$  кг, так как, при нагрузке в 500 кг, сплавы с содержанием платины около 80 вес. % (50 ат. %) давали трещины.

Результаты определений твердости отожженных и закаленных сплавов приведены в таблице 1 и на диаграмме фиг. 2.

ТАБЛИЦА 1.

Весовые % Pt	Атомные % Pt	Твердость по Бринеллю	
		Отожженные сплавы $H_{500}$ кг/мм <sup>2</sup>	Закаленные сплавы $H_{300}$ кг/мм <sup>2</sup>
0	0	67,79	70,39
8,94	2,71	118,48	100,81
17,23	5,63	141,07	138,54
27,74	9,89	148,34	146,65
39,11	15,51	187,21	142,78
48,87	21,42	197,84	137,78
59,07	29,22	197,14	122,62
61,88	31,67	208,88	—
61,92	31,77	209,37	—
67,53	37,80	251,39	109,62
68,25	38,05	244,77	—
70,68	40,82	268,56	118,01
70,69	40,83	256,80	—
76,88	48,68	158,61	—
77,60	49,78	161,68	147,08
88,94	59,92	210,82	127,29
90,41	72,95	110,64	94,94
96,32	88,22	65,69	59,28

Вид диаграммы твердости закаленных сплавов HJXLB (фиг. 2 на стр. 11) дает основание предполагать наличие двух твердых растворов: одного в пределах от 0 до 35—40 ат. % (60—70 вес. %) платины и другого в пределах от 35—40 ат. % до 100% платины. Первому твердому раствору соответствует часть кривой HJX, второму — часть кривой XLB.

Диаграмма твердости отожженных сплавов ACDEFGVB имеет более сложный вид: часть кривой AC соответствует, приблизительно, части HJX закаленных сплавов, т.-е. первому твердому раствору, часть CDEFG имеет два максимума D и F и один минимум в точке E. Минимум E соответствует химическому соеди-

нению Pt Fe, образующемуся в твердом состоянии при  $t$  1271° (см. фиг. 1, кривая gh), а максимумы D и F (фиг. 2) указывают на способность соединения PtFe давать твердые растворы с избытком своих компонентов. Диаграмма твердости отожженных сплавов сильно напоминает таковую у сплавов золота с медью<sup>1</sup>.

## 2. Микроструктура.

Изучение микроструктуры сплавов производилось на тех же образцах, которые служили для изучения твердости. В качестве протравителя применялась разбавленная царская водка.

Структура отожженных при 680° сплавов, с содержанием платины до 35 атомных % (65 вес. %), представляет собою твердые растворы. В отожженных сплавах, с содержанием платины 35—40 ат. % (65—70 вес. %), появляется характерная штриховатость, которая по мере увеличения содержания платины видна все яснее и при содержании около 50 ат. % (78 вес. %) видна особенно ясно. При дальнейшем увеличении содержания платины штриховатость становится менее ясно выраженной и при 65 ат. % (87 вес. %) совершенно исчезает. Сплавы, еще более богатые платиной, состоят из крупных зерен твердого раствора.

Литые сплавы, по микроструктуре, мало отличаются от отожженных, но штриховатость, наблюдающаяся у отожженных сплавов, у литых не так ясно выражена.

Микроструктура закаленных сплавов является совершенно одинаковой и представляет собою твердые растворы.

На фотографии 1 (табл. I) отожженного при 680° сплава, с сод. 31,67 ат. % (61,83 вес. %) Pt, видны зерна твердого раствора, совершенно однородного. На фот. 2 отожженного сплава, с сод. 37,30 ат. % (67,53 вес. %) Pt, видна ясно выраженная сетчатая штриховатость. Тот же сплав, закаленный при  $t$  1200°, — совершенно однородный, твердый раствор, никаких следов распада нет (фот. 3).

В отожженном сплаве, с содержанием 40,82 ат. % (70,68 вес. %) Pt (фот. 4), особенно в центральном темном зерне, также видна штриховка, указывающая на распадение твердого раствора. В отожженном сплаве, с содержанием 48,68 ат. % (76,83 вес. %) Pt (фот. 5), распадение твердого раствора видно

<sup>1</sup> Н. Курнаковъ, С. Жемчужный и М. Засѣдателевъ. Изв. Петрогр. Политехн. Ин-та, т. 22, 485, 1914.

особенно ясно, штриховатость превращается в двойниковую полосчатость, которая еще более рельефна на фот. 6 того же сплава, закаленного при 1200°. Закалка того же сплава при t 1400° (фот. 7, табл. II) дает совершенно однородную структуру твердого раствора. На фот. 8 и 10 структура отожженных сплавов, с сод. 49,78 ат. % (77,60 вес. %) Pt и 50,47 ат. % (78,08 вес. %) Pt, однотипна с фот. 5.

На фот. 9 закаленного при 1400° сплава, с 49,78 ат. % Pt, видны крупные кристаллы однородного твердого раствора. В отожженном и медленно охлажденном сплаве, с сод. 59,92 ат. % (83,94 вес. %) Pt, штриховатость уже значительно меньше (фот. 11); очень своеобразно распадение твердого раствора на фот. 12 закаленного при 1200° сплава с 59,92 ат. % Pt. Закаленный при 1400°, т.-е. выше линии gh на кривой плавкости Изаас и Тамманн (фиг. 1), этот сплав представляет собою совершенно однородный, твердый раствор (фот. 13, табл. III). Следы распада твердого раствора еще видны у отожженного сплава с содержанием 60,59 ат. % (84,31 вес. %) Pt (фот. 14) и совершенно исчезают у сплава с содержанием 64,22 ат. % (86,25 вес. %) Pt (фот. 15). Нет признаков распада и у сплавов с большим содержанием платины: у сплава с 88,22 ат. % (96,32 вес. %) Pt в литом (фот. 16) и отожженном (фот. 17) состоянии видны крупные зерна однородного, твердого раствора. Закалка этих сплавов не вызывает изменения структуры (фот. 18).

Распадение твердого раствора в отожженных сплавах с содержанием платины от 35—40 ат. % до 65 ат. %, ясно видимое на микрофотографиях, выражается на кривой плавкости температурными остановками по линии gh (фиг. 1); на кривой твердости отожженных сплавов (фиг. 2) это превращение отмечено частью кривой CDEFG, где точка E отвечает составу химического соединения PtFe; на микроструктуре сплавов, лежащих около точки E кривой твердости, особенно ясно видно распадение твердого раствора (фот. 5, 8, 10).

### 3. Температурный коэффициент электросопротивления.

Для более полной характеристики сплавов платины с железом, являлось очень желательным исследование электросопротивления сплавов, но невозможность приготовить из большинства сплавов удобные для измерения электросопротивления образцы (проволоки или палочки) заставила для этих

сплавов ограничиться определением температурного коэффициента электросопротивления. Проволоки, приготовлявшиеся путем прокатки на ручном волочильном станке и дальнейшей протяжкой чрез волочильную доску, удалось приготовить лишь из сплавов с содержанием платины до 3 атомн. % (10 вес. %) и свыше 72 атомн. % (90 вес. %). Из сплавов с содержанием Pt от 5 до 14 ат. % (от 15 до 36 вес. %) удалось, хотя и с большим трудом, приготовить палочки путем насасывания их в фарфоровые трубочки по методу Н. И. Степанова<sup>1</sup>. Попытки приготовить палочки насасыванием из сплавов с содержанием Pt свыше 14 ат. % (36 вес. %) не увенчались успехом, так как в криптольной печи не удавалось получить необходимую степень перегрева сплава.

Поэтому из сплавов, с содержанием платины от 14 до 72 ат. % (36 до 90 вес. %), были приготовлены сплавы-палочки, длиной около 35 мм, толщиной около 5 мм. Приготовление этих сплавов производилось в пламени гремучего газа: в куске известняка выдалбливалось продолговатое углубление-форма в которое накладывались нарубленные куски приготовленного заранее сплава (большую часть применялись сплавы, служившие для изучения твердости и микроструктуры), после чего кусочки сплава расплавлялись в пламени гремучего газа и жидкий сплав занимал форму. Так как при переплавке происходило некоторое выгорание железа, все сплавы-палочки были проанализированы, при чем определялось содержание платины. Приготовить таким путем образцы одинакового поперечного сечения по всей длине, конечно, не представлялось возможным, поэтому определить удельное сопротивление этих сплавов также было нельзя, пришлось поэтому, определив омическое сопротивление сплавов-палочек, ограничиться вычислением температурного коэффициента электросопротивления.

Приготовленные образцы — проволоки, палочки и сплавы-палочки — были подвергнуты отжигу при температуре 680° в течение 3 суток, после чего производилось определение их омического сопротивления. Измерения производились при помощи двойного моста Томсона при температурах 25° и 100°, при чем образцы помещались в масляный термостат с электри-

<sup>1</sup> Н. И. Степановъ. Электропроводность металлическихъ сплавовъ. С.-Петербургъ, 1911; *Zeitshr. f. anorg. Ch.*, 60, 209, 1908.

ческим подогревом. Для проволок и палочек, приготовленных путем насыщения, вычислялось удельное электросопротивление и температурный коэффициент по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100 \rho_{25} - 25 \rho_{100}} \quad (1)$$

где  $\rho_{25}$  и  $\rho_{100}$  — удельное сопротивление при 25° и 100°. Для сплавов-палочек вычислялся только температурный коэффициент по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{R_{100} - R_{25}}{100 R_{25} - 25 R_{100}} \quad (2)$$

где  $R_{25}$  и  $R_{100}$  — омическое сопротивление образца при температурах 25° и 100°. Формула (2) получается из формулы (1) при подстановке

$$\rho_t = \frac{R_t \times \frac{\pi d^2}{4}}{l},$$

где  $R_t$  — омическое сопротивление данного образца при соответствующей температуре,  $\frac{\pi d^2}{4}$  — поперечное сечение образца и  $l$  — его длина. После сокращений получается формула (2).

Затем все образцы были подвергнуты закалке при тех-же температурах и в тех-же печах, как и при изучении микроструктуры и твердости. Результаты испытаний отожженных и закаленных образцов приведены в таблице 2 и на диаграмме фиг. 2.

Удельное электросопротивление, по мере прибавления платины к железу, растет; то же самое наблюдается и при прибавлении железа к платине (сплавы с сод. Pt до 13,96 ат. % и 88,22 ат. %).

Величина температурного коэффициента отожженных сплавов, по мере увеличения содержания платины, резко уменьшается и при содержании платины около 13 ат. % достигает своего первого минимума, затем медленно увеличивается и при 50 ат. % достигает максимума; при дальнейшем увеличении содержания платины величина температурного коэффициента опять уменьшается, достигая около 70 ат. % второго минимума, и затем снова растет к чистой платине. Кривая температурных коэффициентов закаленных сплавов имеет несколько иной вид. У закаленных сплавов, с содержанием платины от 0 до 35—40 ат. %, кривая идет параллельно кривой отожженных сплавов,

1 Н. И. Степановъ. Ж. Р. Х. О., 44, 910, 1912; Z. anorg. Ch., 78, 1, 1912.

ТАБЛИЦА 2.

Атомные % Pt	Весовые % Pt	Отожженные образцы			Закаленные образцы			Форма образцов
		$\rho_{25} \times 10^6$	$\rho_{100} \times 10^6$	$\alpha_{25} - 100$	$\rho_{25} \times 10^6$	$\rho_{100} \times 10^6$	$\alpha_{25} - 100$	
0	0	12,32	16,78	0,00549	13,32	17,66	0,00487	Проволока
2,71	8,94	17,46	20,01	0,00881	19,11	23,72	0,00850	
7,44	21,94	25,29	30,68	0,00806	27,98	33,46	0,00282	
13,96	36,19	41,51	50,17	0,00298	41,01	49,25	0,00287	
19,53	45,90	—	—	0,00314	—	—	0,00296	Сплав-палочки
24,21	52,75	—	—	0,00324	—	—	0,00278	
31,08	61,19	—	—	0,00322	—	—	0,00317	
41,33	71,12	—	—	0,00351	—	—	0,00299	
52,21	79,25	—	—	0,00412	—	—	0,000824	
61,42	84,77	—	—	0,00242	—	—	0,00106	
69,72	88,95	—	—	0,00087	—	—	0,000435	
88,22	96,32	34,57	33,28	0,00148	33,09	36,51	0,00143	Проволока

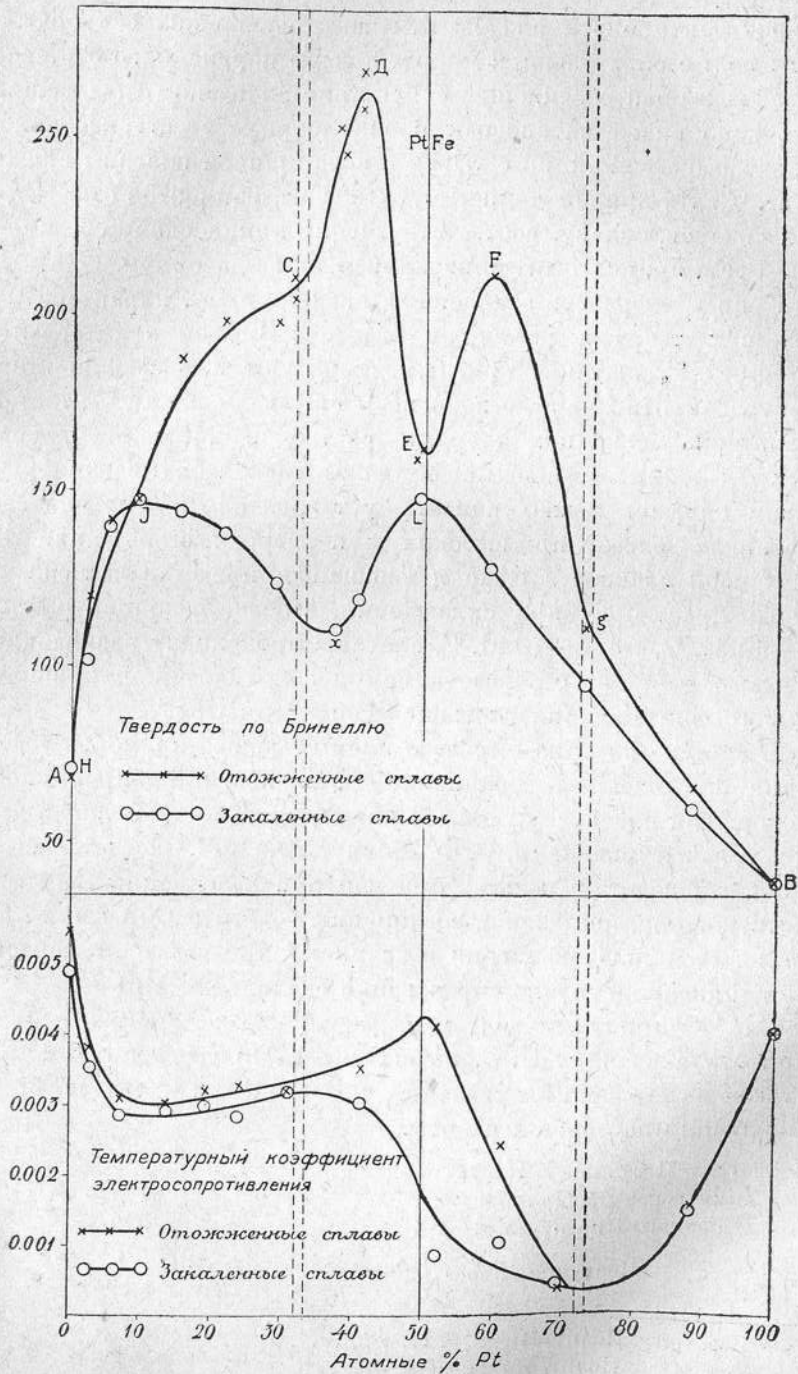
проходя несколько ниже ее; в интервале от 40 до 70 ат. % кривая закаленных сплавов проходит значительно ниже кривой отожженных сплавов и не имеет максимума; при дальнейшем увеличении содержания платины обе кривые почти совпадают.

Кривая температурных коэффициентов отожженных сплавов имеет ясно выраженный максимум — сингулярную точку при содержании платины 50 ат. %, — соответствующий химическому соединению PtFe<sup>1</sup>. Кривая температурных коэффициентов закаленных сплавов принадлежит двум твердым растворам с разрывом при содержании платины 35—40 ат. %. Особенно резко изменяется при закалке температурный коэффициент сплава с 50 ат. % Pt: он уменьшается приблизительно в пять раз.

Сравнивая результаты, полученные при изучении твердости микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления сплавов платины с железом, следует признать, что все три метода дают вполне согласующиеся результаты. Сплавы, с содержанием платины от 35—40 ат. % до 65—70 ат. %, отмечены в отожженном состоянии на кривой твердости частью кривой CDEFG, с минимумом — сингулярной точкой E; на

<sup>1</sup> Н. И. Степановъ. Объ электропроводности металлических сплавовъ. С.-Петербургъ, 1911; Ж. Р. Х. О., 41, 1888, 1909.





Фиг. 2.

микроструктуре эти сплавы отмечены распавшимся твердым раствором с образованием твердой фазы переменного состава, принадлежащей соединению PtFe. Кристаллизация этого вещества ясно видна на сплавах в виде штриховатости, особенно сильно выраженной на сплавах с содержанием платины около 50 ат. %. На кривой температурных коэффициентов отожженных сплавов, сплав, соответствующему химическому соединению PtFe, принадлежит сингулярная точка-максимум.

Кривая твердости закаленных сплавов имеет характерный для двух твердых растворов вид, с разрывом в интервале 35—40 ат. % платины; кривая температурных коэффициентов электросопротивления, с перегибом около 35—40 ат. %, также характерна для двух твердых растворов. Микроструктура всех закаленных сплавов представляет собою твердые растворы. Таким образом можно считать установленным, что сплавы платины с железом, при высоких температурах, выше линии  $gh$  на кривой плавкости Isaacs и Tamman's'a, представляют собою твердые растворы; при охлаждении, в области концентраций 35—40 ат. % до 65—70 ат. % платины происходит распадение твердого раствора с образованием новой твердой фазы переменного состава, принадлежащей соединению PtFe.

В системе платина — железо имеется новый пример образования определенного соединения при распадении непрерывной изоморфной смеси двух тел. Такие же превращения наблюдались Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым в сплавах золота с медью<sup>1</sup>, при чем при распадении твердых растворов образовывались соединения  $Cu_3Au$  и  $CuAu$ , и Г. Г. Уразовым в сплавах магния с кадмием<sup>2</sup>, где также в твердом состоянии происходило образование соединения  $MgCd$ .

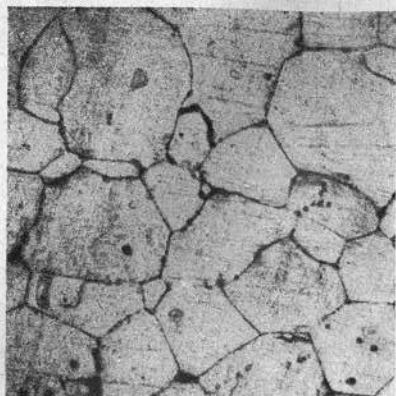
Считаю приятным долгом выразить свою глубокую благодарность академику Н. С. Курнакову за предложенную тему, а также за его ценные указания, которыми я пользовался при выполнении настоящей работы.

Ленинград. Платиновый Институт.  
Химическая Лаборатория  
Горного Института.

(Поступило в редакцию 2 февраля 1928 г.).

<sup>1</sup> Изв. Птгр. Полит. Ин-та, т. 22, 485, 1914.

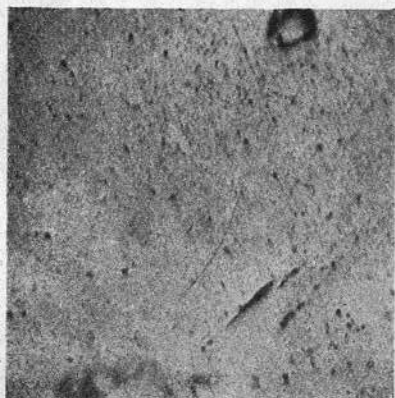
<sup>2</sup> Изв. Птгр. Полит. Ин-та, т. 14, 675, 1910.



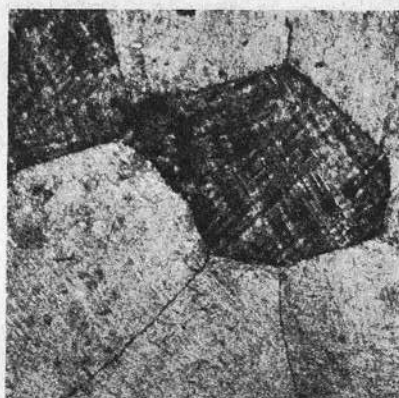
№1. 31,67% Pt. Отож. 680°



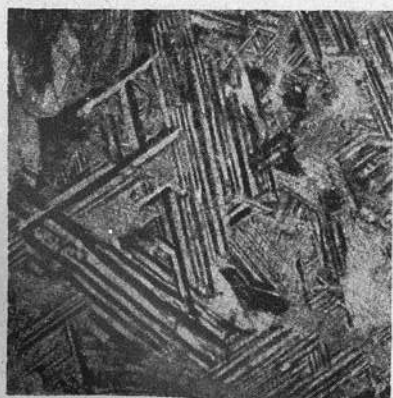
№2. 37,30% Pt. Отож. 680°



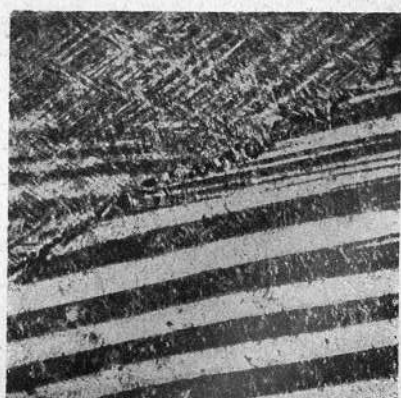
№3. 37,30% Pt. Закал. 1200°



№4. 40,82% Pt. Отож. 680°

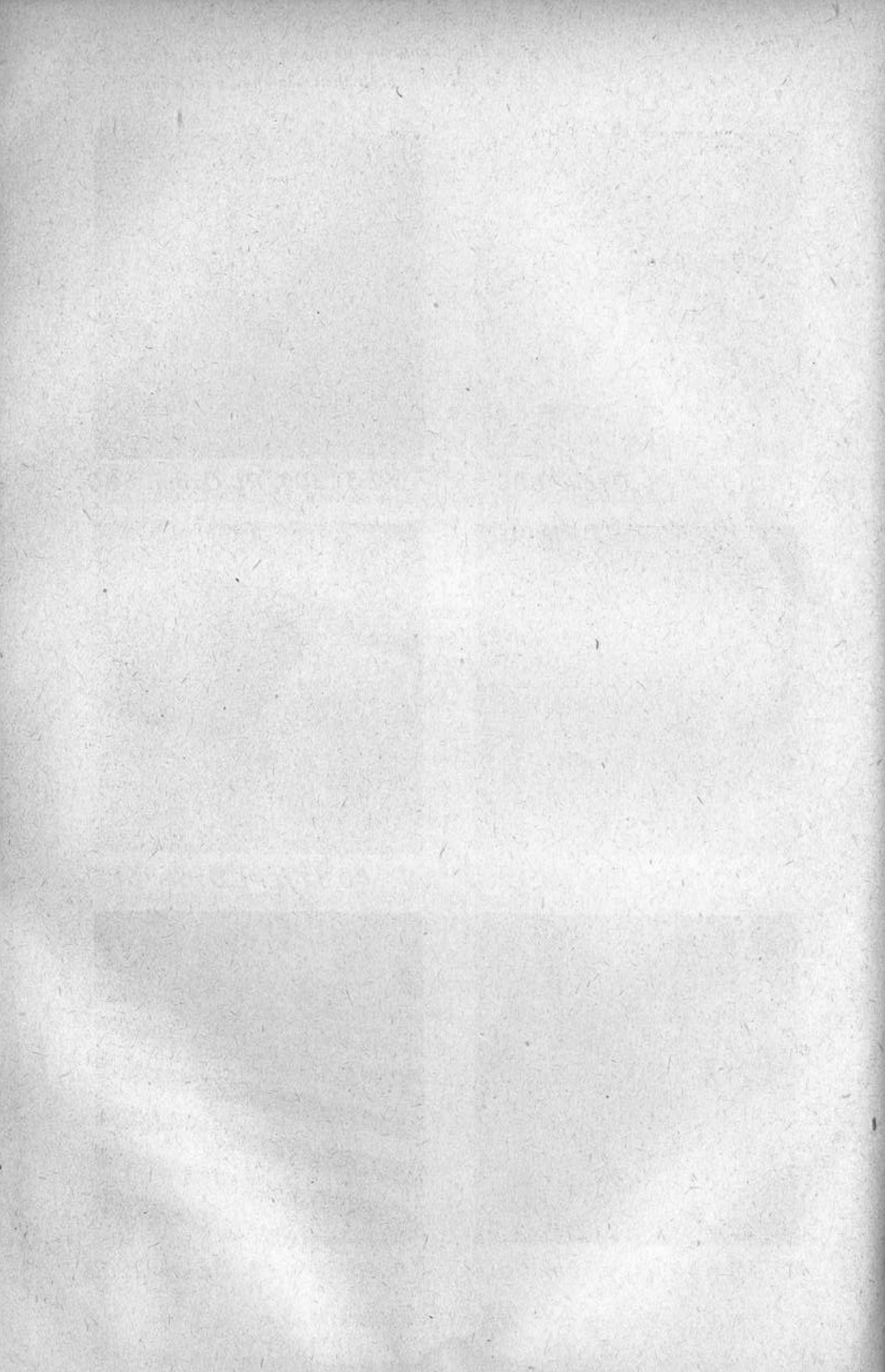


№5. 48,68% Pt. Отож. 680°



№6. 48,68% Pt. Закал. 1200°

Атомные % Pt Увелич. 77

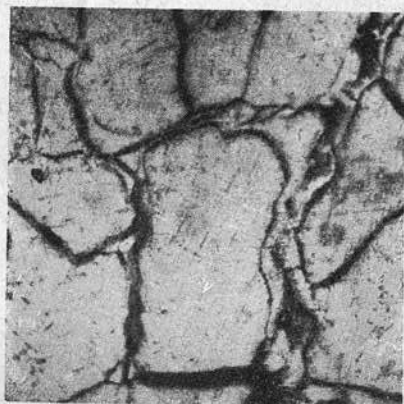




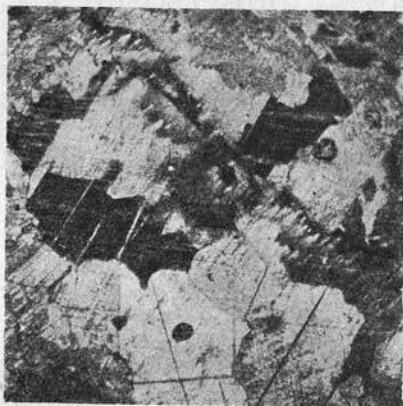
№7. 48,68% Pt. Закал. 1400°



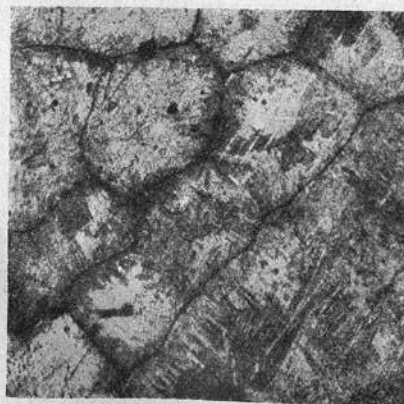
№8. 49,78% Pt. Отож. 680°



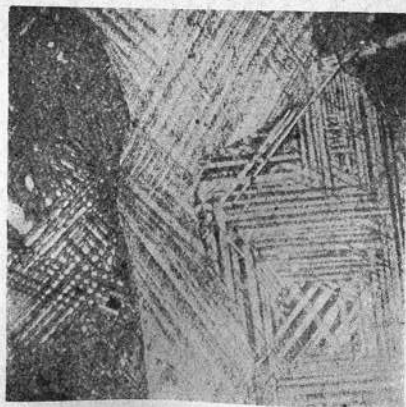
№9. 49,78% Pt. Закал. 1400°



№10. 50,47% Pt. Отож. 680°

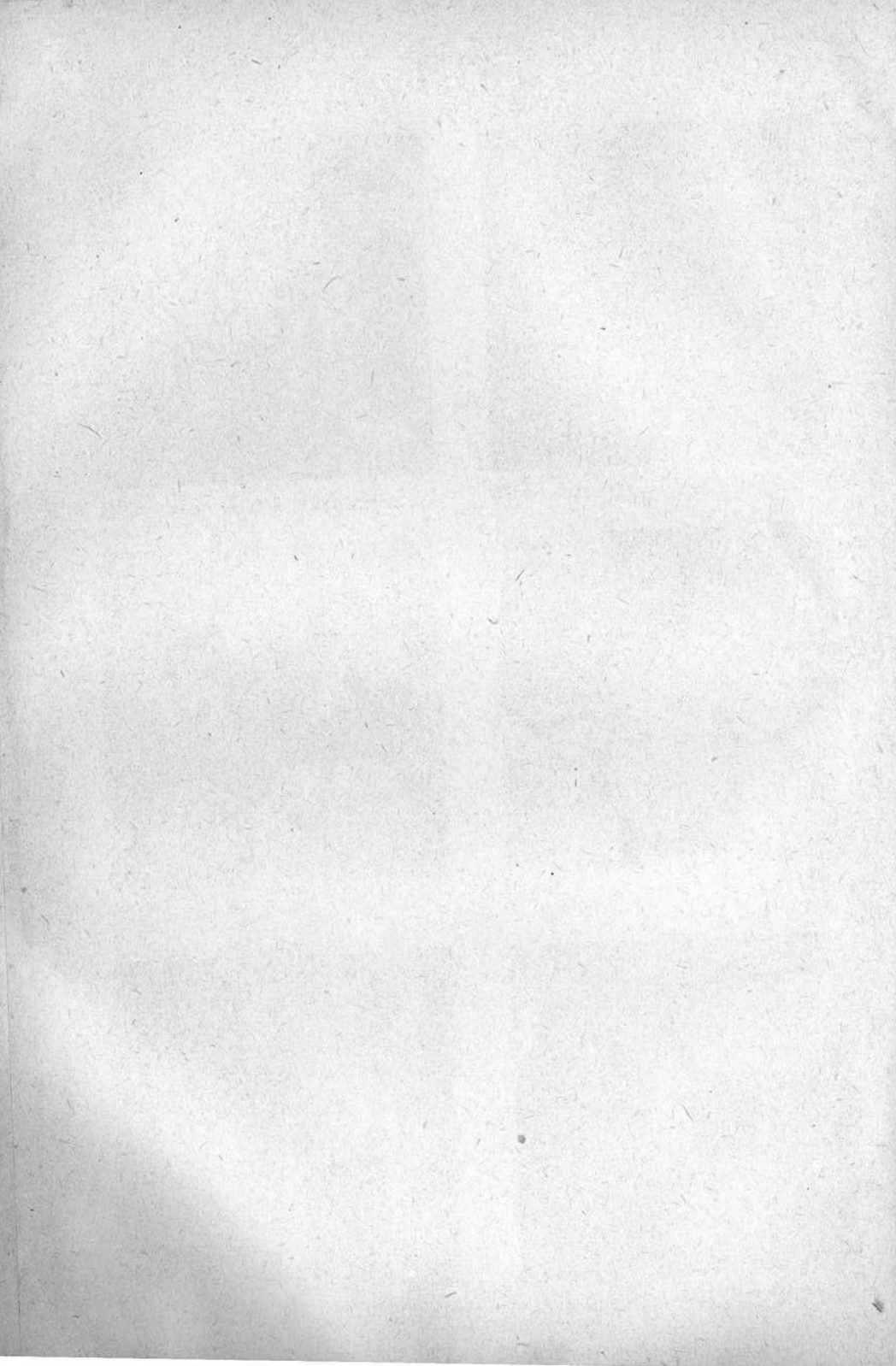


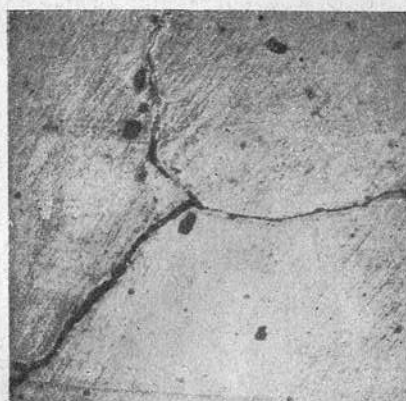
№11. 59,92% Pt. Отож. 680°



№12. 59,92% Pt. Закал. 1200°

Атомные % Pt Увелич. 77

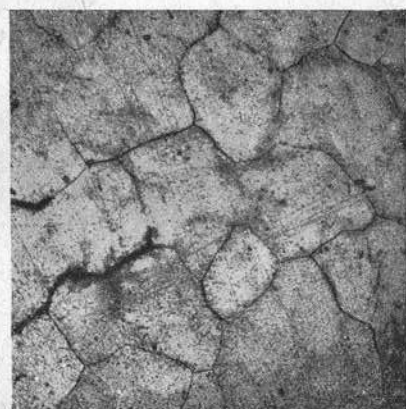




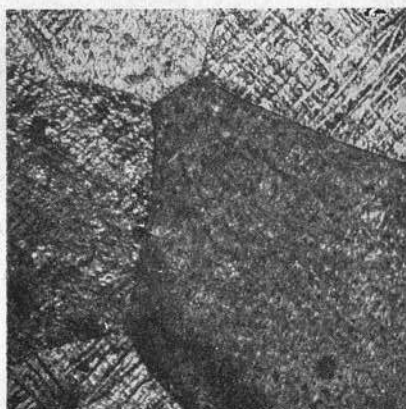
№13. 59,92% Pt. Закал. 1400°



№14. 60,59% Pt. Отож. 680°



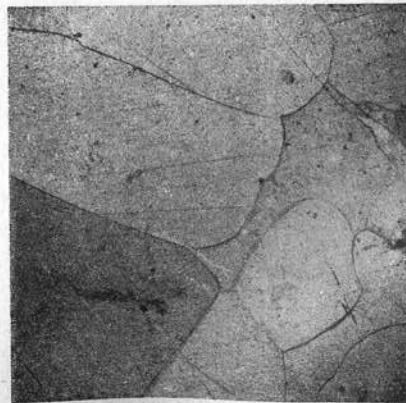
№15. 64,22% Pt Литой



№16. 88,22% Pt. Литой



№17. 88,22% Pt. Отож. 680°



№18. 88,22% Pt. Закал. 1500°

Атомные %% Pt Увелич. 77

