

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Д. КОНДРАШЕВ, И. П. ТВЕРДОВСКИЙ и Ж. Л. ВЕРТ

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ДИСПЕРСНЫХ ОСАДКОВ Ni—Pd, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 9 IV 1951)

Система Ni—Pd изучалась рентгенографически Хультгреном и Цапфе (1) на образцах, полученных сплавлением компонентов. При этом было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов с гранцентрированной кубической структурой. Обнаружены были также значительные положительные отклонения от закона Вегарда (см. рис. 1, а).

Нами исследовались сплавы Ni—Pd, полученные в дисперсном виде совместным электролитическим осаждением. Для них, кроме определения размеров ячейки, представляло интерес исследование реального кристаллического состояния, т. е. определение дисперсности (размера монокристалла) и искаженности решетки.

В основу всех трех определений был положен принцип съемки с эталоном. Последний обладает преимуществом, заключающимся в возможности оценки ряда экспериментальных факторов, трудно поддающихся учету. Кроме того, применение этого метода позволило ограничиться изготовлением одной рентгенограммы для каждого образца.

В качестве эталонного вещества использовался KCl (в части системы, богатой Ni) и Ni (в части системы, богатой Pd). Эталонные вещества измельчались и затем отжигались при 400° в токе водорода. Смесь эталонного вещества и исследуемого сплава, набитая в целлулоидный капилляр диаметром 0,7 мм, снималась с вращением на Си-излучении в стандартной порошковой камере ( $r = 28,7$  мм). Рентгенограммы фотометрировались на регистрирующем микрофотометре Цейсса.

Сплавы получались из комплексной нитритной ванны, содержащей PdCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, подкисленной небольшим количеством H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Плотность тока 70 ма/см<sup>2</sup>. Исследовался также образец Ni, полученный при плотности тока 1 а/см<sup>2</sup>.

Производился химический анализ всех образцов. Палладий осаждался диметилглиоксимом в кислой среде, никель — в фильтрате по Чугаеву. Точность анализа 0,5%.

Определение размеров элементарной ячейки сплавов производилось одновременно с калибровкой камеры по эталонному веществу. Точность определения была около 0,001 Å.

При определении дисперсности мы следовали известной (2,3) методике съемки со стандартом. В итоге получались 5 значений протяженности кристаллов, соответствующих 5 линиям рентгенограммы. Для характеристики дисперсности образцов использовалось среднее из этих 5 значений.

Применение эталонного вещества при определении степени искаженности решетки (напряжений III рода) позволяло учесть коэффициент поглощения образца и условия обработки рентгенограммы (4). После

нахождения относительных интенсивностей линий рентгенограммы сплава последние сравнивались с расчетными относительными интенсивностями линий образца того же состава.

Характеристикой искаженности решетки служила величина среднего смещения атома от положения равновесия.

Результаты определения размеров ячейки сплавов Ni—Pd изображены на рис. 1. Кривая *a* отвечает данным Хульгрена и Цапфе, кривая *б* построена по результатам наших измерений.

Представляет интерес наличие площадки, соответствующей почти неизменному значению размера ячейки чистого Pd и простирающейся до содержания 30—35% Ni. Попытка объяснения этого явления абсорбцией водорода не оправдалась, так как удаление водорода анодной поляризацией практически не сказывается на размерах ячейки.

Отжиг сплавов, соответствующих площадке на кривой *б* (400°, 12 час. в токе азота), не привел к изменению размера ячейки.

Причина этой аномалии размеров ячейки исследовавшихся сплавов заключается, очевидно, в способе получения образцов, допускающем существование каких-то отклонений от равновесного состояния.

В сплавах с составом 25—35% Ni (т. е. близким к спаду кривой) часто наблюдается распадение на две фазы, выражающееся в раздвоении линий рентгенограммы. Отжиг в этом случае ведет к исчезновению фазы с большими размерами ячейки и к превращению системы в однофазную.

Таблица 1

Индексы линий	Протяженность в Å
111	157
200	88
220	120
311	97
222	140
$\epsilon_{\text{ср}}$ . . .	120

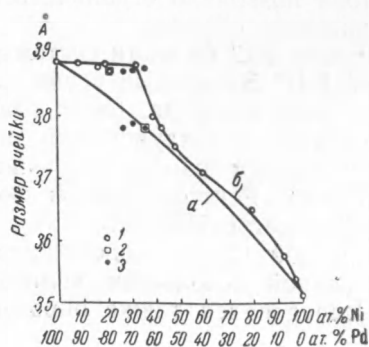


Рис. 1. *a* — данные Хульгрена и Цапфе, *б* — наши измерения. 1 — до отжига, 2 — после отжига, 3 — двухфазность

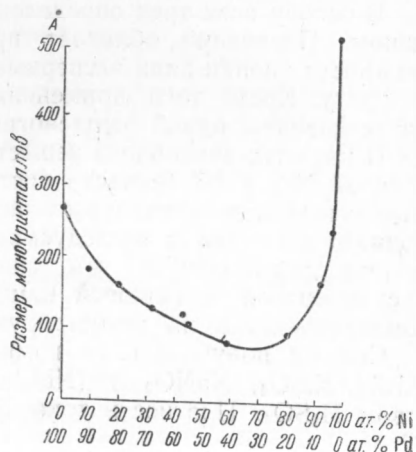


Рис. 2

Результаты определения средних размеров монокристаллов изображены на рис. 2. Кривая имеет минимум около 70% Ni. Минимальный размер кристаллов близок к 90 Å. Размер монокристаллов чистого Ni значительно превышает размер монокристаллов Pd, полученного в тех же условиях.

Из значений протяженности по разным направлениям можно вывести заключение о столбчатой форме кристаллов чистых компонентов и сплавов. Кристаллы вытянуты в направлении [111], перпендикулярно слоям плотнейшей упаковки. Это иллюстрируется цифрами табл. 1,

в которой приведены результаты измерения протяженности для образца с содержанием 20% Ni.

Определение среднего смещения атомов в сплавах (искаженность решетки) привело к результатам, изображенным на рис. 3. На кривой имеется пологий максимум искаженности, лежащий при 50—60% Ni. Можно констатировать быстрый рост смещения атомов при малых кон-

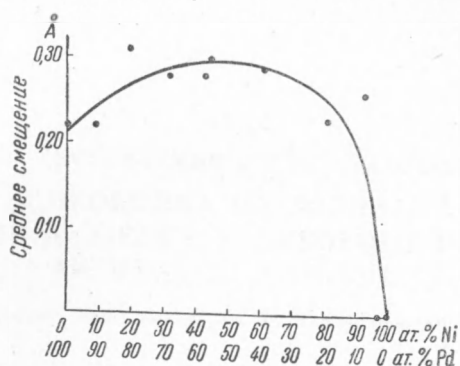


Рис. 3

центрациях второго компонента, а также отсутствие искаженности решетки чистого Ni, полученного при 70 ма/см<sup>2</sup>.

Образец Ni, полученный при плотности тока 1 а/см<sup>2</sup>, имел размер монокристаллов 310 Å; среднее смещение атомов в нем было равно 0,30 Å.

Государственный институт прикладной химии

Поступило  
31 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Hultgren and C. Zapffe, Trans. A. I. M. E., 133, 58 (1939).  
<sup>2</sup> F. Jones, Proc. Roy. Soc., 166, 16 (1938). <sup>3</sup> В. П. Котов, Зав. лаб., 10, 503 (1941). <sup>4</sup> Я. С. Уманский и С. С. Хидекель, ЖФХ, 15, 983 (1941).  
<sup>5</sup> R. Fricke, Zs. Elektrochem., 46, 491 (1940).