

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Д. КОНДРАШЕВ и И. П. ТВЕРДОВСКИЙ

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ
ОСАДКОВ Ag — Pd И Cu — Pd, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 VI 1954)

Настоящая работа посвящена исследованию реальной кристаллической структуры — величины ячейки, дисперсности и искаженности решетки бинарных твердых растворов Ag—Pd и Cu—Pd, полученных путем совместного электролитического осаждения. В предыдущем нашем сообщении ⁽¹⁾ приведены результаты изучения системы Ni — Pd.

Физико-химические свойства сплавов системы Ag — Pd, полученных термическим путем, так же как и рентгеноструктурные данные, свидетельствуют о наличии в этой системе непрерывного ряда твердых растворов ^(2, 3). Размеры ячеек сплавов ложатся на плавную кривую, проходящую несколько ниже прямой Вегарда.

К. М. Иванов и О. К. Кудра ⁽⁴⁾ исследовали Ag-чернь, полученную из раствора нитрата, и нашли, что размеры ячейки черни близки к размерам ячейки компактного серебра. Ими отмечается также самопроизвольный рост кристаллов черни, сопровождающийся изменением цвета осадка.

В системе Cu — Pd изучение физико-химических свойств ⁽⁵⁾ привело к установлению двух соединений, выделяющихся из твердого раствора при понижении температуры. Содержание Pd в этих соединениях соответствует 17 и 37 ат.%, и авторы на этом основании приписывают им состав PdCu₅ и Pd₃Cu₅. Рентгеновское исследование ⁽⁶⁾ обнаруживает существование двух упорядоченных фаз: фазы с гранцентрированной кубической структурой типа Cu₃Au в пределах 10—17 ат. %, Pd (переходящей далее в тетрагональную структуру) и фазы с объемноцентрированной структурой типа CuAu в пределах 35—47% Pd. Пределы существования этих фаз, как видно из приведенных данных, сильно сдвинуты в сторону повышенного содержания меди.

Изучение дисперсных электролитических осадков этой системы до настоящего времени не проводилось, но можно предположить, что условия их получения не будут способствовать образованию упорядоченных фаз, и, таким образом, в данном случае следует ожидать появления непрерывного ряда твердых растворов.

Дисперсные электролитические осадки, изучавшиеся в настоящей работе, получались из раствора Pd(NO₃)₂ и AgNO₃, несколько подкисленного HNO₃, при плотности тока на катоде 70 ма/см². Осадки Cu — Pd получались из раствора Pd(NO₃)₂ и CuSO₄, подкисленного H₂SO₄, при той же плотности тока. При анализе осадков Ag — Pd палладий осаждался диметилглиоксимом, серебро титровалось в фильтрате потенциометрически 0,002 *n* раствором KBr. В осадках Cu — Pd палладий осаждался также диметилглиоксимом, медь определялась в фильтрате при помощи оксихинолина ⁽⁷⁾.

В полученных осадках рентгенографически определялись: размеры ячейки, дисперсность (величина монокристаллов) и искаженность решетки, условно выражавшаяся величиной среднего смещения атома от поло-

жения равновесия. Методика эксперимента и расчетов была основана на использовании стандартного вещества и для системы Ag — Pd не отличалась от использованной ранее (1).

При изучении системы Cu — Pd в экспериментальную методику были внесены некоторые уточнения, заключающиеся в съемке в камере ВРС с диаметром кассеты 143,25 мм, а также в фотометрировании на микрофотометре МФ-1, что позволило получать непосредственно величины почернений, пропорциональных при небольших почернениях интенсивности.

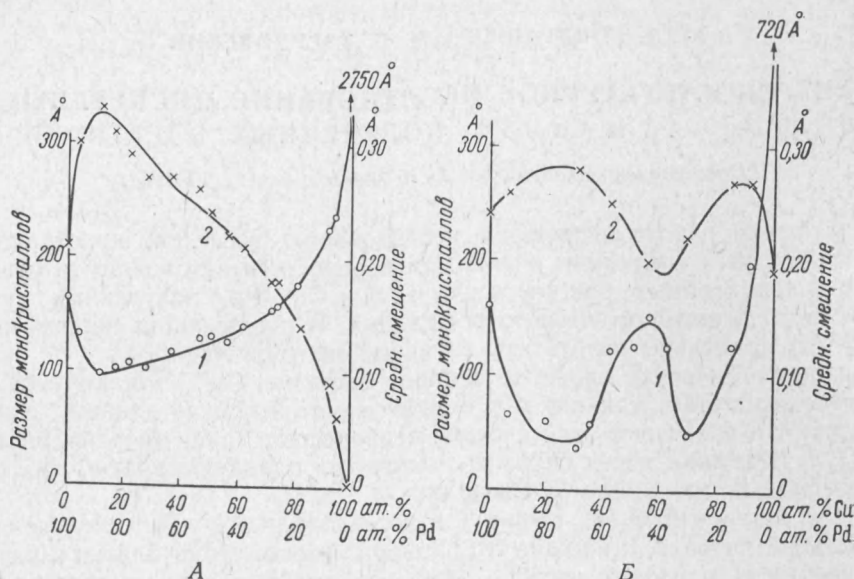


Рис. 1. Дисперсность (1) и искаженность решетки (2) в системах: Ag—Pd (А) и Cu—Pd (Б)

Эталонными веществами служили: в системе Ag — Pd медь; в системе Cu — Pd для части, богатой палладием, медь и для части, богатой медью — серебро. Съемка производилась на фильтрованном излучении меди.

Измерения размеров ячейки осадков Ag — Pd указывают на существование в этой системе непрерывного ряда твердых растворов с незначительными отрицательными отклонениями от прямой Вегарда. В системе Cu — Pd также обнаружен непрерывный ряд твердых растворов, но с положительными отклонениями от прямой Вегарда, более заметными в близкой к палладию части системы. Следует отметить отсутствие здесь резких аномалий хода кривых размеров ячейки, подобно наблюдавшимся в системе Ni — Pd (1).

Результаты определения средних размеров монокристаллов и искаженности решетки в системе Ag — Pd представлены на рис. 1. Кривая дисперсности имеет минимум при содержании серебра, близком к 12 ат. %, соответствующий размеру кристаллов около 100 Å. Величина кристаллов чистого палладия равна 164 Å, чистого серебра — 2750 Å. В последнем случае сказывается способность электролитической черни серебра к самоукрупнению (4).

Приведенные на рисунке размеры являются, как и ранее (1), средними значениями из 5 определений по различным линиям рентгенограммы. Рассмотрение протяженности по отдельным линиям указывает на преимущественный рост кристаллов в направлении [111], перпендикулярном слою плотнейшей упаковки.

Определение размеров вторичных частиц методом рассеяния под малыми углами, проведенное для двух образцов, дало следующие результаты. Для образца со средней величиной монокристаллов 102 Å было получено

два значения — 104 и 536 Å, а для образца с монокристаллами в 177 Å — 132 и 380 Å. Получение значений, сильно превышающих средний размер монокристаллов, указывает на вероятную агрегацию последних.

Среднее смещение атомов, характеризующее искаженность решетки, имеет максимальное значение также при содержании серебра около 12%. Совпадение экстремальных точек заслуживает внимания, так как указывает на возможную связь между искажениями решетки и ростом кристаллов. Искаженность решетки чистого серебра равна нулю, что обусловлено, по видимому, снятием искажений при самоукрупнении.

Результаты изменения средних размеров кристаллов и искаженности решетки в системе Cu — Pd представлены на рис. 1. На участке кривой дисперсности, соответствующем приблизительно 40% Pd, имеется максимум размеров кристаллов. Этому максимуму соответствует минимум искаженности решетки. Появление максимальных размеров и минимальной искаженности можно связать в данном случае с существованием в области 35—47% Pd соединения со структурой типа CuAu (с составом Pd_3Cu_5 , согласно ⁽⁵⁾). Форма монокристаллов и в этой системе характеризуется удлиненностью перпендикулярно слою плотнейшей упаковки.

Таким образом, общими для исследованных систем дисперсных электролитических осадков особенностями являются: образование непрерывного ряда твердых растворов, симбатность дисперсности и искаженности решетки и особая внешняя форма монокристаллов.

В работе принимали участие Е. С. Сергеев, Г. С. Маркевич, Ж. Л. Верт и Н. В. Коршунов. За предоставление возможности измерений размеров частиц сплавов Ag — Pd методом малых углов рассеяния выражаем благодарность Е. А. Порай-Кошицу.

Государственный институт
прикладной химии

Министерства химической промышленности СССР

Поступило
22 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Д. Кондрашев, И. П. Твердовский, Ж. Л. Верт, ДАН, 78, 729 (1951). ² F. Krüger, G. Gehm, Ann. Phys., 16, 190 (1933). ³ В. Г. Кузнецов, Изв. сектора платины АН СССР, 20, 5 (1947). ⁴ К. М. Иванов, О. К. Кудра, ЖФХ, 6, 469 (1935). ⁵ В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова, Изв. сектора платины АН СССР, 24, 26 (1949). ⁶ F. Jones, C. Sykes, J. Inst. Met. (London), 65, 419 (1939). ⁷ Р. Берг, Применение оксихинолина в аналитической химии, 1937.